

Kinetische Untersuchung über die Einwirkung von Stickoxyd auf Alkalisulfit, Alkalibisulfit und schweflige Säure in wässriger Lösung. (Auszug¹).

Von Prof. Dr. E. TERRES und Dr.-Ing. H. LICHTL.

(Eingeg. 12. April 1934.)

Die bekannten Formulierungen von *Raschig* für die Reaktionen des Bleikammerprozesses liefern zwar eine Erklärung für das Auftreten der geringen Mengen Stickoxydul, die die Salpetersäureverluste ausmachen, doch scheint der Beweis nicht lückenlos geglückt, und es könnten auch andere Prozesse für die Bildung von Stickoxydul verantwortlich sein. Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Einwirkung von Stickoxyd auf schweflige Säure und deren saures und neutrales Kaliumsalz reaktionskinetisch zu untersuchen.

Eine Additionsverbindung $K_2SO_3(NO)_2$ ist schon lange bekannt. Wahrscheinlich aber erfolgt entgegen der stöchiometrischen Gleichung $K_2SO_3 + 2NO = K_2SO_3(NO)_2$ die Bil-

aktionsordnung mußten die Geschwindigkeitskonstanten der Absorption des Stickoxyds bestimmt werden.

Die Durchführung der Messungen der Absorptionsgeschwindigkeit von Stickoxyd in Kaliumsulfid zur Feststellung der Reaktionsordnung für Kaliumsulfid stieß auf Schwierigkeiten, versprach aber Erfolg mit Bezug auf Stickoxyd. Dieses wurde dargestellt durch Eintropfenlassen von Natriumnitritlösung in konzentrierte saure Ferrosulfatlösung und dann mit Wasser, Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen; die Konzentration der Kaliumsulfidlösung wurde durch Titration mit Jod ermittelt. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit mußten die Ablesungen in sehr kurzen Zwischenräumen erfolgen. Bei konstanter Temperatur (20°) wurde eine bestimmte Menge Stickoxyd in einem Glaskolben mit einer dagegen sehr großen Menge wässriger Kaliumsulfidlösung geschüttelt und die Druckabnahme an Stickoxyd mit einem Manometer gemessen.

Wie Abb. 1 zeigt, findet eine vollständige Absorption des Stickoxyds statt; die Restgasanalyse ergab außer Spuren Wasserdampf und Stickoxyd nur Stickoxydul, das für den geringen Druckanstieg nach Erreichung des Minimums verantwortlich zu machen ist und sich auch durch Senkung der Reaktionstemperatur auf 1° nicht vermeiden ließ. Infolgedessen ist eine Auswertung dieser Versuchsreihe im Sinne der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich.

Einen anderen Verlauf zeigten die Absorptionsversuche mit Kaliumbisulfidlösungen; die Reaktionsgeschwindigkeit war viel geringer und daher bequem

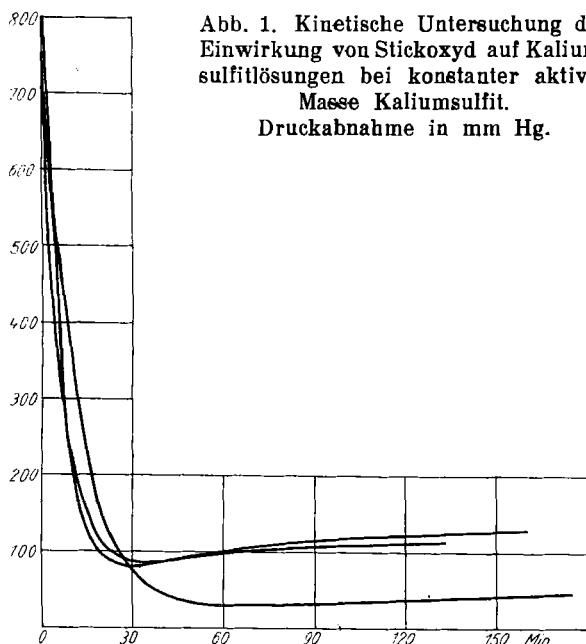


Abb. 1. Kinetische Untersuchung der Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumsulfidlösungen bei konstanter aktiver Masse Kaliumsulfid.
Druckabnahme in mm Hg.

dung nicht direkt aus den Komponenten, sondern über eine Primärreaktion, bei der zunächst nur ein Molekül Stickoxyd mit einem Molekül Kaliumsulfid reagiert unter Bildung eines sehr unbeständigen Zwischenproduktes $K_2SO_3 \cdot NO$, und darauf erst findet eine Umlagerung zu $K_2SO_3(NO)_2$ statt entsprechend folgendem Schema:

1. $K_2SO_3 + NO = K_2SO_3 \cdot NO$
2. $2K_2SO_3 \cdot NO = K_2SO_3(NO)_2 + K_2SO_3$

Reaktion 1 als der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang wäre mit Bezug auf jeden der beiden Reaktionsteilnehmer monomolekular; zur Ermittlung der Re-

¹) Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure“ als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 4. August 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.

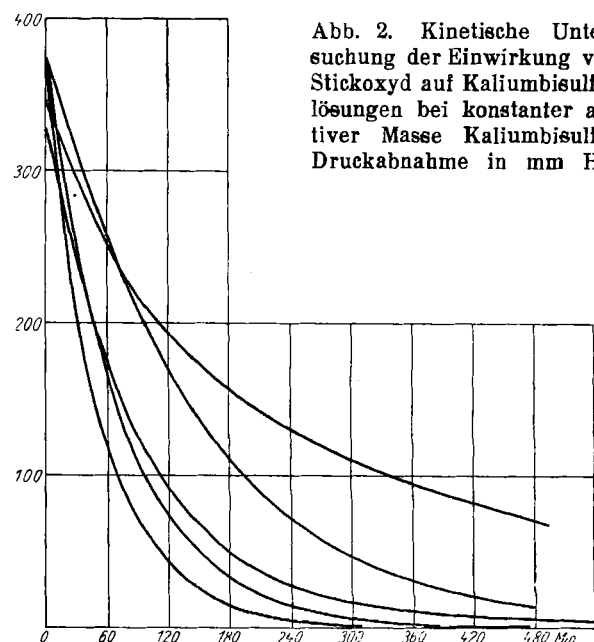


Abb. 2. Kinetische Untersuchung der Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumbisulfidlösungen bei konstanter aktiver Masse Kaliumbisulfid.
Druckabnahme in mm Hg.

meßbar. In allen Versuchen sank der Gasdruck asymptotisch auf ungefähr die Hälfte des Anfangsdruckes (s. Abb. 2), und die Restgasuntersuchung ergab außer

Spuren Stickoxyd nur Stickoxydul, während die Lösung am Ende des Versuchs stets Sulfat enthielt. Diesen Reaktionsprodukten würde also die stöchiometrische Gleichung $\text{KHSO}_3 + 2\text{NO} = \text{KHSO}_4 + \text{N}_2\text{O}$ entsprechen und die Reaktion wäre mit Bezug auf Stickoxyd bimolekular:-

Die Reaktion ist aber auf Grund der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und entspricht völlig den für das neutrale Sulfid aufgestellten Gleichungen 1 und 2. Für die Reaktionsordnung wäre der Vorgang nach Gleichung 1 verantwortlich, der sich mit begrenzter Geschwindigkeit abspielt. Während nun aber beim neutralen Sulfid die Reaktion bei der Um-

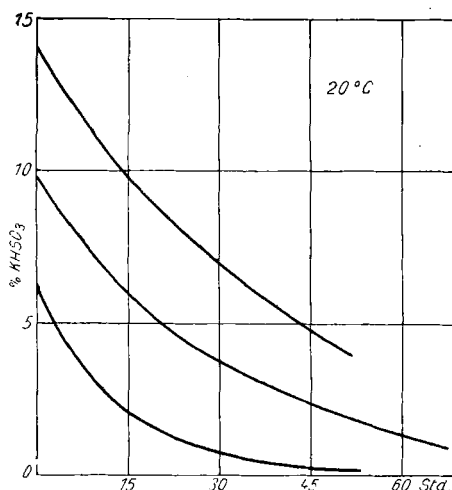


Abb. 3. Kinetische Untersuchung der Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumbisulfidlösungen bei konstanter aktiver Masse Stickoxyd.

lagerung (Gleichung 2) stehenbleibt, muß hier als dritte Teilreaktion ein Zerfall des gebildeten Produkts in Sulfat und Stickoxydul angenommen werden. Die Vorgänge 2 und 3 verlaufen mit sehr großer Geschwindigkeit und beeinflussen die Geschwindigkeit des gesamten Reaktionsablaufs nicht.

Da für zwei verschwindende Moleküle Stickoxyd ein Molekül Stickoxydul entsteht, ist der gemessene Druckabfall nur halb so groß wie die wirkliche Abnahme des Partialdrucks an Stickoxyd. Deshalb wurde die für eine Reaktion erster Ordnung geltende Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) \quad \text{bzw.} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

abgeändert in

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-2x} \quad \text{bzw.} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a^2}{a^2-4x^2}$$

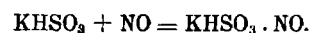
(a bedeutet den Anfangsdruck [Konzentration], a-x den zur Zeit t vorhandenen Druck, x die Druckabnahme.)

Außerdem mußte zur Berechnung der Konstanten das mit dem Stickoxyd mit eingeschleppte Fremdgas in Abzug gebracht werden und ebenfalls die Tension der Lösung, deren Bestimmung als Druckmessung gegen den leeren Raum erfolgte.

Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung mit Bezug auf Kaliumbisulfid mußten die Versuchsbedingungen abgeändert werden. Das Stickoxyd wurde jetzt wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit durch Einleiten von SO_2 in Salpetersäure (D:1,2) dargestellt, durch Waschen mit Wasser, Schwefelsäure und Natronlauge ge-

reinigt und in raschem Strom direkt durch Kaliumbisulfidlösungen bekannter Konzentration geleitet; bestimmt wurde die Abnahme der Lösung an Sulfid.

Auch aus diesen Versuchen (s. Abb. 3) geht einwandfrei hervor, daß die Reaktion erster Ordnung ist. Damit ist bewiesen, daß die Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumbisulfid für beide Reaktionsteilnehmer monomolekular verläuft, daß also auch hier eine Folgereaktion vorliegt, deren erstes, die Reaktionsordnung bestimmendes Glied in einer Absorptionsreaktion besteht gemäß der Gleichung:



Wie beim neutralen Sulfid wurde auch bei der Untersuchung der Einwirkung von Stickoxyd auf schweflige Säure nur die Reaktionsgeschwindigkeit mit Bezug auf Stickoxyd bestimmt. Die Messungen wurden unter Eiskühlung bei 0° ausgeführt, um die hohen Tensionen der Reaktionsflüssigkeit an schwefliger Säure zu vermeiden. Das Stickoxyd wurde nach Raschig aus geschmolzenem Natriumnitrit in groben Stücken und verdünnter Schwe-

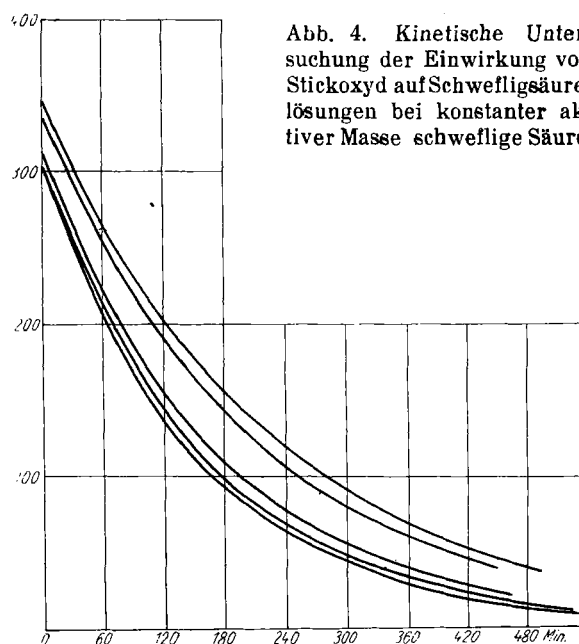


Abb. 4. Kinetische Untersuchung der Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefligsäurelösungen bei konstanter aktiver Masse schweflige Säure.

felsäure im Kippschen Apparat dargestellt und durch Waschen mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt. Die Versuche nahmen den gleichen Verlauf wie bei Kaliumbisulfid, nur war im Durchschnitt die Reaktionsgeschwindigkeit etwas geringer (s. Abb. 4).

Zusammenfassung.

Die eingangs ausgesprochene Vermutung, daß die Reaktion zwischen Kaliumsulfid, Kaliumbisulfid und schwefliger Säure einerseits und Stickoxyd andererseits nicht in einer einfachen Reduktion des letzteren zu Stickoxydul besteht, sondern über verschiedene Zwischenstufen verläuft, hat durch die vorliegende Arbeit an Sicherheit gewonnen. Nach den reaktionskinetischen Messungen verläuft die Reaktion zwischen Stickoxyd und schwefliger Säure quantitativ und zwar nach folgenden Gleichungen:

1. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NO} = \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NO}$
2. $2\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NO} = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3$
3. $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}.$ [A. 55.]