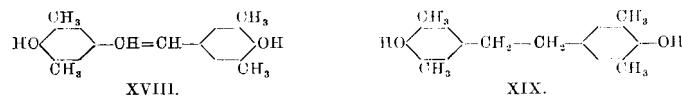
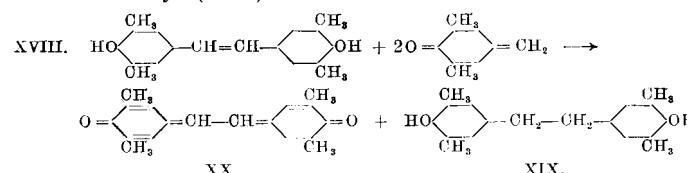


(XVIII) und das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyl (XIX) erkannten. Dieser zunächst überraschende Befund ließ sich indessen auf eine einfache Weise erklären, wenn man die an der entsprechenden o-Verbindung gewonnenen Ergebnisse in Betracht zog. Danach ist die Bildung des Stilbens so zu verstehen, daß primär das p-Methylen-chinon entsteht, das sich durch Zusammensetzung zweier Moleküle stabilisiert.



Der Entstehung des Dibenzyls, das übrigens die Hauptmenge ausmacht, muß dann ein oxydoreduktiver Prozeß zugrunde liegen: Entweder gehen 2 Moleküle des Methylen-chinons eine Oxydoreduktion ein, und die entstehenden Radikale lagern sich zu den entsprechenden zweikernigen Substanzen zusammen, oder das nach der voranstehenden Gleichung gebildete Stilben wird durch 2 Moleküle Methylen-chinon dehydriert, wobei Stilbenchinon (XX) einerseits und Dibenzyl (XIX) andererseits entstehen:



Das Stilbenchinon dürfte unter den angewandten Härtingsbedingungen nicht stabil sein; jedoch kann die dunkelrote Farbe des nicht kristallisierbaren Anteils auf Zersetzungsprodukte des Chinons zurückgeführt werden. Wir haben übrigens zum Beweis der Konstitution die drei Körper (XVIII), (XIX) und (XX) auf einem anderen Wege synthetisiert<sup>15)</sup>, u. zw. durch Behandeln des 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylbromids mit Natriumbicarbonat, wobei zweifellos — über das Methylen-chinon — die drei Körper nebeneinander entstanden.

Es ist einleuchtend, daß der intermediären Bildung von Methylenchinonen und den daran sich anschließenden Folgereaktionen, Polymerisationen und Oxydoreduktionen, wie sie in den obigen Gleichungen dargestellt sind, eine wichtige Rolle beim Härtingsprozeß zukommen kann. Zwar scheint die intramolekulare  $H_2O$ -Abspaltung unter Methylenchinon-

<sup>15)</sup> Die Synthese dieser drei Körper ist, wie wir nachträglich feststellten, auf ganz analoge Weise bereits von Fries u. Brandes (Liebigs Ann. Chem. **542**, 48 [1939]) durchgeführt worden.

bildung bei niedrigerer Härtingstemperatur (um 140°) quantitativ ziemlich unbedeutend zu sein im Vergleich zur intermolekularen  $H_2O$ -Abspaltung unter Dibenzylätherbildung. Stellt man sich jedoch z. B. vor, daß am Ende einer längeren Ätherkette sich aus einer o-Phenol-alkohol-Gruppe eine o-Methylen-chinon-Gruppe bildet, so wird diese durch Polymerisation — im Sinne der Bildung des trimeren Körpers (XIVb) — zu einer sehr wirksamen Vernetzung der Ketten führen.

### Zwischenprodukte der Kunstharzdarstellung als biochemisch wirksame Stoffe.

Die Oxystilbene, im vorstehenden als Zwischenprodukte der Phenoplasten besprochen, führen uns in ein aktuelles und interessantes Gebiet der Biochemie hinüber, welches gegenwärtig im Bereich der Untersuchungen meines Vitamininstituts liegt, nämlich der östrogenen und cancerogenen sowie der tumorhemmenden Stoffe.

4,4'-Dioxy-diäthylstilben (Diäthylstilbostrol, Östrogenin) zeigt ähnliche Wirkungen wie Östron (Follikulin) und findet in der Gynäkologie bereits ähnliche Verwendung<sup>16)</sup>. Bei der Prüfung der Brunstwirkung an Mäusen fanden Krettmair u. Sieckmann<sup>17)</sup> im Allen-Doisy-Test eine etwa gleich starke Aktivität des Östrogenins und des Östrons (0,1 γ pro Maus). Die vergleichende Untersuchung der beiden Stoffe an sarkomtragenden Ratten, die bis jetzt Unterschiede erkennen ließ, ist noch nicht abgeschlossen. Die Tumorentwicklung wird, wie neuere Untersuchungen zeigen, sowohl von hemmenden als auch von fördernden Faktoren beeinflußt, welche den östrogenen Stoffen nahestehen, wenn auch Östron selbst nicht Tumoren hervorruft.

Azobenzole bilden eine besondere Gruppe der cancerogenen Substanzen, welche, wie die Untersuchungen von Fischer, Yoshida, Shear u. a. zeigten, den cancerogenen Kohlenwasserstoffen an Wirksamkeit kaum nachstehen. Unsere eingangs erwähnten Methylderivate der Oxy-azo-benzole ebenfalls in den Kreis unserer biochemischen Untersuchungen zu ziehen, wurde auch nahegelegt durch die Analogie, welche dem chemischen Aufbau nach zwischen diesen Stoffen und den Stilbostrolen besteht. Damit sei nur auf einige der Brücken hingewiesen, welche von den Nutzstoffen der organischen Großindustrie zu den Wirkstoffen der Biochemie führen, die Zahl der bemerkenswerten Beziehungen zwischen diesen beiden Gebieten ließe sich leicht vergrößern.

Eintrag. 30. Juni 1941. [A. 58.]

<sup>16)</sup> Vgl. v. Wessely, diese Ztschr. **53**, 197 [1940].

<sup>17)</sup> Klin. Wschr. **19**, 474 [1940]. Vgl. Euler, Säberg u. Euler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **270** [1941] im Druck.

## Mathematische Erläuterungen der Zeitgleichung für die Berechnung der Oxydationsgeschwindigkeiten von NO zu NO<sub>2</sub> mit Beispielen aus der Praxis der Schwefel- und Salpetersäure-Industrie

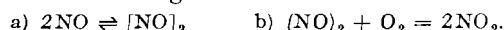
Von Dr. FRANZ PERKTOLD. Aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Curtius A.-G., Duisburg

Vielen Chemikern, die Berechnungen über die Geschwindigkeit der Stickoxydation auszuführen haben und mit der mathematischen Materie der Differential- und Integralrechnung nicht mehr völlig vertraut sind, dürfte es sicher angenehm sein, wenn die allgemeine Zeitgleichung genauer erläutert wird, ihr Anwendungsbereich abgegrenzt und für Spezialfälle der Praxis entsprechende Modifikationen entwickelt werden, die das Rechnen erleichtern. Dieses Bedürfnis ist um so größer, als die Literatur<sup>1)</sup>, soweit sie mir bekannt ist, für einen nicht völlig damit Vertrauten unklar und mit Druckfehlern behaftet ist, die das Verständnis sehr erschweren.

Ich erwähne nur den „Gmelin-Kraut“, Bd. N, S. 766, wo die allgemeine Zeitgleichung (I) falsch wiedergegeben wird und die Formel 3b auf S. 768 beim Einsetzen der dort angegebenen Konstanten unrichtige Resultate ergibt. Eine vorliegende Übersetzung der Arbeit Ssawinajew<sup>2)</sup> weist ebenfalls Druckfehler auf und läßt die nötige mathematische Klarheit vermissen, da für verschiedene Begriffe das gleiche Symbol verwendet wird.

### Entwicklung der allgemeinen Zeitgleichung.

Die Oxydation von NO zu NO<sub>2</sub> ist eine zweistufige bimolekulare Reaktion mit folgendem Reaktionsmechanismus:



<sup>1)</sup> M. Bodenstein, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **25**, 183, 381 [1918], **28**, 68 [1922]; diese Ztschr. **19**, 861 [1906], **31**, I, 145 [1918]; Chem. Ztschr. **1935**, I, 2488, 3968; Ssawinajew, Chimstroy [russ.] **7**, 419 [1935]; M. Bodenstein, Helv. chim. Acta **18**, 746 [1935].

Der Reaktionsverlauf entspricht im Endeffekt der Bruttogleichung  $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ . Bezeichnet a die O<sub>2</sub>-Konzentration zu Beginn der Reaktion, 2b die NO-Konzentration zu Beginn der Reaktion, x die zur Zeit t verbrauchte O<sub>2</sub>-Menge, wobei a, b und x in mol/l ausgedrückt sind, ferner k die Reaktionskonstante, so gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb des Temperaturbereiches von —183° bis +150° bekanntermaßen die Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) (2b-2x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = 4k(a-x)(b-x)^2$$

Setzt man  $4k = k_c$ , so gilt die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_c (a-x)(b-x)^2$$

Daraus folgt durch Integration die Zeitgleichung:

$$t = \frac{1}{k_c \cdot (a-b)^2} \left[ \frac{(a-b) \cdot x}{(b-x) \cdot b} + 2,30 \log \frac{(b-x)a}{(a-x)b} \right], \quad (I)$$

wobei t die Zeit in Minuten zum Ausdruck bringt.

### Zwei Spezialfälle.

Für den Fall, daß x gegen a und b klein ist, wenn also geringer Umsatz (NO<sub>2</sub>) im Vergleich zum anwesenden O<sub>2</sub> und NO in Betracht kommt, z. B. zwischen oder hinter den Gay-Lussac-Türmen, nähert sich der zweite Summand innerhalb der

eckigen Klammer dem Werte 0, und es ergibt sich als vereinfachte Form folgende Beziehung:

$$t = \frac{x}{k_c \cdot (a-b)(b-x)} \quad (II)$$

Während in der Originalformel  $x$ , da eine transzendenten Gleichung vorliegt, nur nach einer Näherungsmethode, z. B. „Regula falsi“ ermittelt werden kann, ist es für den oben erwähnten Fall ein leichtes  $x$  zu ermitteln, da es sich um eine lineare Gleichung handelt.

Aus vorstehender Gleichung folgt:

$$\frac{x}{b-x} = k_c \cdot t \cdot (a-b) \cdot b$$

Führt man für den Ausdruck:

$$k_c \cdot t \cdot (a-b) \cdot b$$

das Symbol  $m$  ein, so ist

$$\frac{x}{b-x} = m, \text{ und } x = \frac{m \cdot b}{m+1} \quad (III)$$

Tritt der Fall ein, daß  $a = b$  ist, wird die Originalformel I unbrauchbar, weil ein unbestimmter Ausdruck  $0/0$  entsteht. Durch Gleichsetzung von  $a$  und  $b$  erhält man folgende Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k_c(a-x)^3$$

Die Integration liefert in diesem Falle die Zeitgleichung:

$$t = \frac{1}{2k_c} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \quad (IV)$$

Eine Umformung ergibt:

$$t = \frac{(2a-x) \cdot x}{2k_c \cdot a^2 \cdot (a-x)^2} \quad (IV')$$

und für  $x$  gilt die Beziehung:

$$x = a - \frac{1}{\sqrt{2k_c \cdot t + 1/a^2}} \quad (V)$$

### Berechnung der Molkonzentration und der Konstanten.

Um die bei einem Gesamtdruck von 1 at Vol.-% in Molkonzentrationen umzurechnen, gilt die Relation:

$$1 \text{ Vol.-% bei } T^\circ \text{ Cels.} = 4,467 \cdot 273/T \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Ist die Konzentration von NO in Gramm  $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3$  angegeben, so gelten für die Umrechnung folgende Beziehungen:

$$1 \text{ g } \text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3 = 8,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

und für die Rückrechnung:

$$1 \text{ mol NO/l} = 119,4 \cdot 10^3 \text{ g } \text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3.$$

Da  $x$  die zur Zeit  $t$  umgesetzte Sauerstoffmenge in mol/l bedeutet, so ist  $2x$  die umgesetzte NO-Menge. Will man also die Reaktionszeit  $t$  für einen bestimmten Oxydationsgrad berechnen, so wird  $x$  als entsprechender Bruchteil von  $b$  eingesetzt. Z. B. für:

$$\begin{aligned} 50\% \text{ige Oxydation: } x &= b/2 \\ 10\% \text{ige Oxydation: } x &= b/10 \\ n\% \text{ige Oxydation: } x &= b \cdot n/100 \end{aligned}$$

Andererseits beträgt der Oxydationsgrad in Prozent ausgedrückt:  $100x/b$ . Die Werte von  $k_c$  fallen mit steigender Temperatur und sind geometrisch zu interpolieren. Sie betragen von  $0^\circ$ — $100^\circ$  ausgeglichen und interpoliert auf Grund der Bodensteinischen Angaben:

Tabelle 1. Werte von  $k_c \cdot 10^{-6}$  bei  $t^\circ \text{ C}$ .

$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$90^\circ$	$100^\circ$
2,09	1,91	1,75	1,59	1,50	1,41	1,31	1,25	1,18	1,12	1,065

### Modifizierte Formel nach Sswinajew.

Nach dem Vorschlag von Sswinajew ist es sehr zweckdienlich, die Zeit  $t$  in Sekunden anzugeben, die Molkonzentrationen durch Vol.-% zu ersetzen und den Temperaturfaktor in die Konstante  $k_p$  hineinzuziehen. Zwischen  $k_p$  und dem entsprechenden  $k_c$  besteht folgende Beziehung:

$$k_p = \frac{k_c}{60} \cdot \left( \frac{273}{T \cdot 2240} \right)^2$$

Auf Grund dieser Relation sind die Werte von  $k_p$  in Tab. 2 berechnet. Die Gleichungsform ist dieselbe, nur daß  $a$ ,  $b$  und  $x$  in Vol.-% und  $t$  in Sekunden ausgedrückt sind.

Tabelle 2. Werte  $k_p \cdot 10^{13}$  bei  $t^\circ \text{ C}$ .

$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$90^\circ$	$100^\circ$
6,94	5,88	5,26	4,28	3,78	3,34	2,93	2,63	2,34	2,09	1,895

Ist wiederum der Gehalt an NO in Gramm  $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3$  bei  $20^\circ$  angegeben, so folgt aus der Beziehung:

$$1 \text{ Vol.-% NO} = 53,3 \text{ g } \text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3 \cdot 273/T$$

der Umrechnungsfaktor für 1 g  $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3$  bei  $20^\circ$  = 0,02015 Vol.-%, allgemein bei  $T^\circ = 0,01875 \cdot T/273$  Vol.-%. Die Konstanten  $k_p$  nach Sswinajews Vorschlag dürfen jedoch nur in der Originalformel verwendet werden, aber nicht für die vereinfachten Formeln für die erwähnten Spezialfälle, weil dies zu unrichtigen Ergebnissen führen würde.

### Allgemeine Bemerkungen.

Während die Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  für sich allein wie die von  $\text{H}_2\text{O}$  keinen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit besitzt, kann dies nicht mehr behauptet werden, wenn sich beide gleichzeitig neben NO und  $\text{O}_2$  vorfinden, weil dann gewissermaßen die Verhältnisse einer Bleikammer vorliegen, in der kinetisch ziemlich verwickelte Verhältnisse vorliegen dürften.

Die für eine Berechnung in Frage kommende NO-Konzentration setzt sich zusammen aus der Hälfte des in NaOH absorbierbaren  $\text{N}_2\text{O}_3$  und aus dem sog. freien NO, das bei der Analyse in der auf Natronlauge folgenden  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gefunden wird.

Die Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_3$  ist nämlich nach E. Abel u. J. Proisl<sup>2)</sup> bei einer Temperatur von  $50^\circ$  und einem Partialdruck von 0,05 at zu 99,5% in NO und  $\text{NO}_2$  dissoziiert. Liegt also ein gutes Absorptionsmittel für  $\text{N}_2\text{O}_3$  vor, z. B. Schwefelsäure hoher Grädigkeit oder Natronlauge, so genügt es, 50% des vorhandenen NO zu oxydieren, um NO völlig aus der Gasphase zu entfernen.

Die Oxydation von NO in flüssiger Phase ist verschwindend klein, da Sauerstoff und Stickoxyd in schwefelsauren Lösungen nur in Bruchteilen von Vol.-% löslich sind.

### Beispiele zur Erläuterung.

#### Beispiel 1.

Die NO-Konzentration: 1 Vol.-% = 43,7 g  $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3$  bei  $60^\circ$ .  $\text{O}_2$ -Konzentration: 4 Vol.-%. Reaktionstemperatur:  $60^\circ$ . Reaktionszeit  $t$  für Oxydationsgrad 50%: ?

a) Berechnung nach Gl. I, S. 461:

$$a = 4 \cdot 4,467 \cdot \frac{273}{333} \cdot 10^{-4} = 14,63 \cdot 10^{-4}$$

$$b = \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 4,467 \cdot \frac{273}{333} \cdot 10^{-4} = 1,83 \cdot 10^{-4}$$

$$k_c = \frac{1,31 \cdot 10^{16}}{b} \quad (a-b)^2 = 1,64 \cdot 10^{-6}$$

$$x = \frac{b}{2} = 0,915 \cdot 10^{-4} \quad b-x = 0,915 \cdot 10^{-4}$$

$$a-b = 12,8 \cdot 10^{-4} \quad a-x = 13,72 \cdot 10^{-4}$$

$$t = \frac{1}{1,64 \cdot 10^{-6} \cdot 1,31 \cdot 10^{16}} = \left[ \frac{12,8 \cdot 0,915}{0,915 \cdot 1,83} + 2,3 \log \frac{0,915 \cdot 14,63}{13,72 \cdot 1,83} \right]$$

$$t = \frac{1}{2,15} (7 + 2,3 \log 0,533) = \frac{1}{2,15} (7 - 2,3 \cdot 0,2573)$$

$$t = \frac{6,409}{2,15} = 2,98 \text{ min.}$$

b) Berechnung nach Sswinajew:

$$\begin{aligned} a &= 4 \\ b &= 0,5 \\ k_p &= 2,93 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad \begin{aligned} a-b &= 3,5 \\ (a-b)^2 &= 12,25 \\ a-x &= 3,75 \\ b-x &= 0,25 \end{aligned}$$

$$t = \frac{1}{2,93 \cdot 10^{-3} \cdot 12,25} \left[ \frac{3,5 \cdot 0,25}{0,25 \cdot 0,5} + 2,3 \log \frac{0,25 \cdot 4}{3,75 \cdot 0,5} \right]$$

$$t = \frac{1000}{35,85} (7 + 2,3 \log 0,533)$$

$$t = \frac{6409}{35,85} = 179 \text{ s} = 2,98 \text{ min.}$$

#### Beispiel 2.

Die NO-Konzentration: 0,1 Vol.-% NO = 5,33  $\cdot 273/303 = 4,8$  g  $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé}/\text{m}^3$  bei  $30^\circ$ .  $\text{O}_2$ -Konzentration: 6 Vol.-%. Reaktionstemperatur:  $30^\circ$ . Reaktionszeit  $t$  für den Oxydationsgrad 30%: ?

a) Berechnung nach Gl. II ergibt:

$$a = 6 \cdot 4,467 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{303} = 24,15 \cdot 10^{-4}$$

$$b = 0,5 \cdot 6 \cdot 4,467 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{303} = 0,201 \cdot 10^{-4}$$

$$a-b = 23,95 \cdot 10^{-4}$$

$$b-x = b \cdot 0,7 = 0,1407 \cdot 10^{-4}$$

$$x = b \cdot 0,3 = 0,060 \cdot 10^{-4}$$

$$k_c = 1,59 \cdot 10^{16}$$

$$t = \frac{0,0603 \cdot 10^{-4}}{1,59 \cdot 10^{16} \cdot 23,95 \cdot 0,1407 \cdot 0,201 \cdot 10^{-12}}$$

$$t = \frac{6,03}{1,59 \cdot 23,95 \cdot 0,1407 \cdot 0,201}$$

$$t = \frac{6,03}{1,075} = 5,61 \text{ min.}$$

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 712 [1929].

b) Berechnung nach *Sawinajew*:

$$\begin{aligned}
 a &= 6,0\% & x &= 0,015 \\
 b &= 0,05\% & a-x &= 5,985 \\
 a-b &= 5,95\% & b-x &= 0,035 \\
 (a-b)^2 &= 35,4\% & k_p &= 4,28 \cdot 10^{-3} \\
 t &= \frac{1}{4,28 \cdot 10^{-3} \cdot 35,4} \left[ \frac{5,95 \cdot 0,015}{0,035 \cdot 0,05} + 2,3 \log \frac{0,035 \cdot 6}{5,985 \cdot 0,05} \right] \\
 t &= \frac{1000}{151,3} [51 + 2,3 \log 0,701] \\
 t &= \frac{1000}{151,3} [51 - 0,354] = \frac{50,646}{151,3} = 335 \text{ s} = 5,59 \text{ min}.
 \end{aligned}$$

**Beispiel 3.**

NO-Konzentration: 1,0 Vol.-% = 49,7 g HNO<sub>3</sub> · 36° Bé/m<sup>3</sup> bei 20°. O<sub>2</sub>-Konzentration: 0,5 Vol.-%. Reaktionstemperatur: 20°. Reaktionszeit t für den Oxydationsgrad 5%: ?

a) Da in diesem Falle die Größen a und b gleich sind, ist man gezwungen, die Zeitgleichung IV' zu verwenden.

$$\begin{aligned}
 a = b &= 0,5 \cdot 4,467 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{293} = 2,08 \cdot 10^{-4} \\
 x &= b \cdot 0,05 = 0,1040 \cdot 10^{-4} \\
 (a-x)^2 &= 1,976 \cdot 10^{-8} \\
 2a-x &= 4,056 \cdot 10^{-4} \\
 a^2 &= 4,33 \cdot 10^{-8} \\
 k_p &= 1,75 \cdot 10^{-4} \\
 t &= \frac{4,056 \cdot 10^{-4} \cdot 104 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot 4,33 \cdot 10^{-8}} = \frac{42,1}{59,1} = 0,712 \text{ min} = 42,7 \text{ s}.
 \end{aligned}$$

b) Eine Kontrolle der Gl. IV' ist in der Weise möglich, daß man in der Originalformel a = 0,51 Vol.-% einsetzt, für b jedoch 0,50%, so daß man bei sehr genauem Rechnen einen Näherungswert erhält.

Berechnung nach *Sawinajew*:

$$\begin{aligned}
 a &= 0,51\% & (a-b)^2 &= 1 \cdot 10^{-4} \\
 b &= 0,50\% & a-x &= 0,485 \\
 x &= 0,025\% & b-x &= 0,475 \\
 a-b &= 0,01\% & k_p &= 5,26 \cdot 10^{-3} \\
 t &= \frac{1}{5,26 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4}} \left[ \frac{0,01 \cdot 0,025}{0,475 \cdot 0,5} + 2,3026 \log \frac{0,475 \cdot 0,51}{0,485 \cdot 0,5} \right] \\
 t &= \frac{10^7}{5,26} \left[ \frac{25}{23750} - 2,3026 \cdot 0,00045 \right] \\
 t &= \frac{10^7}{5,26} (0,0010526 - 0,00103) = \frac{1226}{5,26} = 43 \text{ s}.
 \end{aligned}$$

**Beispiel 4.**

NO-Konzentration: 0,1 Vol.-% = 4,8 g HNO<sub>3</sub> · 36° Bé/m<sup>3</sup> bei 30°. O<sub>2</sub>-Konzentration: 6,0 Vol.-%. Reaktionstemperatur: 30°. Die verfügbare Reaktionszeit = 5,61 min! Oxydationsgrad: ?

Dieses Beispiel ist gewissermaßen eine Umkehrung von Beispiel 2; da x im Verhältnis zu a und b klein ist, kann Formel III S. 462 benutzt werden.

Angaben: (siehe Beispiel 2)

$$a = 24,15 \cdot 10^{-4}, b = 0,201 \cdot 10^{-4}, t = 5,61 \text{ min}, k_p = 1,59 \cdot 10^{-4}$$

Berechnung:

$$\begin{aligned}
 m &= 1,59 \cdot 10^4 \cdot 5,61 \cdot 23,95 \cdot 10^{-4} \cdot 0,201 \cdot 10^{-4} = 0,429 \\
 x &= \frac{0,429 \cdot 0,201 \cdot 10^{-4}}{1,429} = 0,0608 \cdot 10^{-4} \\
 \text{Oxydationsgrad in \%} &= \frac{100x}{b} = \frac{6,08 \cdot 10^{-4}}{0,201 \cdot 10^{-4}} = 30\%
 \end{aligned}$$

**Beispiel 5.**

NO-Konzentration: 1,0 Vol.-% = 49,7 g HNO<sub>3</sub> · 36° Bé/m<sup>3</sup> bei 20°. O<sub>2</sub>-Konzentration: 0,5 Vol.-%. Reaktionstemperatur: 20°. Reaktionszeit: 42,7 s = 0,712 min. Oxydationsgrad: ?

Dieses Beispiel ist eine Umkehrung von Beispiel 3, deshalb kommt Gl. V, S. 462, in Betracht. Daten siehe Beispiel 3.

$$\begin{aligned}
 x &= 2,08 \cdot 10^{-4} - \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 1,75 \cdot 10^4 \cdot 0,712} + \frac{1}{4,33 \cdot 10^{-8}}} \\
 x &= 2,08 \cdot 10^{-4} - \sqrt{\frac{1}{2,485 \cdot 10^4 + 23,1 \cdot 10^8}} \\
 x &= 2,08 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{5060} = 2,08 \cdot 10^{-4} - 1,977 \cdot 10^{-4} - 0,103 \cdot 10^{-4} \\
 \text{Oxydationsgrad} &= \frac{10,3 \cdot 10^{-4}}{2,08 \cdot 10^{-4}} = 4,95\%
 \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise wurden folgende Beispiele errechnet, von denen nur die Ergebnisse angeführt werden:

Tabelle 3.

Beispiel Nr.	Vol.-%		Reaktions-temperatur	Konstante k <sub>p</sub>	Oxyda-tionsgrad	Reaktions-zeit be-rechnet
	NO	O <sub>2</sub>				
6	1,0	20,6	20°	1,82 · 10 <sup>8</sup>	50%	18,6 s
7	4,0	20,0	30°	1,59 · 10 <sup>8</sup>	98%	319,0 s
8	0,02	6,0	30°	1,59 · 10 <sup>8</sup>	50%	65,0 min
9	1,0	20,6	20°	1,82 · 10 <sup>8</sup>	90%	2,75 min
10	0,1	20,8	20°	1,82 · 10 <sup>8</sup>	90%	26,0 min
11	1,0	20,6	20°	1,82 · 10 <sup>8</sup>	99%	31,4 min

**Beispiel 12.**

**Berechnung der Oxydationszeit für einen Absorptionsturm eines Schwefelsäuresystems.**

Die Analyse der nitrosen Gase am Turmein- bzw. -austritt ergebe bei Absorption mit n-NaOH und nachgeschalteter  $\frac{1}{2}$  KMnO<sub>4</sub>-Lösung folgende Werte für N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NaOH und NO in KMnO<sub>4</sub>, berechnet als g HNO<sub>3</sub> · 36° Bé/m<sup>3</sup> bei 20°:

Tabelle 4.

Meßstelle	In NaOH	In KMnO <sub>4</sub>	Vol.-% O <sub>2</sub>	Reaktions-temperatur in °C
Eingang .....	98	13,5	5	60°
Ausgang .....	31	3,6	6	—

Für die NO-Konzentration, die in die Rechnung einzusetzen ist, kommt ein Höchstwert in Frage, der sich zusammensetzt aus der Hälfte des N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> am Turmeintritt, das in der NaOH-Lösung gefunden wurde und dem NO, das vom KMnO<sub>4</sub> absorbiert wurde, in unserem Falle also 49 g + 13,5 g = 62,5 g HNO<sub>3</sub> 36° Bé und ein Mindestwert, der sich errechnet aus der Hälfte des N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> am Turmausgang und dem NO-Gehalt beim Turmeintritt, im erwähnten Falle = 15,5 g + 13,5 g = 29 g HNO<sub>3</sub> 36° Bé. Zum völligen Verschwinden des freien NO genügt eine Senkung um 6,75 g HNO<sub>3</sub> 36° Bé, was im ersten Falle einen Oxydationsgrad von 10,8%, im zweiten Falle einen Oxydationsgrad von 23,3% bedingt. Die tatsächliche Oxydationszeit liegt dann zwischen diesen zwei Werten, die sich für diese NO-Anfangskonzentrationen ergeben. Für die Umrechnung in Molkonzentrationen sind die Angaben in g HNO<sub>3</sub> · 36° Bé/m<sup>3</sup> bei 20° mit dem Reduktionsfaktor 293/333, die Vol.-% O<sub>2</sub> mit 273/333 zu multiplizieren. Die für Gl. I nötigen Werte sind also folgende:

a) Bei Annahme des Höchstwertes an NO b) Bei Annahme des Mindestwertes an NO

$$\begin{aligned}
 a &= 5 \cdot 4,46 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{333} = 18,4 \cdot 10^{-4} & \text{identisch} \\
 b &= \frac{62,5}{2} \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{333} = 2,3 \cdot 10^{-4} & b = \frac{29}{2} \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{333} = 1,07 \cdot 10^{-4} \\
 x &= b \cdot 0,108 = 0,248 \cdot 10^{-4} & x = b \cdot 0,233 = 0,248 \cdot 10^{-4} \\
 a-b &= 16,1 \cdot 10^{-4} & a-b = 17,33 \cdot 10^{-4} \\
 (a-b)^2 &= 2,59 \cdot 10^{-8} & (a-b)^2 = 3,0 \cdot 10^{-8} \\
 a-x &= 18,15 \cdot 10^{-4} & a-x = 18,15 \cdot 10^{-4} \\
 b-x &= 2,05 \cdot 10^{-4} & b-x = 0,822 \cdot 10^{-4} \\
 k_p &= 1,31 \cdot 10^4 & \text{ebenfalls}
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gl. I, S. 461, ergibt sich im Falle a) eine Reaktionszeit t = 13,26 s, im Falle b) eine Reaktionszeit t = 70,8 s. Da die Verweilzeit im Turm 85 s beträgt, so ist diese völlig ausreichend, um das gesamte freie NO bis zum N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu oxydieren, auch wenn der Mindestwert der NO-Konzentration in Rechnung gestellt wird.

**Beispiel 13.**

**Berechnung der Oxydationszeiten für einen Gay-Lussac-Turm.**

Tabelle 5.  
(Angenommene Werte berechnet als g HNO<sub>3</sub> · 36° Bé/m<sup>3</sup> bei 20°.)

Meßstelle	In NaOH	In KMnO <sub>4</sub>	Vol.-% O <sub>2</sub>	Reaktions-temperatur in °C
Turmeingang .....	28,5	2,8	6	40°
Turmausgang .....	3,0	0	6	40°

Wie im Beispiel 12 ergeben sich auch hier eine Höchst- und eine Mindest-NO-Konzentration und dementsprechend 2 Reaktionszeiten. Die entsprechenden Daten für Gl. I, S. 461, sind für beide Fälle unten angegeben.

$$\begin{aligned}
 a) & a = 6 \cdot 4,46 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{313} = 23,4 \cdot 10^{-4} & \text{ebenfalls} \\
 b) & b = 0,5 \cdot 17,05 \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{313} = 0,668 \cdot 10^{-4} & b = 0,5 \cdot 4,3 \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{313} = 0,168 \cdot 10^{-4} \\
 a-b &= 22,73 \cdot 10^{-4} & a-b = 23,23 \cdot 10^{-4} \\
 (a-b)^2 &= 5,15 \cdot 10^{-8} & (a-b)^2 = 5,4 \cdot 10^{-8} \\
 x &= \frac{1}{2} \cdot 1,4 \text{ g HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{ Bé} = 8,2\% \text{ von } b & \text{identisch} \\
 x &= 0,0548 \cdot 10^{-4} & \text{identisch} \\
 a-x &= 23,35 \cdot 10^{-4} & b-x = 0,113 \cdot 10^{-4} \\
 b-x &= 0,613 \cdot 10^{-4} & \text{ebenfalls} \\
 k_p &= 1,495 \cdot 10^4 & t = Reaktionszeit = 23,04 s \\
 & & t = Reaktionszeit = 494,4 s
 \end{aligned}$$

Da die Verweilzeit im Turm 42,7 s beträgt, besteht die Möglichkeit, daß NO unoxydiert entweicht.

**Beispiel 14.**

**Berechnung des Oxydationsgrades bei gegebener Verweilzeit im letzten Gay-Lussac-Turm eines Schwefelsäuresystems.**

Annahme: Es betrage die Verweilzeit 24,8 s, der O<sub>2</sub>-Gehalt der Abgase sei 9%, die Temperatur 30° und der Gehalt an Stickoxyden ausgedrückt in g HNO<sub>3</sub> · 36° Bé/m<sup>3</sup> bei 20° sei 4,2 g, wovon  $\frac{2}{3}$  auf N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Natronlauge und  $\frac{1}{3}$  auf NO in KMnO<sub>4</sub>-Lösung entfallen sollen. Um die Berechnung zu vereinfachen, wurde nun die Höchstkonzentration von NO angenommen und die Reduktion von 20° auf 30° unterlassen, weil diese in diesem Fall unwesentlich ist. Da die NO-Konzentration im Verhältnis zum Sauerstoffgehalt sehr klein ist, kann Gl. III, S. 462, in Anwendung kommen.

Die dazu nötigen Werte sind folgende:

$$\begin{aligned} a &= 9 \cdot 4,467 \cdot \frac{273}{303} \cdot 10^{-4} = 36,225 \cdot 10^{-4} \\ b &= 0,5 \cdot 2,8 \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} = 0,117 \cdot 10^{-4} \text{ (angenähert)} \\ a-b &= 36,108 \cdot 10^{-4} \\ k_c &= 1,59 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Durch Substitution dieser Werte ergibt sich  $m = 2,78 \cdot 10^{-2}$  und schließlich

$$x = 0,316 \cdot 10^{-4}$$

Der Oxydationsgrad ist =

$$\frac{100 \cdot x}{b} = \frac{0,316 \cdot 10^{-4}}{0,117 \cdot 10^{-4}} = 2,7\%$$

des gesamten NO bzw. 5,4% des freien NO.

Wollte man den  $O_2$ -Gehalt um 1% erhöhen, so müßte so viel Luft zugemischt werden, daß die Verweilzeit auf 22,7 s fällt. Die Durchrechnung unter diesen Verhältnissen ergibt eine Oxydation von 5,45% des freien NO, also nur eine ganz unwesentliche Besserung.

### Beispiel 15.

Berechnung der Anzahl der Aufoxidationen von NO und der dazu erforderlichen Zeit in einem Reaktionsturm.

Es werden dabei folgende Annahmen gemacht:

Die  $SO_2$ -Oxydation beträgt 95%, die Verweilzeit der Reaktionsgase sei 73,8 s und pro Sekunde sollen 222 g  $SO_2$  und 233 g  $NO \cdot NO_2$  als g  $HNO_3 \cdot 360$  Bé berechnet in den Turm gelangen. Davon entfällt ein Betrag von 66,5 g auf die in den Turm eintretenden Gase, während der Rest von 166,5 g durch Abfall des Nitrosegehaltes der Berieselungssäure geliefert werde. Der  $O_2$ -Gehalt betrage 7,0, der  $SO_2$ -Gehalt 4,92 Vol.-%, die mittlere Temperatur im Reaktionsturm 60°.

Da 1 g  $SO_2$ , 1,187 g  $N_2O_3$  = 3,735 g  $HNO_3 \cdot 360$  Bé zur Oxydation benötigt, können mit obigen 233 g 62,3 g  $SO_2$  = 28% oxydiert werden. Dabei ergibt sich eine NO-Konzentration von 4,92 · 0,56 = 2,76 Vol.-%. Läßt man nun die Oxydation des NO nur in einem Ausmaß von 10% vor sich gehen und das gebildete  $NO \cdot NO_2$  von der Rieselsäure absorbieren, so kann  $\frac{1}{6}$  vom früheren  $SO_2$ -Umsatz = 5,6% erzielt werden. Wiederholt sich diese 10%ige Aufoxidation von NO und Absorption des gebildeten  $NO \cdot NO_2$  12mal, so werden 5,6 · 12 + 28 = 95,2% des ursprünglichen  $SO_2$  in  $H_2SO_4$  umgewandelt. Die Zeitspanne für eine nur 10%ige Oxydation von NO beträgt 4,52 s, wenn das Mittel der Oxydationszeiten der ersten und der zwölften Teiloxydation als Grundlage angenommen wird. Die Anfangskonzentration an Sauerstoff beträgt nämlich im ersten Falle 7,0%, im zweiten Falle 5,5 Vol.-%, da 1,5 Vol.-%  $O_2$  durch die vorhergehenden 11 Teiloxydationen aufgezehrt sind. Die Berechnung für beide Fälle ergibt:

$$\begin{aligned} &\text{A.} \\ a &= 7,0 & a-b &= 5,12 & x &= 0,138 & a-x &= 6,862 \\ b &= 1,38 & (a-b)^2 &= 31,6 & k_p &= 2,93 \cdot 10^{-3} & b-x &= 1,242 \\ t &= \frac{1}{2,03 \cdot 10^{-3} \cdot 31,6} \cdot \left[ \frac{5,62 \cdot 0,138}{1,242 \cdot 1,38} + 2,30 \log \frac{1,242 \cdot 7,0}{6,862 \cdot 1,38} \right] = 3,98 \text{ s.} \\ &\text{B.} \\ a &= 5,5 & a-b &= 4,12 & x &= 0,138 & a-x &= 5,362 \\ b &= 1,38 & (a-b)^2 &= 17,0 & k_p &= 2,93 \cdot 10^{-3} & b-x &= 1,242 \\ t &= \frac{1}{2,93 \cdot 10^{-3} \cdot 17} \cdot \left[ \frac{4,12 \cdot 0,138}{1,242 \cdot 1,38} + 2,30 \log \frac{1,242 \cdot 5,5}{5,362 \cdot 1,38} \right] = 5,07 \text{ s.} \end{aligned}$$

Das Mittel aus beiden Werten = 4,52 s.

Für 12 Teiloxydationen benötigt man also 54,2 s, so daß also für die Absorption von  $SO_2$  und  $N_2O_3$  und für die Desorption von NO noch 19,6 s frei bleiben. Da durch einmaligen Einsatz des aktiven Nitroseanteils und der in der Gasphase enthaltenen Stickoxide 28% des  $SO_2$  umgesetzt werden, ergibt sich als Anzahl der Umsetzungen 3,57, als Anzahl der Aufoxidationen von NO 2,57. Die Zeitreserve von 19,6 s bietet genügend Spielraum, falls eine höhere Temperatur,

ein kleinerer Sauerstoffgehalt oder keine völlige Absorption des gebildeten  $NO \cdot NO_2$  vorliegen würde. Zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit von NO und der Absorptionsgeschwindigkeit von  $NO \cdot NO_2$  stellt sich ein Gleichgewicht ein, das eine bestimmte NO- und  $NO \cdot NO_2$ -Konzentration zur Folge hat.

### Beispiel 16.

Einfluß des Druckes auf die Oxydationsgeschwindigkeit.

a) Bestimmung des Zeitverbrauches für eine 50%ige Oxydation des in Koksofengasen vorhandenen NO bei gewöhnlichem Druck.

$O_2$ -Konzentration = 1 Vol.-%, NO-Konzentration =  $10^{-3}$

Vol.-% = 0,0129 g/m³, die Reaktionstemperatur = 10°, der Oxydationsgrad = 50%, die Reaktionszeit =  $t = ?$

Die Berechnung nach Szwajew ergibt:

$$\begin{aligned} a &= 1 & x &= 0,25 \cdot 10^{-3} \\ b &= 0,5 \cdot 10^{-3} & a-x &= 0,99975 \\ a-b &= 0,9995 & b-x &= 0,25 \cdot 10^{-3} \\ (a-b)^2 &= 0,999 & k_p &= 5,88 \cdot 10^{-3} \\ t &= \frac{1000}{5,88 \cdot 0,999} \left[ \frac{0,9995 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}} + 2,3 \log \frac{0,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{0,99975 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} \right] \\ t &= 170 \cdot [1999 + 2,3 \log 0,5] = 170 \cdot [1999 - 0,69] = 170 \cdot 1998,3 = 339,700 \text{ s.} \end{aligned}$$

Das entspricht  $\sim 94,4$  h.

b) Bestimmung des Zeitverbrauchs für den Fall, daß obiges Gasgemenge vorher auf 12 at komprimiert wurde unter Beibehaltung derselben Temperatur.

In diesem Falle sind die Gaskonzentrationen auf das 12fache gestiegen, obwohl die Vol.-% gleichgeblieben sind.

Statt der Angaben in Vol.-% sind also die Produkte aus Volum.-% mal Druck in at sinngemäß in die Formel einzusetzen:

$$t = \frac{1000}{5,88 \cdot 12^2 \cdot 0,999} \left[ \frac{12 \cdot 0,9995 \cdot 12 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}} + 2,3 \log \frac{12 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \cdot 1}{12 \cdot 0,99975 \cdot 12 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} \right]$$

$t = \frac{1}{144}$  des früheren Zeitverbrauchs =  $94,4/144 = 0,655 \text{ h} = 39,3 \text{ min.}$

Die Oxydationszeit ist also dem Quadrat des Gasdrucks umgekehrt proportional, während die Reaktionsgeschwindigkeit der dritten Potenz des Druckes proportional ist, wie aus der Differentialgleichung  $dx/dt = k_p \cdot (a-x)(b-x)^2$  unmittelbar einleuchtet. Dies scheint ein Widerspruch zu sein, ist es aber nicht, denn die Reaktionsgeschwindigkeit in einem bestimmten Augenblick darf nicht mit der Oxydationszeit verwechselt werden. Es ist daher unrichtig, wenn P. Schufan in seinem Aufsatz „Beiträge zur Kenntnis des Koksofengases“ behauptet, die Geschwindigkeit der  $NO_2$ -Bildung sei dem Quadrat des Druckes proportional. Für die mittlere durchschnittliche Geschwindigkeit trifft dies jedoch zu.

### Zusammenfassung.

Die zahlreichen Beispiele lassen erkennen, in welchen Fällen die vereinfachten Formeln anzuwenden sind, und daß sie ebenfalls richtige Werte liefern. Von Interesse ist auch die Tatsache, daß die allgemeine Zeitgleichung I S. 461 im Falle  $a = b$  versagt, weil sie den unbestimmen Ausdruck 0/0 liefert.

Ferner werden die verschiedenen Konzentrationsangaben — mol/l, Vol.-% und Gramm  $HNO_3 \cdot 360$  Bé/m³ — in zahlenmäßige Beziehung zueinander gebracht.

Besonders die zuletzt angeführten Beispiele veranschaulichen die Wichtigkeit einer richtigen Berechnung der Oxydationsgeschwindigkeit von NO, wenn man einen Einblick in die Reaktionsmechanismen eines Orlischen Schwefelsäure-Turmsystems erhalten will.

Einjeg. 27. März 1941. [A. 40.]

<sup>\*)</sup> Diese Ztschr. 42, 757 [1929].

Halbwertsbreite der Interferenzen jedoch nur Mittelwerte der Micellabmessungen angeben. Zweifellos handelt es sich hier um Mittelwerte der Längen, Dicken und Breiten der Micellen aus einer zahlen-, massen- oder volummäßigen Häufigkeit derselben; denn es ist wohl kaum anzunehmen, daß die Natur hier alles gleich groß werden ließ.

Nun versuchte schon Kratky, den Schwärzungsverlauf, welcher bei der Abbeugung von Röntgenstrahlen an Fasern unmittelbar in der Nähe des Zentralfleckes veranlaßt wird, qualitativ zur Ermittlung der Häufigkeit der Querschnittsabmessungen der Micellen auszuwerten. Hosemann versucht auf Grund der allgemeinen Debyeschen Streutheorie für Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten sowie der Arbeiten Guiniers nach einem neuen Auswertungsverfahren die Häufigkeit der Micellenquerschnitte und -längen in Form von Aggregationsdiagrammen anzugeben. Wenn auch diesen Experimenten sowie deren Auswertung noch beträchtliche Mängel anhaften, so scheint die Untersuchung der Nahwinkelstreuung bei einer Verfeinerung der Experimental- und Auswertungsmethodik doch derzeit am aussichtsreichsten, um zu einer Zahlen-, Volumen- oder Massenhäufigkeit der Micellquerschnitte und -längen kommen zu können.

Da diese Häufigkeit der Micellabmessungen bis jetzt wenig beachtet wurde und vor allem nicht versucht wurde, die Auswirkungen derselben auf die Fasereigenschaften in Betracht zu

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.

2. Forschungstagung am 19. Mai 1941 in Berlin.

Dr. O. Eisenhut, Reichsamt f. Wirtschaftsausbau, Berlin: Untersuchungen an nativen und regenerierten Kunstfasern.

Dipl.-Ing. L. Wallner, Forschungsinstitut des ZKR., Berlin: Strukturprobleme von Fasern auf Grund neuer Ergebnisse der Röntgenographie und Übermikroskopie.

Einleitend wird gezeigt, wie notwendig für die Erzeugung von Fasern ein besseres Verständnis der Beziehungen zwischen den Struktur- und Eigenschaftsvariationen derselben ist, da es nur dann ganz bewußt gelingen kann, Fasern mit bestimmter Eigenschaftsabstufung und entsprechendem Gebrauchswert herzustellen.

Bei der anschließenden Übersicht bisher gefundener Strukturmöglichkeiten von Cellulosefasern werden die linearen Abmessungen des Glucoseres sowie die Länge von Kettenmolekülen bestimmter Polymerisationsgrade angegeben. Diese linearen Abmessungen können heute als einigermaßen gesichert betrachtet werden.

Beim nächstgrößeren Strukturelement, dem Micell, konnten Hengstenberg und Mark auf Grund der Laueschen Formel aus der