

## Kinetik der Salpetersäure als Oxydans. II

Von

E. Abel\*

(Eingegangen am 14. Oktober 1957)

Es werden Mechanismus und Kinetik der Oxydation durch Salpetersäure erörtert, und zwar unter Vorlage nicht nur von Salpetrigsäure (wie in Publikation I), sondern auch von Stickoxyd.

In einer vorausgegangenen Mitteilung<sup>1</sup> wurden Mechanismus und Kinetik der Salpetersäure als Oxydans unter Umständen entwickelt, wie sie etwa bei Laboratoriumsoperationen vorzuliegen pflegen: Oxydation mittels etwas Salpetrigsäure enthaltender  $\text{HNO}_3$  unter Ausschluß weiterer Vorkehrungen. Wesentlich einfacher gestalten sich Mechanismus und Kinetik, wenn Oxydation unter hinreichender Vorlage von Stickoxyd durchgeführt wird, wobei die Konzentrationen der drei Partner  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NO}$  ( $p_{\text{NO}}$ ) so bemessen seien, daß die Reaktionsrichtung nicht nur die der Pfeilrichtung in (1) ist, sondern in (1) auch die Rechts-Links-Gegenreaktion praktisch vernachlässigt werden kann<sup>2, 3</sup>. Dann vermag sich das in Reaktion  $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  gebildete Stickstofftetroxyd laufend zu vollem Ausmaße mit  $\text{NO}$  zu  $\text{HNO}_2$  umzusetzen, und zwar gemäß unseren seinerzeitigen Befunden zur Kinetik der salpetrigen Säure<sup>4</sup>

\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

<sup>1</sup> Kinetik der Salpetersäure als Oxydans. I, Mh. Chem. 89, 74 (1958).

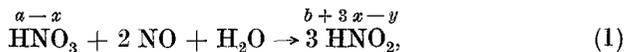
<sup>2</sup> Diese Voraussetzung sei im Bereiche vorliegender Erörterungen dauernd erfüllt.

<sup>3</sup> Soweit mir bekannt, ist die Kinetik auch unter diesen vereinfachenden Bedingungen experimentell bisher nicht verfolgt worden; bei unseren eigenen Untersuchungen zu diesem Gegenstand [E. Abel, H. Schmid und J. Weiß, Z. physik. Chem., Ser. A 147, 69 (1930)] wurde  $\text{HNO}_2$  mit  $\text{NO}$  und  $\text{HNO}_3$  ins Gleichgewicht gesetzt.

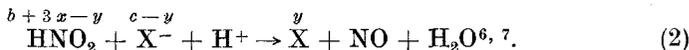
<sup>4</sup> Siehe I, Anm. 10.

unmeßbar schnell und unabhängig vom NO-Druck, wobei Gleichgewicht<sup>5</sup> erreicht und dauernd gewahrt sei.

Unter diesen Umständen verschmelzen die in I angeführten Reaktionen (1) und (3) zu einer einzigen Umsetzung:



begleitet lediglich von



Zur zeitlichen Verfolgung des Systems bedarf es ersichtlicherweise nur zweier Bestimmungsstücke, entsprechend dem Bestande nur zweier Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 [\text{NO}_3^-] [\text{NO}^+] = k_1 K_2 [\text{NO}_3^-] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] = \\ &= k_1 K_2 (a-x)(b+3x-y) h^8 \\ \frac{dy}{dt} &= [\text{X}^-] \left\{ [\text{HNO}_2] \left( (k_{2a} + k_{2b} K_2 [\text{H}^+] + k_{2c} K_3 [\text{HNO}_2] + \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{k_{2d}}{\Gamma p_{\text{NO}}} [\text{HNO}_2] \right) \right\}^9 = (c-y) \{ (b+3x-y)(\varrho_1 + \varrho_2(b+3x-y)) \}, \end{aligned}$$

wo

$$\varrho_1 = k_{2a} + k_{2b} K_2 h; \quad \varrho_2 = k_{2c} K_3 + \frac{k_{2d}}{\Gamma p_{\text{NO}}}.$$

Die wesentlichen Kennzeichen des Systems bleiben unberührt, wenn — behufs Vereinfachung der mathematischen Beziehungen — Konstanz der Konzentrationen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{X}^-$  trotz Oxydationsfortschrittes vorausgesetzt wird<sup>10</sup>. Dann ist

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \bar{k}_1 (b+3x-y); \quad \frac{dy}{dt} = (b+3x-y) (\bar{\varrho}_1 + \bar{\varrho}_2 (b+3x-y)), \\ \bar{k}_1 &= k_1 K_2 a h; \quad \bar{\varrho}_1 = c \varrho_1; \quad \bar{\varrho}_2 = c \varrho_2; \end{aligned}$$

<sup>5</sup>  $\Gamma = \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{NO}_2] p_{\text{NO}}}$ ; es sei vorausgesetzt, daß dieses Gleichgewicht durch Reaktion (2) praktisch nicht gestört werde.

<sup>6</sup>  $\text{H}^+$ -Ion sei, entsprechend der Annahme in I, in hinlänglichem Überschuß vorhanden;  $[\text{H}^+] = h$ .

<sup>7</sup> Es sei, gleichwie in I, vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht von (2) so weit rechts gelegen sei, daß Reduktion von X durch NO zu  $\text{X}^-$  nicht in Betracht zu ziehen ist.

<sup>8</sup> Die Bezeichnungen, auch jene bezüglich der Gleichgewichtskonstanten K, schließen sich an die in I gebrauchten an. — Der Einfluß der ionalen Konzentration sei nicht vermerkt.

<sup>9</sup> Der letzte Term bezieht sich auf die Parallelumsetzung  $\text{NO}_2 + \text{X}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{X}$ .

<sup>10</sup> Etwa im Wege jeweiliger, dem Umsatz entsprechender Auffüllungen.

und daher

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{k_1} (\bar{\varrho}_1 + \bar{\varrho}_2 (b + 3x - y)).$$

Hieraus folgt als Beziehung zwischen  $y$  und  $x$ :

$$y = \frac{p}{\varrho_2 c} (1 - e^{-\kappa x}) + 3x,$$

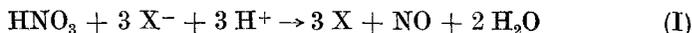
wo

$$p = c(\varrho_1 + \varrho_2 b) - 3\bar{k}_1; \quad \kappa = \frac{\varrho_2 c}{\bar{k}_1}.$$

Man erkennt, wie dies ja notwendig der Fall sein muß, daß vorgelegte Salpetrigsäurekonzentration ( $b$ ) während des Oxydationsprozesses dann unverändert erhalten bleibt, wenn

$$p = 0, \text{ also wenn } c(\varrho_1 + \varrho_2 b) = 3\bar{k}_1,$$

das heißt, wenn bei vorgegebener Systemzusammensetzung die Anfangskonzentration  $b$  von  $\text{HNO}_2$  so bemessen ist, daß von vornherein die Geschwindigkeit der Umsetzung (2) dreimal so groß ist wie die der Umsetzung (1). Unter Kompensation der Salpetrigsäure-Zu- und -Abnahmen erfolgt dann bruttogemäß stöchiometrische Oxydation durch  $\text{HNO}_3$ :



$$(\text{I}) = (1) + 3(2).$$

Abgesehen von diesem Sonderfall ist

$$(\text{HNO}_2)_t = b + 3x - y = b - \frac{p}{\varrho_2 c} (1 - e^{-\kappa x}),$$

und da, wie sich auf dem Wege der Integration von  $\frac{dx}{dt}$  leicht ergibt,

$$e^{-\kappa x} = \frac{q}{\varrho_2 b c (e^{qt} - 1) + q}; \quad q = 3\bar{k}_1 - \varrho_1 c,$$

so erhält man für die  $\text{HNO}_2$ -Konzentration zum Zeitpunkte  $t$ :

$$(\text{HNO}_2)_t = b - \frac{q e^{qt}}{\varrho_2 b c (e^{qt} - 1) + q}.$$

Ist  $q > 0$ , also  $\varrho_1 c < 3\bar{k}_1$ , so nähert sich  $(\text{HNO}_2)_t$  mit wachsender Reaktionszeit einem konstanten Wert<sup>11</sup>:

$$\lim (\text{HNO}_2)_t = \infty = \frac{q}{\varrho_2 c},$$

woselbst also

$$c(\varrho_1 + \varrho_2 (\text{HNO}_2)_{t=\infty}) (\text{HNO}_2)_{t=\infty} = 3\bar{k}_1 (\text{HNO}_2)_{t=\infty},$$

das System mithin unter zunehmender Kompensation der Salpetrigsäure-Zu- und -Abnahmen der Stöchiometrie von (I) zustrebt.

<sup>11</sup> Man beachte die Voraussetzungen der Konstanz von  $(\text{HNO}_3)$  und  $\text{X}^-$ .

Für ein Reduktans  $X^-$  indessen, mit dem Salpetrigsäure nur nach Reaktionsordnung 1 und nicht auch oder nur nach Reaktionsordnung 2 reagiert, so daß  $\varrho_2 = 0$ , wird unter der gleichen Voraussetzung eine solche Annäherung an die Stöchiometrie von (I) keineswegs erreicht; denn dann ist, wie man unmittelbar erkennt,

$$y = \frac{\varrho_1 c}{\bar{k}_1} x; \quad x = b \frac{\bar{k}_1}{q} (e^{qt} - 1); \quad y = b \frac{\varrho_1 c}{q} (e^{qt} - 1),$$

und

$$(\text{HNO}_2)_t = b e^{qt},$$

die Salpetrigsäurekonzentration wächst mit wachsender Reaktionszeit<sup>11</sup>.

Für  $q < 0$ , also wenn  $\varrho_1 c > 3 \bar{k}_1$ , wird die vorgelegte Salpetrigsäure unter allen Bedingungen schließlich praktisch zur Gänze verbraucht.