

Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion

I. Die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure in verdünntem System

Von

EMIL ABEL

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

J. PROISL

Mitbearbeitet von

J. SCHAFRANIK und R. SMRŽ

(Mit 7 Textfiguren)

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule
in Wien

(Eingegangen am 5. 4. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

Als offenbare Teilreaktion der Schwefelsäurebildung nach dem Bleikammervorgang wird die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure eingehend untersucht. An Hand des mit wechselnden Versuchsbedingungen wechselnden Aufteilungsverhältnisses der Reaktionsprodukte Stickoxyd und Stickoxydul wird versucht, einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Einige Folgerungen, die sich aus den Versuchsergebnissen für den Bleikammerprozeß ziehen zu lassen scheinen, werden diskutiert.

Vorbemerkung von E. ABEL.

Unter die heute schon gewaltige Zahl von Reaktionen, deren Ablauf in den Hauptzügen als sichergestellt gelten kann, darf eine der technisch wichtigsten, die Bleikammerreaktion, zur Zeit noch nicht gerechnet werden; denn das, was man als Bloßlegung des Reaktionsmechanismus zu bezeichnen pflegt, die Auseinanderwicklung des Bruttovorganges in die einzelnen Reaktionsfäden, kann für die Bildung von Schwefelsäure nach dem Bleikammervorgang:

$2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, mit Stickoxyden als Katalysator, bislang wohl nicht als erbracht angesehen werden. Freilich, der hohe Wert der ganz außerordentlich zahlreichen und umfassenden, vielfach

klassischen Arbeiten auf dem Gebiete des Kammerprozesses wird von diesem Eingeständnis nicht berührt; Untersuchungen und Diskussionen mutmaßlicher Reaktionswege, führend über Stoffe, deren Bildung im Reaktionssubstrat teils festgestellt, teils plausibel ist, vermögen unter allen Umständen Wesentliches zur Nachweisung der *tatsächlichen* Wege beizutragen, ihr Nachweis selbst aber, im strengen Sinne der chemischen Kinetik, ist noch nicht erfolgt.

In unserem Institute haben wir uns schon vor längerer Zeit¹ der Prüfung der Frage zugewendet², ob und auf welchem Wege nicht etwa doch ein detaillierterer und gesicherterer Einblick in den Mechanismus der Schwefelsäurebildung möglich wäre. Eine Reihe von Vorarbeiten ließ uns erkennen, daß eine solche Aussicht sich kaum verwirklichen ließe, bevor nicht eine Reihe unerläßlicher Vorfragen und Teilfragen der Erledigung zugeführt wäre. So durfte sich denn die geplante Untersuchung nicht auf jenes Substrat beschränken, das im Bleikammersystem tatsächlich vorliegt; es mußte vielmehr zunächst versucht werden, Reaktionen und Systeme einer Klärung zuzuführen, die *scheinbar* recht weit von den Reaktionen und Systemen des Kammerprozesses entfernt sind. Sich letzteren bei systematischer Variation der Versuchsbedingungen schrittweise zu nähern, ist Inhalt unseres — wie man erkennt, recht weit ausgreifenden — Arbeitsprogrammes.

Wie vielfältig im übrigen die Verbindungen nach Art und Zahl sind, die als Zwischenstoffe auf dem Wege der Schwefelsäurebildung nach dem Kammervorgang erörtert worden sind, mag nachfolgende Zusammenstellung illustrieren, die freilich auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt³.

¹ Vgl. E. ABEL, Z. Elektrochem. 39 (1933) 34.

² An Vorarbeiten waren die Herren Ing. H. FANTO, E. KLEIN, O. BÜZINKA und I. ESCHKENASY mit viel Hingebung und Erfolg beteiligt; den Genannten sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

³ In den Zitaten wurden jene Forscher zu nennen gesucht, die, soweit sich dies feststellen läßt (vgl. z.B. B. WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. II, 1930), erstmalig, bzw. in besonders klarer Weise die betreffende Zwischenverbindung im Zusammenhange mit dem Bleikammerprozeß diskutiert zu haben scheinen; weitere Namen, auch wenn deren Träger späterhin mit Aufklärung der Rolle und der Eigenschaften der betreffenden Verbindung eng verknüpft waren, werden nicht angeführt, da die Zusammenstellung lediglich die Vielheit der bisherigen Mutmaßungen aufzeigen soll. Verschiedene Auffassungen der Konstitution bei gleicher Bruttoformel sind nur in wichtigeren Fällen angemerkt. Klammerung bedeutet, daß die betreffende Verbindung mit dem Kammerprozeß doch wohl nur indirekt in Zusammenhang gebracht wurde.

Bruttoformel	Diskutierte Konstitution bzw. Bezeichnung
O^4	
NO^5	
NOH^6	
N_2O^7	
$NO_2^5, N_2O_4^5, 8$	$ \begin{array}{c} \text{N}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{N}=\text{O} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{N}=\text{O}=\text{O}^9, \text{N}=\text{O}=\text{O}=\text{O}=\text{O}=\text{N}^9, \\ \text{Isoverbindungen} \\ (?)^9, \text{ONO}=\text{ONO}^{10} \\ \text{Nitrosoperoxyd} \end{array} $
HNO_2^{11}	$N(OH)_3^{12}$
NO_3^9	
HNO_3^{13}	
$N_2O_3^{14}$	
N_2O_5	$ \begin{array}{c} \text{N}=\text{O}=\text{O}^9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{O}=\text{O} \end{array} $
$N_2O_7^9$	Isoverbindung

SO_3^{15}	
SO_4N^{16}	$SO_3.NO$ Nitrosisulfosäureanhydrid
$HSO_4N^{12, 28}$	$HO.SO_2.NO$ Nitrososulfosäure
$H_2SO_4N^{17}$	$H_2SO_3.NO$
SO_5N^{35}	$SO_4.NO$ Nitrosylsulfat
HSO_5N	$HO.SO_2.O.NO^{18}$ Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkristalle); Nitrosylsulfat ¹⁹
	$[HO.SO_3].[NO]^{19}$ Saures Nitrosazidiumsulfat
	$HO.SO_2.NO_2^9, 20$ Nitrosulfo(n)säure
	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \quad \text{N.OH}^{21} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \quad \text{(tautomere Form)} $
	Tautomeres Gemisch ²² von $HO.SO_2.ONO$ und $HO.SO_2.NO_2$

⁴ BRINER, KÜHNE 1912. ⁵ CLEMENT, DESORMES 1806. ⁶ Vgl. weiter unten. ⁷ PELOUZE 1860. ⁸ BERZELIUS 1835 (?); WINKLER 1867; LUNGE 1888. ⁹ RASCHIG 1905. ¹⁰ DIVERS 1911. ¹¹ WEBER 1866; WINKLER 1867; vgl. weiter unten. ¹² RASCHIG 1887. ¹³ PELIGOT 1844. ¹⁴ BERZELIUS 1835 (?); vgl. LUNGE 1885. ¹⁵ WENTZKI 1910. ¹⁶ TERRES, CONSTANTINESCU 1934. ¹⁷ HANTZSCH 1905; TERRES, LICHTI 1934. ¹⁸ CLEMENT, DESORMES 1806(?); DAVY 1812(?); WEBER 1866; insbesondere LUNGE 1885. ¹⁹ HANTZSCH, BERGER 1930. ²⁰ LUNGE, BERL 1906.

Bruttoformel	Diskutierte Konstitution bzw. Bezeichnung
H_2SO_5N	Violette Säure ²³
	$\left. \begin{array}{l} \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{O}^{12} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \text{Nitrosisulfo(n)säure;} \\ \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NOH}^{20} \text{ „Blaue Säure“}^{24} \end{array} \right\} \text{„Violette Säure“}^{25}$
	$H_2SO_4 \cdot NO^{26}$
	$H_2SO_4 \cdot xNO^{27}$ (lockere Verbindung)
	$[HSO_4]^+ [NOH]^{19}$ „Hydronitrosyliumsulfat“; vgl. auch ³¹
$H_3SO_5N^{12}$	Dihydroxylaminosulfosäure
$H_2SO_5N_2$	$H_2SO_3(NO)_2^{17}$
	$(HO \cdot N - N \cdot SO_2 \cdot OH)$ „Isonitramin“-Formel)
	$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}^{10} \text{ Nitroxyschwefligsäure} \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array}$
	$(HO \cdot N \cdot SO_2 \cdot OH)^{12}$
	$(HO \cdot N : N \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH)^{30, 16}$
	$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \cdot \text{N} \quad \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}^{10} \text{ Nitroxyschwefelsäure} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
$H_2SO_6N_2$	$HO \cdot N \cdot \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}^{10}$ Nitroxyschwefelsäure
$HSO_5N \cdot xNO^{31}$	NO-Verbindung des Nitrosylsulfats
$S_2O_7N^{33}$	$(SO_3)_2NO^{32}$
$H_2S_2O_7N^{28}$	$(HO \cdot SO_2)_2 NO$
$(H_3S_2O_7N)^{12}$	$(HO \cdot SO_2)_2 N \cdot OH$
$S_2O_9N_2$	$(SO_3)_2 \cdot N_2O_3^{34}$
	$[ON] [O_3S-O-SO_3] [NO]^{19}$ Nitrosylschwefelsäureanhydrid ³³
	$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \quad \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O}_2\text{S} \quad \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \quad \text{SO}_2^{21} \\ \diagdown \text{O} \diagup \quad \diagdown \text{O} \diagup \end{array}$
	$(S_2O_7) (NO)_2^{33}$ Nitrosylpyrosulfat
$(H_3S_2O_9N)^{12}$	$(HO \cdot SO_2)_3 N$ Nitrilosulfosäure
$(xN_2O_5 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O)^{36}$	

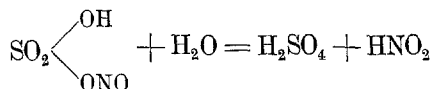
²¹ ELLIOT, KLEIST, WILKINS, WEBB 1926. ²² BIEHRINGER, BORSUM 1916.

²³ Ohne bestimmte Angabe der Natur der Säure: DOEBEREINER 1813; WEBER 1866. ²⁴ LUNGE 1885. Der Name sei nur zugeordnet Lösungen von N_2O_5 : BERL, WINNACKER 1933 (vgl. NORDENGREEN 1925). ²⁵ BERL, SAENGER 1932.

²⁶ Vgl. BERL, WINNACKER 1933. ²⁷ MANCHOT 1912. ²⁸ TRAUTZ 1904. ²⁹ HANTZSCH 1894. ³⁰ DIVERS, HAGA 1885; (vgl. WEITZ, ACHTERBERG 1933). ³¹ MANCHOT, SCHMID 1933. ³² MANCHOT, KÖNIG, REIMLINGER, GALL 1927. ³³ BRINER, LUNGE, VAN DER WIJK 1929. ³⁴ MANCHOT, SCHMID 1929. ³⁵ PASCAL 1925. ³⁶ RHODES, HODGE 1929.

I. Einleitung.

Die Untersuchung der Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure erschien uns als notwendiger erster Schritt in der angegebenen Richtung. Denn daß es die Reaktion zwischen *salpetriger* Säure (HNO_2) und schwefliger Säure (SO_2)³⁷ ist, die in die Reaktionsfolge eingeht, die von SO_2 mit Stickoxyden als Katalysator zu Schwefelsäure führt, dafür bietet, scheint uns, der Kammerprozeß einen sehr deutlichen Hinweis; denn dieser geht gerade in jenem Bereiche vor sich, der *zwischen* den Bereichen *unzulänglicher* Salpetrigsäureexistenz gelegen ist. Es wird im folgenden die Frage diskutiert werden, ob nicht die Fähigkeit des Systems, Salpetrigsäure zu *speichern* bzw. zu puffern, für die *Katalysatorwirkung* der Stickoxyde überhaupt entscheidend sei. Diese Speicherung erfolgt in der Kammer bekanntlich in der Form von Nitrosylschwefelsäure, dessen *Hydrolyseprodukt*



salpetrige Säure ist, und hiemit erscheint im wesentlichen die Zone abgegrenzt, innerhalb der der Kammerprozeß tatsächlich vor sich geht. Diese Zone bestimmt sich durch eine Lage der Systemparameter, die diese Hydrolyse weder allzu unzureichend noch allzu weitgehend erfolgen läßt³⁸. Der erstere Fall bedarf hinsichtlich seines — unwillkommenen — Effektes kaum einer Diskussion; auf die Thermodynamik des Vorganges — der Zeitfaktor dürfte kaum eine Rolle spielen — kommen wir bei anderer Gelegenheit zurück. Der entgegengesetzte Fall *zu weit gehender* Hydrolyse gefährdet die salpetrige Säure in Hinblick auf ihre bekannte Zersetzlichkeit, deren Geschwindigkeit mit der vierten Potenz ihrer Konzentration³⁹ und außerdem ganz außerordentlich mit der Temperatur⁴⁰ ansteigt; er vermag weiterhin, wie wir im Fol-

³⁷ Die Bezeichnung SO_2 für schweflige Säure und SO_3 für Schwefelsäure wird im Folgenden lediglich als Ausdrucksform für diese Systemkomponenten, nicht aber als Zuordnung zu einer bestimmten „Molekülform“ gebraucht. — Rund geklammerte Symbole bedeuten die analytische Konzentration in Mol/Liter.

³⁸ Vgl. OESTERR. DYNAMIT NOBEL A. G. und E. ABEL, Österr. Patentanm. A 2692 vom 19. April 1932.

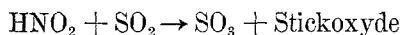
³⁹ E. ABEL, H. SCHMID und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **132** (1928) 55; **134** (1928) 279; **136** (1928) 135, 419, 430. — Die Details der Ergebnisse dieser Arbeiten bedürfen bei Übertragung vom praktisch rein wässrigen auf reichlich schwefelsaures System selbstverständlich der Berücksichtigung des geänderten Mediums, die Hauptzüge sind jedoch zweifellos da und dort die gleichen.

⁴⁰ E. ABEL, H. SCHMID und E. RÖMER, Z. physik. Chem. **148** (1930) 337.

genden sehen werden, Verhältnisse zu schaffen, die der „Erhaltung“ des Katalysators abträglich sind. In dieser Einengung des technisch produktiven Gebietes zwischen und durch Zonen, in denen die salpetrige Säure *noch nicht* und *nicht mehr* ihre optimale Wirksamkeit entfalten kann, wird man ein erhebliches Gewicht für die Rolle der salpetrigen Säure im Kammerprozeß zu erblicken haben ^{41a}. So ist denn auf diese Rolle der salpetrigen Säure als eigentlichen Katalysators des Kammerprozesses schon in einem frühen Stadium der Untersuchungen am Kammersystem hingewiesen worden ^{41b}.

Im übrigen sei, wie der eine von uns schon an anderer Stelle ⁴² bemerkte, hier wiederholt, daß, soweit HNO_2 und Nitrosylschwefelsäure im relativ „unendlich“ schnell sich einstellenden Hydrolysegleichgewicht stehen, zwischen den Mechanismen Nitrosylschwefelsäure + SO_2 und $\text{HNO}_2 + \text{SO}_2$ — bei konstanter aktiver Masse an H_2O — aus bekannten Gründen nicht zu unterscheiden ist.

Die vorliegende erste Mitteilung der in Angriff genommenen Untersuchungsreihe hat mithin die Umsetzung



in verdünnt schwefelsaurem System zum Gegenstande.

Daß

II. die Geschwindigkeit dieser Umsetzung

in schwefelsaurer Lösung bei weitem zu groß ist, um in üblicher kinetischer Weise einen Einblick in dieselbe gewinnen zu können, war von vornherein wahrscheinlich und bestätigten in erheblichem Bereiche ab-

^{41a} Erhöhung des Druckes (primär von NO , sekundär im Hinblick auf dessen starke Übersättigungsfähigkeit auch von Fremdgas) begünstigt die Stabilität von HNO_2 (E. ABEL, H. SCHMID und Mitarbeiter, l. c.), unter Druck steigt die Ausbeute an Schwefelsäure; vgl. E. ABEL, D. R. P. 546746 vom 7. November 1928 (übertragen an I. G. Farbenindustrie A.-G.); Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934) 111; E. BERL [mit F. W. ALTHOFF, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933) 225; ferner chem. metallurg. Engng. **41** (1934) 571; vgl. auch Z. angew. Ch. **45** (1932) 656], der diesen Sachverhalt allerdings nicht im Sinne des oben erörterten Zusammenhanges diskutiert.

^{41b} Vgl. die Übersicht S. 8, Anm. 11. Aus neuerer Zeit: OESTERR. DYNAMIT NOBEL A. G. und E. ABEL, l. c.; W. J. MÜLLER, Z. angew. Ch. **45** (1932) 782; E. ABEL, Z. Elektrochem. **39** (1933) 34; W. J. MÜLLER, Z. Elektrochem. **39** (1933) 309; Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934) 307; vgl. auch Z. angew. Ch. **44** (1931) 821. In diesen Arbeiten auch weitere Literatur (L. SZEGÖ und M. LOMBARDI, L. SZEGÖ, H. PETERSEN). — Der ablehnende Standpunkt von E. BERL [mit F. W. ALTHOFF; Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933) 225] sei bei der Bedeutung dieses Fachmannes besonders vermerkt.

geänderte Handversuche. Zu einer vergleichswisen Größenordnung dieser Geschwindigkeit gelangt man auf Grund des Sachverhaltes, daß sich eine gemeinsame Lösung von Sulfit und Nitrit unter Konzentrationsverhältnissen, die nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit (siehe weiter unten) nach vollzogener Ansäuerung weitgehend Stickoxydul⁴³ liefern würden, mit saurer Permanganatlösung als Summe der beiden Einzelkomponenten titrieren läßt, was offenbar nicht möglich wäre, wenn die Geschwindigkeit der Oxydation von schwefliger durch salpetrige Säure schneller wäre als die der Oxydation von schwefliger Säure durch KMnO_4 ⁴⁴ oder auch nur mit letzterer vergleichbar wäre; es reagiert also schweflige Säure erheblich langsamer mit salpetriger Säure als mit KMnO_4 .

Dieser Befund, daß die Geschwindigkeit unserer Reaktion gewissermaßen „nicht unendlich schnell“ ist, war für unsere Untersuchung insofern von Bedeutung, als er der praktisch störungsfreien Auslösbarkeit der Reaktion bei aller Schnelligkeit ihres Ablaufes einen gewissen Spielraum gewährte. Die Gesamtdauer dieser Auslösung — sie erfolgte, wie weiter unten beschrieben wird, durch möglichst schnelle und durchgreifende Ansäuerung des Sulfit-Nitrit-Gemisches — schätzen wir bei unserer Anordnung auf Bruchteile einer Sekunde — 0.1" dürfte wohl schon zu hoch gegriffen sein. Ob in diese der Homogenisierung des Systems zugeordnete Zeitspanne ein merklicher Anteil der Re-

Tabelle 1.

$(\text{HNO}_2)=0.040$; $(\text{SO}_2)=0.005$; $(\text{H}^+)=0.88$.

Vers. Nr.	Volumen (cm ³)			N ₂ O Millimole
	Gesamt	Komponenten		
		NaNO ₂ +Na ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄	
25	500	250	250	0.702
64		450	50	0.713
65		100	400	0.722

aktion fällt, konnte mittels Änderungen in der Art der Reaktionsauslösung entschieden werden; Tabelle 1 zeigt keine irgendwie systematischen, die sonstigen Schwankungen übersteigenden Abweichungen bei Änderung des Mischungsverhältnisses, obwohl dasselbe zur Erhöhung

⁴² E. ABEL, Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934) 111.

⁴³ Im Falle von *Stickoxyd* als Reaktionsprodukt wäre die gezogene Schlußfolgerung aus naheliegenden Gründen nicht schlüssig.

⁴⁴ Von den beiden Oxydationen des Sulfits und des Nitrits durch Permanganat ist erstere die schnellere.

der Sicherstellung bei weitem eingreifender variiert worden war, als dies bei normalem Versuchsgang (siehe weiter unten) der Fall sein konnte.

Freilich, gewisse Grenzen sind, wie sich im Zuge unserer Versuche herausstellte, solcher Variation gezogen, soll sie sich nicht dennoch auszuwirken vermögen. Läßt man durch besondere Kunstgriffe die Mischung der Komponenten *ganz besonders langsam* sich vollziehen, so geht die Übereinstimmung verloren, u. zw. liegt die Änderung der Versuchsergebnisse in der erwarteten Richtung, nämlich in der Richtung einer in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit nun *allzu verlangsamten* Mischungsgeschwindigkeit. Hievon überzeugten wir uns, indem wir in einer besonderen Versuchsanordnung (selbstverständlich unter Einhaltung aller weiter unten beschriebenen Vorsichtsmaßregeln) die eine Lösungskomponente ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaNO}_2$ geeigneter Konzentration) mittels einer Kapillare in äußerst langsamem Tempo in die zweite, reaktionsauslösende Komponente (H_2SO_4) eintropfen ließen, wobei kräftige Schüttelung der letzteren für Vermischung jedes einfallenden Tropfens mit dem großen Flüssigkeitsvolumen sorgte. Gegenüber dem Befunde unter „normaler“ — schneller — Mischung *verringert* sich unter diesen Verhältnissen (Tabelle 2) die N_2O -Ausbeute zu einem Betrage, der, wie die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse zeigen, *zwischen* den beiden Extremen, Reaktionsablauf im noch unverteilter, unverdünnten⁴⁵ Tropfen und Reaktionsablauf nach vollkommener Tropfenverteilung, also bei äußerster Verdünnung, gelegen ist; dies bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Versuchen wohl kleiner ist als die Zerteilungsgeschwindigkeit des Einzeltropfens, aber größer als die durch das Mißverhältnis der beiden Mischungspartner bedingte allzu langsame Mischgeschwindigkeit.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	(HNO_2)	(SO_2)	N_2O Millimole/Liter	
			normale (schnelle) Mischung	extrem langsame Mischung
24, 69	0·040	0·002	0·268	0·074
27, 70	0·040	0·020	8·6	6·4

Dem Gesagten zufolge halten wir uns daher zu der Schlußfolgerung berechtigt, daß unter unseren normalen Versuchsbedingungen die Phase der Reaktionsauslösung das Umsetzungsverhältnis nicht wesentlich zu verwischen vermag, bzw. daß die Mischung der Kompo-

⁴⁵ Abgesehen von der Verdünnung durch Hinzutritt der H^+ -Ionen, die jedoch bei deren großem Überschuß nur unbedeutend ist.

nenten schnell genug vor sich geht, um das Umsetzungsergebnis im Wesen auf die homogene Mischung der Komponenten beziehen zu können. Daß freilich infolge dieser wenig günstigen Geschwindigkeitslage die Gefahr und die Möglichkeit von Verzerrungen nie ganz auszuschließen ist, muß anerkannt werden.

Treffen unsere Schätzungen zu, so würde der Ablauf der Reaktion zwischen schwefliger und salpetriger Säure (in Konzentrationen von je etwa einigen wenigen Millimolen/l.) innerhalb 1" — wohl auch innerhalb 0.1" — vollzogen sein. Diese Schnelligkeit des Reaktionsablaufes bedingt des weiteren, daß innerhalb der Reaktionsdauer der Zerfall der salpetrigen Säure kein irgendwie beachtliches Ausmaß erreichen kann⁴⁶.

Wir glauben, den geschilderten Sachverhalt größenordnungsgemäß auch auf den Kammerprozeß übertragen zu dürfen, und da die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure sicherlich gleichfalls ein schneller Vorgang ist, so gilt gleiches wohl auch — bei Ausschluß von Verarmungen — für die homogene Schwefelsäurebildung im Bleikammerverfahren.

Unter diesen Verhältnissen war ein Einblick in den Reaktionsmechanismus auf dem Wege der zeitlichen Verfolgung selbstverständlich nicht zu erreichen. Wohl aber sollte versucht werden, ob solcher Einblick aus dem *Ausmaß* der

III. Bruttoreaktionen

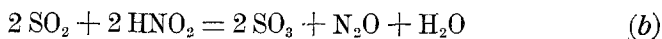
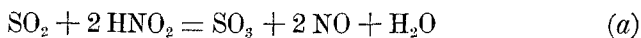
zu gewinnen wäre, die zwischen SO_2 und HNO_2 abzulaufen vermögen. Die Reaktionsprodukte, zu denen die Umsetzung zwischen diesen Partnern führt, finden sich in der Literatur wenig einheitlich angegeben. Dem einzigen Oxydationsprodukt der schwefligen Säure — SO_3 — steht eine ganze Reihe von Reduktionsprodukten der salpetrigen Säure gegenüber, Ammoniak, Hydroxylamin, Stickstoff, Stickoxydul, Stick-

⁴⁶ Aus der seinerzeit ermittelten Kinetik des HNO_2 -Zerfalles (siehe S. 10, Anm. 39) ergibt sich unter der Voraussetzung, daß das entwickelte Stickoxyd in Lösung verbleibt (und ohne Rücksicht auf den Elektrolyteinfluß), die Zeitdauer t_γ (in Minuten), innerhalb welcher salpetrige Säure der Konzentration c zu 100% zerfällt, bei 25° zu

$$t_\gamma = \frac{7 \cdot 4 \cdot 10^2}{c} \left(\frac{\gamma}{1+\gamma} \right)^3;$$

die genannte Voraussetzung ist bei kurzer Zeitdauer, insbesondere im Hinblick auf die bekanntlich außerordentlich große Übersättigungsfähigkeit von NO , gewiß erfüllt. Dies bedeutet, daß in dem von uns verwendeten Konzentrationsbereich ($c = 1.0$ bis 0.001) das diesem Zerfall unterliegende Ausmaß an salpetriger Säure kaum 1% beträgt.

oxyd. Nachdem wir uns von der Abwesenheit von Hydroxylamin⁴⁷ in unserem System überzeugt haben, richteten wir unser Augenmerk auf die drei letztgenannten Produkte, von denen nur Stickstoff strittig sein konnte. Der Sicherheit in diesem Punkte in Anbetracht der möglichen Herkunft etwa gefundenen Stickstoffes aus der Atmosphäre galt ein Großteil unserer experimentellen Bestrebungen, die, wie weiter unten noch ausgeführt wird, ihren Niederschlag in der — komplizierten — Versuchsanordnung und in dem nicht ganz einfachen Versuchsgang gefunden haben. Hier sei bloß vorweggenommen, daß im Rahmen unserer Versuche N₂ als Reaktionsprodukt praktisch *nicht* in Betracht zu ziehen ist, wenn auch in gewissen Fällen eine spurenweise Mitentbindung von N₂ nicht völlig auszuschließen sein mag und auch nach dem weiter unten diskutierten Mechanismus nicht ganz unwahrscheinlich ist. Praktisch aber gabelt sich die Reaktion unter unseren Versuchsbedingungen lediglich nach den zwei Richtungen:



so daß Stickoxyd und Stickoxydul Reaktionsprodukte sind. Ein Einblick in das *Verhältnis ihrer Ausbeuten*, nach dem Vorgesagten natürlich nur zuordnungsbar dem Reaktionsende ($t = \infty$), erscheint als einziges Mittel, dem *Mechanismus der Umsetzung* zwischen schwefliger und salpetriger Säure näherzukommen.

Sind a und c die Anfangskonzentrationen (Mol/L) an schwefliger und salpetriger Säure und sind zur Zeit t y und z die entstandenen Mole (pro Liter Reaktionslösung) NO und N₂O, α und β bzw. α' und β' die Ausbeuten an NO und N₂O, bezogen auf die zu Reaktionsende verbrauchten Mole SO₂⁴⁸ bzw. HNO₂, so ist

$$\alpha = \frac{\frac{y}{2}}{\frac{y_{\infty}}{2} + 2 z_{\infty}}, \beta = \frac{2 z}{\frac{y_{\infty}}{2} + 2 z_{\infty}}, \text{ bzw. } \alpha' = \frac{y}{y_{\infty} + 2 z_{\infty}}, \beta' = \frac{2 z}{y_{\infty} + 2 z_{\infty}}$$

$$\frac{d\alpha}{d\beta} = \frac{1}{4} \left(\frac{dy/dt}{dz/dt} \right), \text{ bzw. } \frac{d\alpha'}{d\beta'} = \frac{1}{2} \left(\frac{dy/dt}{dz/dt} \right),$$

⁴⁷ Während sich Hydroxylamin im Verlaufe seiner Umsetzung mit salpetriger Säure mittels der sehr empfindlichen HgCl₂-Reaktion (TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, S. 65) noch nachweisen läßt, versagt dieser Nachweis unter genau gleichen Verhältnissen bei Umsetzung zwischen salpetriger und schwefliger Säure; somit dürfte Hydroxylamin bei dieser Umsetzung auch nicht zwischenzeitlich entstehen.

⁴⁸ Unsere Versuche beziehen sich im allgemeinen auf unterschüssiges SO₂.

und das Problem besteht darin, einen Mechanismus ausfindig zu machen, der zu einem solchen Zusammenhang zwischen den Ausbeuten führt, daß für $t = \infty$ (Summe der Ausbeuten = 1) die experimentell gefundene Ausbeute α_∞ (α'_∞) resultiert. Daß die Lösung eines solchen Problems⁴⁹ im allgemeinen schwierig ist und der Deutung mancherlei Spielraum gewährt, liegt auf der Hand. Kommt es, wie in der überwiegenden Zahl der von uns untersuchten Fälle, zum Aufbrauch⁵⁰ von SO_2 , so ist $\frac{y_\infty}{2} + 2z_\infty = a$.

IV. Versuchsanordnung und Versuchsgang.

Die Versuchsanordnung war so zu gestalten, daß sie möglichst schnelle und gleichmäßig durchgreifende Auslösung der Reaktion, Sauerstoff- und Stickstofffreiheit der gesamten Apparatur, ferner quantitative und ausschließliche Erfassung der Reaktionsprodukte gewährleistete. Die Auslösung erfolgte durch Ansäuerung einer geeigneten Natriumsulfit-Natriumnitrit-Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure, wobei für schleunigste Durchmischung der beiden Lösungskomponenten Sorge zu tragen war. Der Ausschluß von Luft bedingt Schaffung und Bestand von Vakuum bei weitestgehender Entgasung aller Lösungen, deren normaler Sauerstoff- und Stickstoffgehalt dort, wo nur geringfügige Ausbeuten zu erwarten standen, ausgereicht hätte, unsere Ergebnisse wesentlich zu verfälschen. Die Erfassung der Reaktionsprodukte hat auf die Löslichkeit der entstehenden Gase und auf deren Isolierung Rücksicht zu nehmen, in letzterer Hinsicht insbesondere in Beachtung des Umstandes, daß eines der Reaktionsprodukte (NO) der zu untersuchenden Reaktion störenderweise auch von einer der Reaktionskomponenten, der salpetrigen Säure, bei ihrem unvermeidlichen Selbstzerfall geliefert wird.

Diesen verschiedentlichen Bedingungen entspricht nachstehende Versuchsanordnung (Fig. 1), die sich unter vielerlei anderweitigen Ausführungsformen schließlich als die geeignetste erwiesen hat. Sie besteht im wesentlichen aus vier Apparategruppen, dem Reaktions-

⁴⁹ Vgl. E. ABEL und R. SIEBENSCHIN, Z. physik. Chem. **130** (1927) 631.

⁵⁰ Aufbrauch von SO_2 liegt vor, wenn $z_\infty > a - \frac{c}{2}$, insbesondere also, wenn $a \leq \frac{c}{2}$, wobei der Überschuß von HNO_2 $2(z_\infty - a + \frac{c}{2})$ ist; im entgegengesetzten Falle ($z_\infty < a - \frac{c}{2}$) kommt es zum Aufbrauch von HNO_2 bei restlichem SO_2 im Betrage von $a - \frac{c}{2} - z_\infty$; im Grenzfalle ($z_\infty = a - \frac{c}{2}$) herrscht „Aequivalenz“. Das Umsetzungsverhältnis zwischen HNO_2 und SO_2 ist $1 + \alpha_\infty$ bzw. $\frac{2}{1 + \beta'_\infty}$.

gefäß, der Entgasungsanlage, dem Aggregat zum Aufsammeln der Gase und dem zu ihrer Analyse. Die gesamte Apparatur mußte aus Gründen der Dichtigkeit und zur Vermeidung jeglichen Angriffes durch die verschiedenen (heißen, alkalischen bzw. stark sauren) Lösungen von Schliffen und Hähnen freigehalten werden; Schliffe wurden durch Schmelzstellen, Hähne durch Abschmelzkapillaren bzw. durch Zerschneidventile ersetzt; letztere wurden durch in Glasstäbe einge-

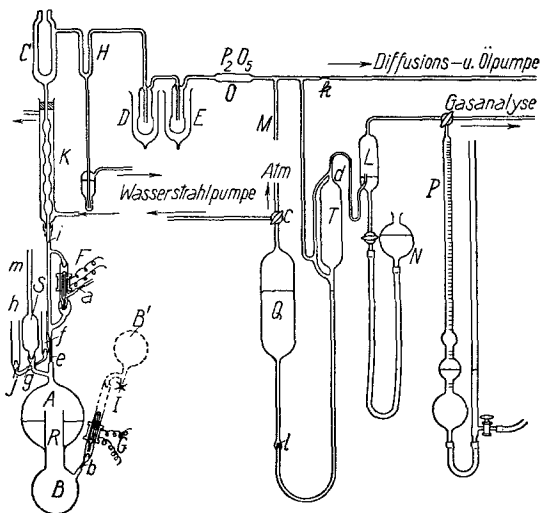


Fig. 1. $\frac{1}{35}$ der natürlichen Größe.

schmolzene Eisenkerne magnetisch geöffnet. — Sämtliche Reagenzien waren Merckscher bzw. de Haënscher Herkunft („pro analysi“).

Das Reaktionsgefäß *R* hat die Form einer Doppelkugel (Volumen $2 + 0.5\text{ l}$) mit weitem, bis in die Mitte der oberen Kugel (*A*) ragendem Verbindungsrohr. Die letztere wurde mit Nitritlösung bekannten Gehaltes beschickt; die untere Kugel (*B*) ist für die Aufnahme der Schwefelsäure bestimmt, deren Einfüllung über das Ventil *b* durch das Ansatzrohr *G* erfolgt (siehe weiter unten). Natriumsulfit wurde wegen seiner bekannten leichten Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff der Nitritlösung nicht unmittelbar zugefügt, sondern zunächst in fester Form in das an seinen beiden Enden mit Zerschneidventilen versehene Füllrohr *F* eingewogen, das nach erfolgter Evakuierung⁵¹ bei *a* abgeschmolzen wird.

Die Entgasungsanlage besteht aus dem Kühler *K* (Wasserkühlung), den Ausfriergefäßen *C*, *D*, *E*, beschickt mit Kohlensäure-Alkohol-Mischung, dem P_2O_5 -Rohr *O*, dem MacLeod *M* und den Vakuumpumpen (mehrstufige Hg-Dampfstrahl- und Diffusionspumpe mit Ölpumpe). Nach erfolgter Evakuierung von *R* (0.1 mm Hg) wurde die Verbindung von *C* mit dem Pumpenaggregat durch das Quecksilberventil *H* (barometrische Säule) unterbrochen und die Entgasung der Nitritlösung durch Erhitzen im Wasserbade ($70\text{--}80^\circ$)⁵² beendet,

⁵¹ Es waren besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen, um eine Verstaubung des Sulfitpulvers während der Evakuierung zu verhindern. Von der Wirkungslosigkeit der Absaugung hinsichtlich des SO_2 -Gehaltes haben wir uns überzeugt.

⁵² Eine irgend meßbare Zersetzung von Nitrit tritt bei dieser niedrigen Temperatur während der Entgasungsdauer nicht ein.

ein Prozeß, der, sollen auch die letzten Gasreste beseitigt werden, recht zeitraubend war und der unter Abführung der Restgase durch zeitweises kurzes Öffnen von *H* so lange fortgesetzt wurde, bis keine Druckzunahme im MacLeod festgestellt werden konnte. Das abgesaugte Lösungswasser kondensiert sich in der Hauptsache bei *C*, wird dank der aus der Figur ersichtlichen Anordnung durch den Wasserdampf aufgetaut und fließt nach *R* zurück, so daß eine irgend wesentliche Konzentrationsänderung in *A* vermieden wird; gleichzeitig spült das Kondensat nach (magnetischem) Durchschlagen der beiden Ventile in *F* das dort befindliche Sulfit verlustlos und unter Vermeidung jeder Oxydation (Vakuum) in die Nitritlösung.

Die Schwefelsäurelösung konnte wegen der Gefahr des Überspritzens nicht in *B* entgast werden, sondern ihre Entgasung mußte — nach gleicher Methode — in einem separaten Kolben (*B'*) erfolgen; ihre Überleitung nach *B* geschah mittels der Ansatzrohre *G* und *I* (Fig. 1, gestrichelt) wohl auf etwas umständlichem⁵³, aber vakuumdichtem Wege. Nach Einfüllung wurde die Kapillare unterhalb *b* abgeschmolzen.

Der Apparat zum *Aufsammeln der Gase* besteht aus der TOEPLER-Pumpe *T*, dem Sammelgefäß *L* mit dem Niveaugefäß *N* und der Meßbürette *P* (Fassung 300 cm³). Die Dauer der Operation (einige Stunden) veranlaßt uns, an Stelle des ermüdenden Hebens und Senkens des Niveaugefäßes *Q* die Pumpenhübe durch das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe besorgen zu lassen, wobei lediglich die Betätigung des Dreiweghahnes *c* von Hand aus erfolgte⁵⁴; ein Zurückströmen des in *L* sich allmählich ansammelnden Gases wird durch die Quecksilbersäule *d* verhindert.

Das *Analysenaggregat* bestand in üblicher Weise (DREHSCHMIDT) aus zwei Meßbüretten mit zwischengeschalteter Kapillare aus Quarz, beschickt mit einem Bündel Platinfäden und beiderseits versehen mit gut dichtenden Schliffanschlüssen.

Nach vollzogener Entgasung wird bei *e* abgeschmolzen und durch schnelles Umkippen des Reaktionsgefäßes *R* die Mischung und hiemit die Reaktionsauslösung in Bruchteilen einer Sekunde (vgl. S. 12) vollzogen.

Von den Reaktionsprodukten entstammt, wie bereits erwähnt (S. 16), ein Teil des Stickoxyds dem Zerfall der salpetrigen Säure; dieser Umstand bemüßigt, auf die direkte Bestimmung von NO zu verzichten und diesen Bestandteil nur indirekt aus der Stöchiometrie zu ermitteln, ein Vorgang, der gewiß nicht begrüßenswert ist, aber wohl unvermeidlich erscheint. Das gesamte Stickoxyd, und auch —

⁵³ Die glastechnischen Schwierigkeiten waren bei dieser und bei manch anderer Maßnahme ganz erhebliche; es gelang erst nach vielfacher Übung dem einen von uns (J. P.); sie zu überwinden.

⁵⁴ Auch diese manuelle Betätigung wurde zeitweise durch eine automatische Regulierung ersetzt, so daß der Pumpvorgang sich schließlich gänzlich automatisch vollzog; hierüber wird der eine von uns (J. P.) gesondert berichten. — Durch die oben geschilderten Maßnahmen wurden Schlauchverbindungen vermieden. Das bei längerer Betätigung unvermeidliche Mitreißen von Luft durch das bewegte Quecksilber längs der Rohrwandungen haben wir durch Einschaltung einer Luftfalle bei *l* vermieden.

bei überschüssiger schwefliger Säure — deren verbleibender Rest, mußte demgemäß im Reaktionsgefäß den aufzusammelnden Gasen entzogen werden, und dies geschah auf dem Wege der Oxydation durch Sauerstoff und Permanganat, wobei natürlich auch der unzerfallene Anteil der salpetrigen Säure, nicht aber N_2O mitoxidiert wird.

Die Mitverwendung von Sauerstoff neben Permanganat erwies sich in allen Fällen, in denen große Mengen von letzterem hätten in Reaktion treten müssen, aus apparaturlichen Gründen⁵⁵ und auch wegen der Selbstzersetzung⁵⁶ von $KMnO_4$ als unerläßlich; anderseits war auch die Mitverwendung von $KMnO_4$ nicht zu umgehen, weil der Sauerstoff quantitativ aufgebraucht und in sicherem Unterschuß gehalten werden mußte⁵⁷; ein kleiner Überschuß von Permanganat störte nicht⁵⁸. Der verwendete Sauerstoff war elektrolytisch hergestellt und durch Überleiten über erhitzten Platinasbest von Spuren verunreinigenden Wasserstoffes gereinigt; seine Zuführung geschah über Ventil *f*. Der Zusatz von Permanganat erfolgte mittels des pipettenartigen Ansatzes *S* im Wege des Ventils *g* nach vorheriger Entgasung und Abschmelzung bei *m*.

Behufs Aufsammlung der Reaktionsprodukte wurde das Ansatzrohr *h* an den Kühler *K* bei *i* angeschmolzen und der ganze Apparat einschließlich der angeschlossenen TOEPLER-Pumpe ab Ventil *j* evakuiert, hierauf bei *h* abgeschmolzen, Ventil *j* durchgeschlagen und mit der Absaugung des Gases mittels der TOEPLER-Pumpe begonnen; zur Erfassung der letzten Gasreste wurde derselbe Weg eingeschlagen wie bei der Entgasung.

So kompliziert diese Versuchsanordnung und ihre Handhabung war⁵⁹, erst sie gestattete die Reaktion in weitestem Bereiche zu variieren, und eine solche Variation erwies sich als erforderlich, weil gerade das Verhalten unter extremen Verhältnissen sich als aufschlußreich herausstellte. Wir variierten die salpetrige Säure von 0.001 bis 1.0 *m*, also im Verhältnis 1:1000, die schweflige Säure von 0.0007 bis 0.140 *m*, also 1:200, wobei die gewonnene Gasmenge zwischen kaum 1 cm^3 und etwa 500 cm^3 gelegen war; das Reaktionsvolumen betrug 250 bis 1500 cm^3 . Diese Gegenüberstellung läßt

⁵⁵ Die Entgasung größerer Mengen von $KMnO_4$ -Lösung ist umständlich und stößt überdies wegen der eintretenden Sauerstoffentbindung, die eine genaue Dosierung verhindert, auf Schwierigkeiten.

⁵⁶ Der sich ausscheidende Braunstein oxydiert NO praktisch nicht.

⁵⁷ Die Oxydation mittels Sauerstoffs geschah in der Wärme und unter Schüttelung des Reaktionsgefäßes. Hierbei vollzieht sich die Oxydation der salpetrigen Säure über ihr Zerfallsprodukt NO , welcher Vorgang durch Temperatursteigerung außerordentlich beschleunigt wird (E. ABEL, H. SCHMID und E. RÖMER, l. c.); die Oxydation verläuft quantitativ. Vgl. auch W. REINDERS und S. J. VLES, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44 (1925) 1.

⁵⁸ Die geringen Mengen sich entwickelnden Sauerstoffs beeinträchtigen die Genauigkeit der Gasanalyse nicht.

⁵⁹ Bei glattem Gange beansprucht ein Einzelversuch mindestens zwei Arbeitstage.

erkennen, daß eine quantitative Isolierung und Messung des — noch dazu stark wasserlöslichen ⁶⁰ — Reaktionsproduktes (N_2O) kaum ohne die geschilderten umständlichen Maßnahmen möglich erscheint. Was die untere Konzentrationsgrenze betrifft, so waren wir bemüht, unsere Apparatur diesbezüglich bis zu möglichst weitgehender Leistung auszubauen; für noch verdünntere Systeme, also für Konzentrationen erheblich unterhalb etwa 0.001 m , dürften gesicherte Ergebnisse wohl überhaupt kaum zu erzielen sein. — Die Schwefelsäurekonzentration hielten wir bei dieser Versuchsreihe mit Absicht konstant; der analytische H^+ -Ionengehalt, gerechnet für vollzogenen Umsatz zwischen Salzen und Säure, war, abzüglich des $\text{HNO}_2\text{—H}^+$, rund 0.9 m .

Die Reaktionstemperatur war durchwegs Zimmertemperatur.

Zur Bindung der Kohlensäure, die sich in den entwickelten Gasen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, vorfand und die vermutlich dem Karbonatgehalt der Reagenzien entstammte, wurde die Quecksilbersäule in *P* mit 1 cm^3 konzentrierter — mit N_2O alsbald gesättigter — Kalilauge überschichtet.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Mischgs.- Volumen Liter	HNO_2 Mole/Liter	SO_2	N_2 ⁶¹ Kubik- zentimeter	N_2 Kubik- zentimeter Blindvers.
31			0.002	0.0	
34			0.002	2.7	
1			0.010	0.0	
2			0.010	3.0	
3, 3*			0.010	1.8	1.7
4			0.010	0.6	
5, 5*			0.010	4.2	1.7
49	0.5	0.100	0.010	2.7	
50			0.010	1.7	
51			0.010	1.0	
52			0.010	0.4	
39			0.050	0.0	
10			0.060	0.0	
40			0.070	0.0	
19			0.140	0.0	
				Mittel 1.2	1.7
20, 20*			0.00067	3.1	1.5
22, 22*	1.5	0.100	0.00067	1.7	1.8
23			0.00067	2.3	
				Mittel 2.4	1.7

⁶⁰ Wasser nimmt bei Zimmertemperatur an N_2O (von 1 Atm.) fast $\frac{2}{3}$ seines Volumens auf.

⁶¹ Sämtliche Gasvolumina sind auf 0° und 760 cm Hg reduziert.

Die *Gasanalyse* ergab in allen Fällen weitaus überwiegend *Stickoxydul*, neben geringfügigen Mengen Stickstoff und Sauerstoff. Bei der Möglichkeit der Rolle des Stickstoffs als Reaktionsprodukt (vgl. S. 15) legten wir besonderen Wert darauf, dessen Herkunft festzustellen. Aus wiederholten Blindversuchen, die in allen ihren Teilen dem normalen Versuchsgang entsprachen (Tabelle 3), geht hervor, daß diese Beimischungen in der Hauptsache jedenfalls nur Verunreinigungen⁶² sind, die trotz der verwendeten Sorgfalt nicht auszuschalten waren. Daß auf der anderen Seite durch unsere Apparatur die Reaktionsgase quantitativ erfaßt werden konnten, zeigten Blindversuche mit Karbonat und Schwefelsäure, wobei die eingeführte Menge CO₂ quantitativ wiedergefunden wurde. In den Fällen, in denen der gesamte Oxydationswert des Reaktionssubstrates nicht allzugroß war gegenüber dem — nicht oxydablen — N₂O, fand unsere Gasanalyse eine erwünschte Kontrolle durch den Permanganatverbrauch; in diesen Fällen wurde mit KMnO₄ bekannten Titors gearbeitet und rücktitiert.

V. Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 4 zusammengestellt; (β_{∞}) bedeutet die Ausbeute, wie sie aus der Perman-

Tabelle 4.

Vers. Nr.	(HNO ₂).10 ³	(SO ₂).10 ³	φ	N ₂ O Millimole/L	β_{∞}	(β_{∞})	β_{∞} Mittel
61	1.0	0.75	1.33	—	—	0.62	
62	2.0	0.75	2.66	—	—	0.44	
63	2.0	1.50	1.33	0.555	0.74	0.72	
55	5.0	1.0	5.0	0.217	0.43	0.43	
56	5.0	2.0	2.5	0.62	0.62	0.57	
60	5.0	4.0	1.25	1.60	0.80	0.79	
58	10.0	1.0	10.0	—	—	0.26	
57	10.0	3.0	3.33	0.97	0.65	0.63	
54	10.0	5.0	2.0	—	—	0.83	
59	10.0	5.0	2.0	—	—	0.83	0.83
45	20.0	10.0	2.0	—	—	0.78	
43	20.0	10.0	2.0	3.36	(0.67)	(0.73)	
16	40.0	1.5	26.7	0.17	0.23	—	
24	40.0	2.0	20.0	0.268	0.27	0.27	
25	40.0	5.0	8.0	1.40	0.56	0.50	
17	40.0	10.0	4.0	3.42	0.69	0.67	
26	40.0	17.0	2.35	6.70	0.79	0.81	

⁶² Sie mögen in der Hauptsache aus Luftresten stammen, die sich bei den verwendeten großen Flüssigkeitsmengen schließlich summieren; ein Teil des Sauerstoffes entstammt auch dem Permanganat (vgl. oben S. 19).

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Vers. Nr.	(HNO ₂).10 ³	(SO ₂).10 ³	φ	N ₂ O Millimole/L	β _∞	(β _∞)	β _∞ Mittel
27	40.0	20.0	2.0	8.60	0.86	0.86	
18	40.0	40.0	1.0	18.50	0.96	0.87	
28	40.0	40.0	1.0	19.00	0.975	0.94	0.97
20	100	0.67	150	0.0	0.0	—	0.06
22	100	0.67	150	0.078	0.115 ⁶³	—	
23	100	0.67	150		—	—	
14	100	1.50	66.7	0.063	0.08	—	
34	100	2.0	50.0	0.260	0.26	—	
31	100	2.0	50.0	0.0	(0.0)	—	
12	100	2.67	37.5	0.436	0.33	—	
1	100	10.0	10.0	3.63	(0.73)	—	0.58
2	100	10.0	10.0	3.10	0.62	—	
3	100	10.0	10.0	3.48	(0.69)	—	
4	100	10.0	10.0	3.28	0.66	—	
5	100	10.0	10.0	2.92	0.58	—	
49	100	10.0	10.0	3.18	0.63	—	
50	100	10.0	10.0	2.82	0.57	—	
51	100	10.0	10.0	2.56	0.51	—	
52	100	10.0	10.0	2.58	0.52	—	
11	100	20.0	5.0	6.86	0.69	—	
39	100	50.0	2.0	21.6	0.86	—	
10	100	60.0	1.67	29.9	1.00	—	
40	100	70.0	1.43	32.8	0.94	—	
15	100	100	1.0	47.0	0.97	0.94	0.96
30	100	100	1.0	46.0	0.96	(0.89)	
19	100	140	0.71	48.6	0.99	0.97	
38	240	10.0	24.0	2.60	0.52	—	
46	300	10.0	30.0	2.26	0.45	—	
47	300	30.0	10.0	9.32	0.62	—	
29	350	10.0	35.0	2.44	0.49	—	0.47
37	350	10.0	35.0	2.22	0.45	—	
36	400	10	40.0	2.98	0.59	—	
8	400	40.0	10.0	13.70	0.68	—	
44	500	10.0	50.0	3.06	0.61	—	
42	500	10.0	50.0	3.74	(0.75)	—	
32	600	5.0	120	2.68	0.54	—	
72	1000	2.67	375	0.79	0.59	—	
6	1000	10.0	100	3.38	0.68	—	0.70
7	1000	10.0	100	3.44	0.69	—	
21	1000	10.0	100	3.60	0.72	—	
9	1000	60.0	16.7	23.90	0.80	—	
13	1000	100	10.0	34.80	0.69	—	

⁶³ Die Reaktionsprodukte der Versuche 22 und 23 wurden zur Erhöhung der Analysengenauigkeit vereinigt.

ganattitration folgt; ihr dürfte im allgemeinen geringeres Gewicht zukommen als der direkten Ermittlung durch die Gasanalyse. φ ist das Verhältnis zwischen der Salpetrigsäure- und Schwefligsäurekonzentration.

Die Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bei konstantgehaltener HNO_2 -Konzentration steigt die Ausbeute an N_2O mit sinkendem Verhältnisse φ an (Fig. 2); bei kleinen Werten

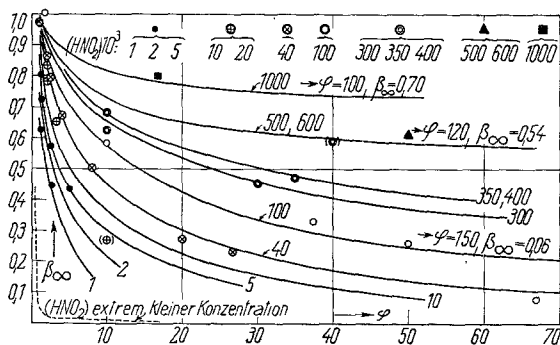


Fig. 2. Kurven konstanter HNO_2 -Konzentration
 $[(\text{HNO}_2) \cdot 10^3]$.

von φ können Ausbeuten bis nahe an 100% erreicht werden. Der Anstieg mit abnehmendem φ erfolgt um so steiler, je kleiner die HNO_2 -Konzentration ist. Unter der gleichen Bedingung [Konstanz von (HNO_2)] steigt die Ausbeute mit steigender SO_2 -Konzentration von 0 bis nahe 100% an (Fig. 3), u. zw. für nicht zu hohe HNO_2 -Gehalte

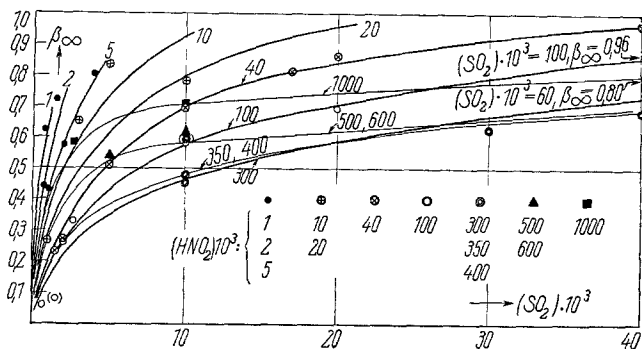


Fig. 3. Kurven konstanter HNO_2 -Konzentration
 $[(\text{HNO}_2) \cdot 10^3]$.

($\sim 0.001 < c < \sim 0.3 m$) um so langsamer, je größer der HNO_2 -Gehalt ist. Bei hoher HNO_2 -Konzentration ($c > 0.3 m$) wird der Anstieg mit steigender Konzentration steiler.

Bei konstantgehaltener SO_2 -Konzentration wird in dem HNO_2 -Bereiche $\sim 0.001 < c < \sim 0.3 \text{ m}$ die Ausbeute an N_2O mit steigendem φ (Fig. 4) kleiner; bei weiterer Konzentrationserhöhung steigt sie leicht an, die Kurve durchläuft also ein (flaches) Minimum; im ge-

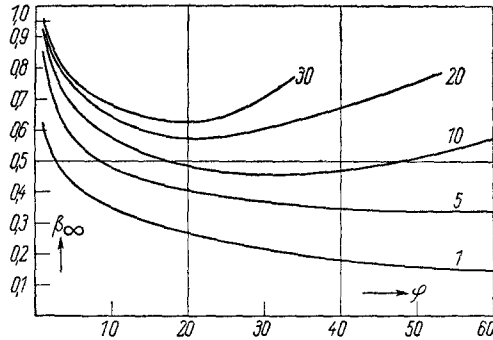


Fig. 4. Kurven konstanter SO_2 -Konzentration
 $[(\text{SO}_2) \cdot 10^3]$.

samten untersuchten Intervalle ist die Ausbeute um so größer, je größer die SO_2 -Konzentration ist. Ähnlich ist der Verlauf im Zusammenhalt mit der HNO_2 -Konzentration (Fig. 5): mit (ab $\sim 0.001 \text{ m}$) steigender HNO_2 -Konzentration fällt die Ausbeute, um in konzentrier-

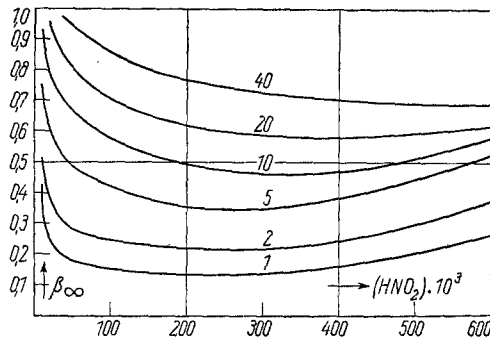


Fig. 5. Kurven konstanter SO_2 -Konzentration
 $[(\text{SO}_2) \cdot 10^3]$.

ten Lösungen ($c > \sim 0.3 \text{ m}$) wieder etwas anzusteigen (flaches Minimum); sie ist um so größer, je größer die SO_2 -Konzentration ist.

Bei konstant gehaltenem Verhältnis φ zwischen salpetriger und schwefliger Säure scheint sich die Ausbeute an N_2O sowohl mit steigender HNO_2 - (Fig. 6) als mit steigender SO_2 -Konzentration (Fig. 7) ansteigend einem Grenzwert zu nähern, der um so höher liegt, je kleiner φ ist; bei großem φ treten Besonderheiten (Anstiege) auf, die sich über das Zustreben zu einem Grenzwert zu überlagern scheinen.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß das *Teilungsverhältnis* zwischen N_2O und NO bei der Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure jeder Variation fähig ist. *Hoher N_2O -Ausbeute* ist in dem untersuchten Bereiche *hoher SO_2 -Gehalt* günstig, zumal — bis

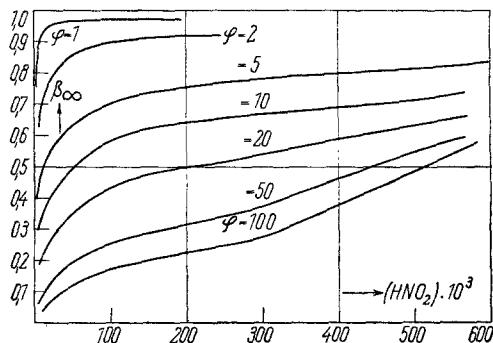


Fig. 6. Kurven konstanten $\frac{(HNO_2)}{(SO_2)}$ -Verhältnisses (φ).

zu Lösungen von $\sim 0.3\text{ m } HNO_2$ — verknüpft mit *niedrigem HNO_2 -Gehalt*. Bei gegebenem Verhältnisse zwischen salpetriger und schwefliger Säure steigt die Ausbeute an N_2O mit steigender Gesamtkonzentration. Die entgegengesetzte Sachlage begünstigt die NO -Entwicklung.

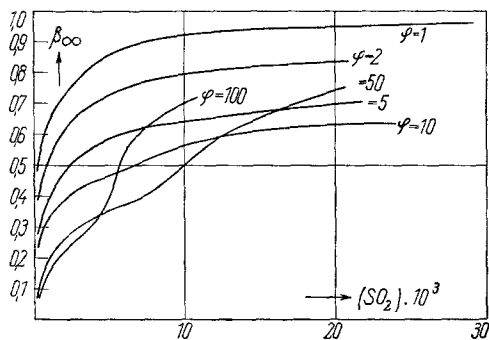


Fig. 7. Kurven konstanten $\frac{(HNO_2)}{(SO_2)}$ -Verhältnisses (φ).

VI. Deutungsversuch.

In einer vorläufigen Notiz⁶⁴ hat der eine von uns als erstes und unmittelbares Reaktionsprodukt der Umsetzung zwischen HNO_2 und SO_2 die Zwischenverbindung HNO angegeben:



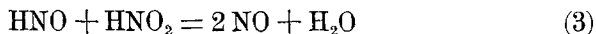
und in der Tat scheint vielerlei für die primäre Bildung dieses Zwi-

⁶⁴ E. ABEL I. c.

schenstoffes⁶⁵ zu sprechen. Zunächst — nach bekanntem Grundsatz der Kinetik — die Bimolekularität dieser Urreaktion⁶⁶, ihre ganz besondere Einfachheit, wie eine solche wohl kaum bei anderer Formulierung zu erreichen ist; weiters das — fallweise — Auftreten von Stickoxydul, dessen Herkunft im Hinblick auf den bekannten Zerfall des Nitramids⁶⁷ (untersalpetrige Säure) wohl kaum anders als auf dem Wege



zu deuten ist, wobei diese Formulierung mit Absicht die (mögliche) Zwischenstufe des genannten Polymerisationsproduktes $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ als unwesentlich und jedenfalls nicht erweisbar vermeidet⁶⁸. Schließlich ist auch das andere Reaktionsprodukt, Stickoxyd, im Wege von HNO aus einer gleichfalls bimolekularen und gewiß sehr plausiblen Umsetzung



erzielbar, und wenn, wie aus dem Folgenden hervorgeht, diese Reaktion auch kaum die einzige Quelle für NO ist, so deckt sie jedenfalls ungezwungenerweise eine der Reaktionslinien auf, die zu NO führen.

Die Verbindung HNO ist bereits mehrfach in anderen Fällen zur Diskussion gestanden. Schon frühzeitig haben insbesondere ANGELI⁶⁹ und seine Mitarbeiter sowie RASCHIG⁷⁰ die intermediäre Existenz dieser Zwischenverbindung bei einer Reihe alkalischer Zersetzungen von Stickstoffverbindungen (auch mit organischen Stoffen, Aldehyden, Aminen) diskutiert,

⁶⁵ „Nitroxyl“; vgl. z. B. R. ABEGG, Handb. der anorg. Chemie, Bd. III/3, S. 122. Siehe auch A. ANGELI und F. ANGELICO, Atti Accad. Lincei [5] **13** II (1904) 67 („Anhydrid des Dioxyammoniaks“); F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Verlag Chemie G. m. b. H., 1924. Ferner E. TERRES und H. LICHTI, „Beihefte“ zur Z. angew. Ch. und Chem. Fabrik, **8** (1934) 1, Z. angew. Ch. **47** (1934) 511.

⁶⁶ Vgl. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232.

⁶⁷ I. N. BRÖNSTED und Mitarbeiter (K. PEDERSEN, H. C. DUUS, K. VOLGVARTZ, J. E. VANCE, A. L. NICHOLSON, A. DELBANCO). Z. physik. Chem. (A) **108** (1924) 185; **117** (1925) 299; **155** (1931) 211; **163** (1933) 240; **169** (1934) 379.

⁶⁸ Um so mehr bleibt ein Entscheid zwischen den Isomeren hier außer Betracht; bezüglich ihrer Konstitution vgl. insbesondere A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1566; daselbst auch ältere Literatur. Siehe ferner E. C. E. HUNTER und J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London **1933** (I) 309.

⁶⁹ A. ANGELI und F. ANGELICO, Atti Accad. Lincei [5] **10** II (1901) 164 u. 303; **13** II (1904) 67; **14** II (1905) 411; Gazz. chim. Ital. **30** I (1900) 593; **33** II (1903) 239 u. 245; **34** I (1904) 50; **35** I (1905) 152. A. ANGELI, F. ANGELICO und F. SCURTI, Atti Accad. Lincei [5] **11** I (1902) 555; Gazz. chim. Ital. **33** II (1903) 296. A. ANGELI, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 2390.

⁷⁰ l. c.

und der letztere glaubte⁷¹ eine Zeitlang, HNO gerade auch bei der stöchiometrischen Umsetzung von HNO₂ mit SO₂ nachgewiesen zu haben, was freilich nicht zutraf⁷². M. L. NICHOLS und C. W. MORSE⁷³ glauben die Bildung von HNO bei der Einwirkung von NO auf Wasser bzw. bei gewissen Reduktionen von NO annehmen zu können, eine Ansicht, die auch von L. CAMBI⁷⁴ geteilt wird; nach letzterem ist HNO auch bei der Zersetzung der „blauen Säure“ nach E. BERL⁷⁵ Zwischenprodukt. In dem Mechanismus der katalytischen Ammoniak- (und auch der CHN-⁷⁶) Verbrennung ist nach BODENSTEIN⁷⁷, L. ANDRUSSOW⁷⁸ und nach M. BODENSTEIN und G. BITTNER⁷⁹ HNO eines der Primärprodukte. Schließlich sprechen auch die schönen und erfolgreichen Versuche von P. HARTECK⁸⁰ der synthetischen Darstellung von (HNO)_n aus NO und H-Atomen bei tiefer Temperatur sehr zugunsten einer primären Bildung von HNO auf dem Wege direkter Vereinigung seiner beiden Teilstücke.

So verlockend nun aber auch das in Umsetzungen (1) bis (3) dargestellte Reaktionsbild zu sein scheint, die volle Wirklichkeit erschöpft es nicht. War schon an sich auffallend, daß der bisnun dargestellte Reaktionsmechanismus für die — unter anderen, besonderen Verhältnissen, wie es scheint, auftretende, auch im Bleikammerverfahren nach fachmännischen Aussagen beobachtete — Stickstoffentwicklung nur einen Weg⁸¹ zu bieten schien, der nicht vollends befriedigte, so ist der Mechanismus (1) bis (3) — ohne weitere Ergänzung — mit unseren experimentellen Ergebnissen aus dem Grunde nicht verträglich, weil dieser für die Ausbeute an den Reaktionsprodukten NO und N₂O bloß Abhängigkeit von dem *Verhältnis* zwischen Salpetrigsäure- und Schwefligsäuregehalt ergibt, unsere Befunde aber daneben auch eine Abhängigkeit von der *Konzentration* zeigen⁸².

⁷¹ Z. angew. Ch. **17** (1904) 1398.

⁷² I. c. (Schwefel- und Stickstoffstudien), S. 18.

⁷³ J. physic. Chem. **35** (1931) 1239.

⁷⁴ Atti Accad. Lincei [6] **17** (1933) 204.

⁷⁵ E. BERL, K. WINNACKER und H. H. SAENGER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 379.

⁷⁶ L. ANDRUSSOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 458.

⁷⁷ Z. angew. Ch. **40** (1927) 174.

⁷⁸ Z. angew. Ch. **39** (1926) 321; **40** (1927) 166; Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 536; vgl. auch P. HARTECK und U. KOPSCH, Z. Elektrochem. **30** (1930) 714; E. VON NAGEL, Z. Elektrochem. **35** (1930) 754.

⁷⁹ Z. angew. Ch. **47** (1934) 364.

⁸⁰ Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 423. Siehe auch E. ZINTL und A. HARDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 760.

⁸¹ Vgl. E. ABEL I. c.

⁸² Daß bei Annahme einer „Verzerrung“ der Versuchsergebnisse (vgl. S. 14) diese eine so weitgehende wäre, daß sie zu dem geschilderten Sachverhalt führt, scheint durchaus unwahrscheinlich.

Diese Eigenschaft des bisher diskutierten Mechanismus ergibt sich aus dem Bestande der simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \left(c - x - \frac{y}{2} \right)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 \left(x - 2z - \frac{y}{2} \right)^2$$

$$\frac{dy}{dt} = k_3 \left(x - 2z - \frac{y}{2} \right) \left(c - x - \frac{y}{2} \right)$$

(x , y , z seien die Umsatzvariablen von (1), (3), (2), gemessen an SO_2 bzw. an NO bzw. an N_2O [Mol/L]), die unter Einführung der jeweiligen Ausbeuten α bzw. β an NO bzw. N_2O (Aufbrauch von SO_2 [= a] vorausgesetzt) in der Form ($\vartheta = at$)

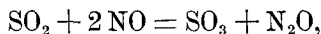
$$\frac{d\frac{x}{a}}{d\vartheta} = k_1 \left(1 - \frac{x}{a} \right) \left(\varphi - \frac{x}{a} - \alpha \right)$$

$$\frac{d\beta}{d\vartheta} = 2 k_2 \left(\frac{x}{a} - \alpha - \beta \right)^2$$

$$\frac{d\alpha}{d\vartheta} = \frac{1}{2} k_3 \left(\frac{x}{a} - \alpha - \beta \right) \left(\varphi - \frac{x}{a} - \alpha \right)$$

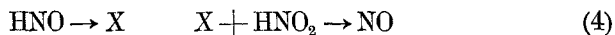
erkennen lassen, daß α (β) lediglich Funktion von φ und (a t), α_∞ (β_∞) daher, als bestimmtes Integral von da ($d\beta$) zwischen den Grenzen $t = 0$ und $t = \infty$, lediglich eine Funktion von φ ist.

Unter verschiedenen anderen Ansätzen, die zu dem gleichen — unbefriedigenden — Ergebnisse führen, sei nur jener erwähnt, der das gesamte entstandene Stickoxydul als sekundäres Einwirkungsprodukt von SO_2 auf primär entstandenes Stickoxyd⁸³ annimmt:



wiewohl einer solchen Annahme die große Langsamkeit dieses Vorganges im Vergleich zur außerordentlichen Schnelligkeit des Umsatzes zwischen schwefliger und salpetriger Säure von vornherein widerstrebt.

Demgegenüber scheint kaum ein anderer Ausweg möglich, als das Problem darin gelegen zu sehen, eine zweite Quelle für NO in einer Umsetzung zu suchen, die gleichfalls von HNO ihren Ausgang nimmt, in deren zeitbestimmenden Anteil aber HNO_2 *nicht* mit eingeht, und die in diesem ihrem Anteil von *niedrigerer Ordnung* als (2), also in bezug auf HNO gleicher Ordnung wie (3) ist. Diesen Ansprüchen würde die Zerlegung von (3) in die Reaktionsfolge



genügen.

⁸³ E. TERRES und H. LICHTI l. c.

Daß eine solche zu den Reaktionen (1) bis (3) hinzutretende Ergänzung (4) die experimentellen Ergebnisse in einem Großteil des von uns untersuchten Bereiches ($\sim 0.001 < c < \sim 0.3 \text{ m}$) *qualitativ* zu deuten erlaubt, ist unschwer zu erkennen. Der so erweiterte Mechanismus ließe z. B. sofort das Ergebnis verstehen, wonach die N_2O -Ausbeute dann steigt, wenn bei konstant gehaltenem φ die Gesamtkonzentration ($\text{HNO}_2 + \text{SO}_2$) steigt. Die hiedurch — *ceteris paribus* — bedingte Erhöhung der Konzentration der Zwischenverbindung HNO wird solche Regelung automatisch herbeiführen, dank dem Umstande, daß N_2O einer in bezug auf HNO bimolekularen, NO aber einer in bezug auf HNO monomolekularen Reaktion entstammt, an der HNO_2 nun nicht mehr als gleichberechtigter Partner, sondern lediglich additiv-„katalytisch“ beteiligt wäre.

Was die *quantitative* Prüfung betrifft, so führt der Mechanismus (1) bis (4) für α_∞ (β_∞) zu einem so komplizierten Ausdruck⁸⁴, daß bei der Vielheit der Konstanten eine Verifizierung an Hand unserer Versuche kaum möglich erscheint. Wohl aber vermag eine vereinfachende Annahme, nämlich die einer dem Reaktionsbeginn unmittelbar benachbarten Einstellung der Zwischenverbindung HNO in ein (quasi-) stationäres Konzentrationsniveau (s), einen gewissen Einblick in die quantitativen Verhältnisse zu gewähren. Unter dieser Annahme ergäbe sich aus der Stationaritätsbedingung ($c = \text{konst.}$):

$$k_1 a c (1 - \alpha - \beta) = 2 k_2 [\text{HNO}]_s^2 + \frac{1}{2} (k_4 + k_3 c) [\text{HNO}]_s$$

unschwer durch Integration der Differentialgleichungen

$$\beta_\infty = 1 - \frac{4}{\alpha} \left\{ \sqrt{1 + \alpha} + \ln \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \alpha}} - 1 \right\},$$

also, wie man erkennt, β_∞ symbat mit α , wo

$$\alpha = \frac{32 k_1 k_2 a c}{(k_4 + k_3 c)^2}.$$

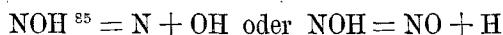
Mit dem durch diese Beziehung gegebenen Zusammenhang zwischen β_∞ und den Variablen φ bzw. c und a (bei Konstanthaltung der beiden restlichen Parameter) ist der in den Fig. 1—6 wiedergegebene Verlauf innerhalb des Versuchsbereiches bis zu $c = \sim 0.3 \text{ m}$ (vgl. weiter unten) gewiß verträglich; wohl aber müßten *jenseits* des untersuchten und wohl auch untersuchbaren Bereiches (vgl. S. 20) in Rich-

⁸⁴ Die Ausrechnung, die hier nicht wiedergegeben sei, verdanken wir Herrn Ing. F. PORDES. — Bei dieser Gelegenheit möchten wir nicht versäumen, Herrn Dozenten Dr. O. REDLICH für die vielfache Klärung, die in mannigfaltigen Diskussionen erzielt wurde, herzlich zu danken.

tung extremer HNO_2 -Verdünnung ($c < \sim 0.001\ m$) die in Fig. 2, 4 und 5 gezeichneten Kurven gegen $\beta_\infty = 0$ umbiegen, worüber zur Zeit eine Aussage nicht möglich ist; α durchläuft nämlich (für $c = \frac{k_4}{k_3}$) ein Maximum und führt daher sowohl für $c = 0$ (bzw. $\varphi = 0$) als für $c = \infty$ (bzw. $\varphi = \infty$) ($\alpha = \text{konst.}$) zu $\beta_\infty = 0$.

In konzentrierten HNO_2 -Lösungen ($c > \sim 0.3\ m$) treten, wie bereits bemerkt, Besonderheiten auf. Man wird kaum fehlgehen, diese mit ihrem bis zur Merklichkeit ansteigenden Gehalt an Anhydrid in Verbindung zu bringen. Diese Besonderheiten lassen sich dahin kennzeichnen, daß sich über die bisher geschilderten Verhältnisse noch eine weitere, allmählich nachweislich werdende N_2O -Quelle zu überlagern scheint; ob dieses Verhalten mit N_2O_3 (N_2O_4) unmittelbar zusammenhängt, bleibt dahingestellt. Ausdruck dieses Verhaltens sind die Verflachung der Kurven hoher HNO_2 -Konzentration (Fig. 2) bzw. die auftretenden Minima (Fig. 4 und 5) und die Überhöhung der Kurven bei hohem φ (Fig. 6 und 7).

Freilich, Einwänden gegen die Annahme der Reaktionsbahn (4) verschließen wir uns nicht. Die Monomolarität könnte vielleicht nur eine scheinbare sein, indem die Mitwirkung von H_2O möglich wäre. Was die Bruchstücke betrifft, in die das HNO -Molekül zerfällt, so geben wir von den drei vorhandenen Möglichkeiten den beiden Zerfallsarten



den Vorzug, wobei die erstere⁸⁶ durch die Literatur in gewisser Beziehung belegt ist. Denn das Auftreten von Stickstoff (neben Stickoxydul) bei Einwirkung von verdünnter Säure auf Hyponitrit⁸⁷ bzw. bei dessen Erhitzung ist wohl ein deutlicher Anhaltspunkt für die Möglichkeit solchen Zerfalles — sei es des einfachen, sei es des Doppelmoleküls —, wobei die gleichzeitige Bildung von salpetriger Säure bzw. von Nitrit wohl auf Rechnung des zweiten Bruchstückes kommt. Auch bei der zuerst von F. EMICH⁸⁸ studierten Einwirkung von NO auf Alkalihydroxyd entsteht (wieder neben N_2O) Stickstoff unter gleichzeitiger Bildung von Nitrit, eine Reaktionsweise, die sich wohl am

⁸⁵ Wir wählen an dieser Stelle mit Absicht diese Schreibart.

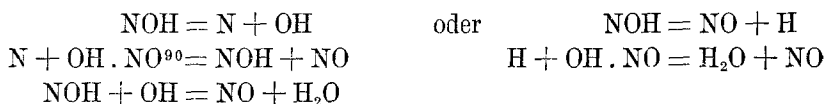
⁸⁶ Vgl. die den gleichen Zerfall bevorzugende Stellungnahme M. BODENSTEINS, Z. angew. Ch. **40** (1927) 174.

⁸⁷ J. R. PARTINGTON und C. C. SHAW, J. chem. Soc. London **1931** (II) 2071.

⁸⁸ Mh. Chem. **13** (1892) 90, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **101** (1892) 90; E. BARNES, J. chem. Soc. London **1931** (II) 2605; vgl. auch RUSSEL und LAPRAIK, J. chem. Soc. London **32** (1877) 35.

einfachsten durch die Zwischenbildung und den Weiterzerfall von NaNO deuten läßt⁸⁹. Im Rahmen unseres Reaktionsspiels hätten wir das Mitauftreten von N_2 dann zu erwarten, wenn die primär entstehenden N-Atome nicht schnell genug weiterzureagieren vermögen, wobei auf der anderen Seite in dem von uns untersuchten Bereiche der praktische Ausschluß von N_2 einer *primären* Bildung von N_2 -Molekülen (etwa im Sinne $2 \text{NOH} = \text{N}_2 + 2 \text{OH}$) in erheblicherem Umfang kaum Raum gewährt.

Welche Folgereaktionen sich dem einen oder anderen Zerfall anschließen, muß zunächst offen bleiben. Wir formulieren z. B. die Kettenreaktionen:



mit ihren instabilen Partnern N und OH bzw. H jeweils im stationären Konzentrationsniveau.

VII. Folgerungen.

Soweit die experimentellen Ergebnisse auf das Medium, wie es im Kammervorgang vorliegt, übertragbar sind, lassen sie, wie es scheint, eine nicht uninteressante Folgerung zu. Sie zeigen, daß im Falle *extremer Verdünnung* der salpetrigen Säure (vgl. die gestrichelte Kurve in Fig. 2) die Reaktion zwischen schwefliger und salpetriger Säure praktisch quantitativ in Richtung von *Stickoxyd* geht, sofern⁹¹ nur die Konzentration von SO_2 nicht von erheblich größerem Betrage ist als die von HNO_2 ; ist sie von annähernd gleichem oder geringerem Betrage, so reagieren schweflige und salpetrige Säure so gut wie ausschließlich zu NO, und zwar, wie man erkennt, — vorbehaltlich der genannten Einschränkung — im weitesten Bereiche unabhängig vom Gehalte an SO_2 . Je *geringfügiger* die HNO_2 -Konzentration ist, einer *desto größeren* SO_2 -Konzentration bedarf es, um Ablenkung in Richtung von N_2O zu erzielen⁹¹.

⁸⁹ Diese Auffassung scheint uns näherliegend als die von E. BARNES, l. c., im Sinne von E. BRINER, CH. MEINER und A. ROTHEN, J. Chim. physique 23 (1926) 609; Helv. chim. Acta 9 (1926) 634, vertretene, wonach die N_2 -Entwicklung dem Zerfall von N_2O entstammen soll.

⁹⁰ Es sei an die Auffassung von A. HANTZSCH erinnert [zum Beispiel Z. physik. Chem. 134 (1928) 406 u. 413].

⁹¹ Ob diese Schlußfolgerung bis $\lim (\text{HNO}_2) = 0$ gilt, muß allerdings zur Zeit dahingestellt bleiben (vgl. S. 30).

Hier nun stoßen wir, sofern wir von den durch das Medium bedingten Besonderheiten absehen, denen wir zur Zeit nachgehen, auf die Verhältnisse im *Bleikammerprozeß*. Die Fähigkeit konzentrierter Schwefelsäure (geeigneter Konzentration), salpetrige Säure als Nitrosylschwefelsäure zu puffern, schafft ihr in der Tat ein reiches und dabei schnell lieferndes Reservoir, das auf dem Wege der Hydrolyse dauernd ein stationäres Niveau an salpetriger Säure hinreichend kleiner Konzentration aufrechterhält, wobei offenbar auch der stationäre Gehalt an SO_2 im homogenen System klein genug ist ⁹², um die Richtung zu NO praktisch quantitativ zu gewährleisten. Nicht nur für die Stabilität der salpetrigen Säure, sondern auch für die Reaktionslenkung zugunsten von Stickoxyd, also zugunsten der Erhaltung der Stickoxyde als *Katalysator*, wäre somit nach dem Gesagten der *Bestand von Nitrosylschwefelsäure* verantwortlich zu machen, und wir verstehen eine Parameterlage (Säuredichte, Temperatur usw.), die hydrolytisch dauernd eine stationäre Konzentration der salpetrigen Säure schafft, die — bei ihrer absoluten Geringfügigkeit — groß genug ist, um das Reaktionenspiel hinreichend schnell, und klein genug ist, um bei voller Stabilität das Reaktionenspiel hinreichend weitgehend in Richtung von NO laufen zu lassen. Reaktionsablenkung nach Stickoxydul („Stickstoffverlust“ im Bleikammerverfahren) bleibt beschränkt, sei es auf allzu weitgehende Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure, sei es auf stellenweise Anreicherung unoxidierte schwefeliger Säure bzw. verzögerter SO_2 -Oxydation.

VIII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Als erster Schritt zu dem Versuche, den Elementar- (Primär-) Reaktionen, also dem eigentlichen Mechanismus der Vorgänge im Bleikammerverfahren näherzukommen, wird die Umsetzung zwischen schwefeliger und salpetriger Säure, die in die Reaktionsfolge der Schwefelsäurebildung offenbar eingeht, ausführlich untersucht, u. zw. zunächst bei Zimmertemperatur in verdünnter wässriger schwefelsaurer Lösung [$(\text{H}^+) = 0.9 \text{ m}$].

2. Diese Umsetzung geht unter den genannten Verhältnissen so schnell vor sich, daß ein Einblick höchstens nur aus der mit wechselnden Versuchsbedingungen wechselnden Aufteilung der Reaktionsprodukte zu erhoffen war.

3. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die in möglichst weitem Umfange diese Aufteilung zu ermitteln erlaubt.

⁹² Die Schnelligkeit der Reaktion zwischen SO_2 und HNO_2 (siehe S. 14) kommt dieser Voraussetzung entgegen.

4. Die Reaktionsprodukte sind in dem untersuchten Bereiche, der sich für schweflige Säure von 0.0007 bis 0.140 *m*, für salpetrige Säure von 0.0010 bis 1.0 *m* erstreckte, Stickoxyd und Stickoxydul. Stickstoff konnte in einem die Fehlergrenzen überschreitenden Betrage nicht nachgewiesen werden.

5. In dem untersuchten Bereiche liegt das Aufteilungsverhältnis zwischen Stickoxyd und Stickoxydul innerhalb sehr weiter Grenzen; die Reaktion zwischen schwefliger und salpetriger Säure kann sowohl in Richtung praktisch reiner Stickoxyd- als in Richtung praktisch reiner Stickoxydulentwicklung gelenkt werden.

6. Im einzelnen ergeben sich folgende Zusammenhänge für den Bereich $\sim 0.001 < (\text{HNO}_2) < \sim 0.3 \text{ m}$:

a) Bei *konstantgehaltener HNO₂-Konzentration* steigt die Ausbeute an N₂O mit sinkendem Konzentrationsverhältnis der salpetrigen zur schwefligen Säure an; bei Kleinheit dieses Verhältnisses können N₂O-Ausbeuten bis nahe an 100% erreicht werden. Der Anstieg erfolgt um so steiler, je kleiner die HNO₂-Konzentration ist. Unter der gleichen Bedingung [Konstanz von (HNO₂)] steigt die Ausbeute mit steigender SO₂-Konzentration von 0 bis nahe zu 100% an, u. zw. um so langsamer, je größer der HNO₂-Gehalt ist.

b) Bei *konstantgehaltener SO₂-Konzentration* wird die Ausbeute an N₂O mit steigendem Konzentrationsverhältnisse der salpetrigen zur schwefligen Säure kleiner; sie ist um so größer, je größer die SO₂-Konzentration ist. Ähnlich ist der Verlauf im Zusammenhalt mit der HNO₂-Konzentration: mit steigender HNO₂-Konzentration fällt die Ausbeute; sie ist um so größer, je größer die SO₂-Konzentration ist.

c) Bei *konstantgehaltenem Konzentrationsverhältnisse der salpetrigen zur schwefligen Säure* scheint sich die Ausbeute an N₂O sowohl mit steigender HNO₂- als mit steigender SO₂-Konzentration ansteigend einem Grenzwert zu nähern, der um so höher liegt, je kleiner das Verhältnis ist.

d) a), b) und c) lassen sich auch dahin zusammenfassen, daß hoher N₂O-Ausbeute einerseits hoher SO₂-Gehalt, zumal verknüpft mit niedrigem HNO₂-Gehalt, günstig ist, anderseits bei gegebenem Konzentrationsverhältnisse der beiden Säuren hohe Gesamtkonzentration.

7. Bei hoher HNO₂-Konzentration $[(\text{HNO}_2) > \sim 0.3 \text{ m}]$ treten Besonderheiten auf, die in einer gegenüber dem Vorgesagten erhöhten Ausbeute an N₂O zum Ausdruck kommen.

8. Es wird versucht, den experimentellen Ergebnissen einen geeigneten Mechanismus anzupassen. Maßgebende Zwischenverbindung

der Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure dürfte HNO sein, welche Zwischenverbindung einerseits in bezüglich HNO bimolekularer Reaktion Stickoxydul, anderseits in bezüglich HNO monomolekularer Umsetzung mit salpetriger Säure Stickoxyd liefert. Doch scheint dieser letzteren Reaktion noch ein gleichfalls zu Stickoxyd führender und in HNO monomolekularer Parallelvorgang beigeordnet werden zu müssen, der an Hand plausibler Kettenreaktionen diskutiert wird, ohne infolge der experimentellen Unzugänglichkeit extrem verdünnter Systeme in allen Details belegt werden zu können.

9. Folgerungen, die sich aus den Versuchsergebnissen für das Bleikammervverfahren ziehen zu lassen scheinen, werden besprochen.

Vorliegende Untersuchung hätte nicht durchgeführt werden können, wenn wir uns nicht der materiellen Unterstützung seitens der ÖSTERREICHISCHEN DYNAMIT NOBEL AKT. GES., Wien, zu erfreuen gehabt hätten; ihr und ihren leitenden Herren Generaldirektor ERWIN PHILIPP und Direktor Ing. BELA FREUND sei hiefür auch an dieser Stelle besonderer Dank gesagt.