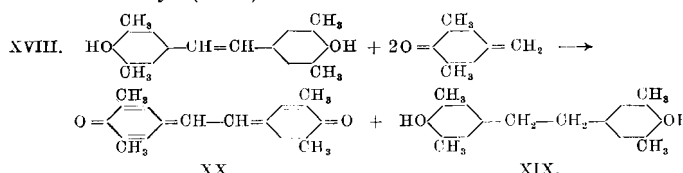


(XVIII) und das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyl (XIX) erkannten. Dieser zunächst überraschende Befund ließ sich indessen auf eine einfache Weise erklären, wenn man die an der entsprechenden o-Verbindung gewonnenen Ergebnisse in Betracht zog. Danach ist die Bildung des Stilbens so zu verstehen,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



Der Entstehung des Dibenzyls, das übrigens die Hauptmenge ausmacht, muß dann ein oxydoreduktiver Prozeß zugrunde liegen: Entweder gehen 2 Moleküle des Methylenchinons 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 Methylenchinon 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 synthetisiert¹⁵⁾, u. zw. durch Behandeln des 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylbromids mit Natriumbicarbonat, wobei zweifellos — über das Methylenchinon — die drei Körper nebeneinander entstanden.

Es ist einleuchtend, daß der intermediären Bildung von Methylenchinon 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 H₂O-Abspaltung unter Methylenchinon-

¹⁵⁾ 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 H₂O-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-Methylenchinon-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 (Diäthylstilböstrol, Östrogenin) zeigt ähnliche Wirkungen wie Östron (Follikulin) und findet in der Gynäkologie bereits ähnliche Verwendung¹⁶⁾. Bei der Prüfung der Brunstwirkung an Mäusen fanden *Kreitmayr u. Sieckmann*¹⁷⁾ 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 Methylolderivate 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 Stilböstrolen 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. *Eingeg. 30. Juni 1941. [A. 58.]*

¹⁶⁾ Vgl. v. *Wessely*, diese Ztschr. **53**, 197 [1940].

¹⁷⁾ *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 NO₂ mit Beispielen aus der Praxis der Schwefel- und Salpetersäure-Industrie

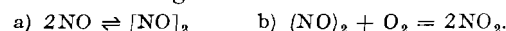
Von Dr. FRANZ PERKTOLD. Aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Curtius A.-G., Duisburg

Vielen Chemikern, die Berechnungen über die Geschwindigkeit der Stickoxydoxydation 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 Literatur¹⁾, 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*¹⁾ 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 NO₂ ist eine zweistufige bimolekulare Reaktion mit folgendem Reaktionsmechanismus:



¹⁾ *M. Bodenstein*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **25**, 183, 381 [1918], **28**, 68 [1922]; diese Ztschr. **19**, 861 [1906], **31**, 1, 145 [1918]; Chem. Ztrbl. **1935**, I, 2488, 3968; *Ssawinajew*, *Chimistry* [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 O₂-Konzentration zu Beginn der Reaktion, 2b die NO-Konzentration zu Beginn der Reaktion, x die zur Zeit t verbrauchte O₂-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:

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

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 (NO₂) im Vergleich zum anwesenden O₂ 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:

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

Während in der Originalformel x , da eine transcendente 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:

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

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:

$$1 \text{ Vol.-% bei } T^0 \text{ Cels.} = 4,467 \cdot 273/T \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Ist die Konzentration von NO in Gramm $\text{HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3$ angegeben, so gelten für die Umrechnung folgende Beziehungen:

$$1 \text{ g HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3 = 8,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

und für die Rückrechnung:

$$1 \text{ mol NO/l} = 119,4 \cdot 10^3 \text{ g HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3.$$

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 0^0 — 100^0 ausgeglichen und interpoliert auf Grund der Bodensteinschen Angaben:

Tabelle 1. Werte von $k_c \cdot 10^{-6}$ bei $t^0 \text{ C}$.

| 0^0 | 10^0 | 20^0 | 30^0 | 40^0 | 50^0 | 60^0 | 70^0 | 80^0 | 90^0 | 100^0 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 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 Ssawinajew.

Nach dem Vorschlag von Ssawinajew 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 $t^0 \text{ C}$.

| 0^0 | 10^0 | 20^0 | 30^0 | 40^0 | 50^0 | 60^0 | 70^0 | 80^0 | 90^0 | 100^0 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 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 $\text{HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3$ bei 20^0 angegeben, so folgt aus der Beziehung:

$$1 \text{ Vol.-% NO} = 53,3 \text{ g HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3 \cdot 273/T$$

der Umrechnungsfaktor für 1 g $\text{HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3$ bei $20^0 = 0,02015 \text{ Vol.-%}$, allgemein bei $T^0 = 0,01875 \cdot T/273 \text{ Vol.-%}$. Die Konstanten k_p nach Ssawinajews 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 SO_2 für sich allein wie die von H_2O keinen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit besitzt, kann dies nicht mehr behauptet werden, wenn sich beide gleichzeitig neben NO und 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 N_2O_3 und aus dem sog. freien NO, das bei der Analyse in der auf Natronlauge folgenden KMnO_4 -Lösung gefunden wird.

Die Verbindung N_2O_3 ist nämlich nach E. Abel u. J. Proisl²⁾ bei einer Temperatur von 50^0 und einem Partialdruck von 0,05 at zu 99,5% in NO und NO_2 dissoziiert. Liegt also ein gutes Absorptionsmittel für N_2O_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 $\text{HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3$ bei 60^0 . O_2 -Konzentration: 4 Vol.-%. Reaktionstemperatur: 60^0 . Reaktionszeit t für Oxydationsgrad 50%: ?

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

$$a = 4 \cdot 4,467 \cdot \frac{273}{303} \cdot 10^{-4} = 14,63 \cdot 10^{-4}$$

$$b = \frac{1}{2} \cdot 4,467 \cdot \frac{273}{303} \cdot 10^{-4} = 1,83 \cdot 10^{-4}$$

$$k_c = 1,31 \cdot 10^{-6}$$

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

$$(a-b)^2 = 1,64 \cdot 10^{-8}$$

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

$$a-x = 13,72 \cdot 10^{-4}$$

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

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

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

b) Berechnung nach Ssawinajew:

$$a = 4$$

$$b = 0,5$$

$$k_p = 2,93 \cdot 10^{-3}$$

$$x = \frac{b}{2} = 0,25$$

$$a-b = 3,5$$

$$(a-b)^2 = 12,25$$

$$a-x = 3,75$$

$$b-x = 0,25$$

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

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

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

Beispiel 2.

Die NO-Konzentration: 0,1 Vol.-% NO = $5,33 \cdot 273/303 = 4,8 \text{ g HNO}_3 \cdot 36^0 \text{ Bé/m}^3$ bei 30^0 . O_2 = Konzentration: 6 Vol.-%. Reaktionstemperatur: 30^0 . Reaktionszeit t für den Oxydationsgrad 30%: ?

a) Berechnung nach Gl. II ergibt:

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

$$b = 0,5 \cdot 0,1 \cdot 4,467 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{303} = 0,201 \cdot 10^{-4}$$

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

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

$$x = b \cdot 0,3 = 0,0603 \cdot 10^{-4}$$

$$k_c = 1,59 \cdot 10^{-6}$$

$$t = \frac{0,0603 \cdot 10^{-4}}{1,59 \cdot 10^{-6} \cdot 23,95 \cdot 0,1407 \cdot 0,201 \cdot 10^{-4}}$$

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

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

²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 712 [1929].

b) Berechnung nach *Ssawinajew*:

$$\begin{aligned} a &= 6,0\% \\ b &= 0,05\% \\ a-b &= 5,95\% \\ (a-b)^2 &= 35,4\% \\ x &= 0,015 \\ a-x &= 5,985 \\ b-x &= 0,035 \\ k_p &= 4,28 \cdot 10^{-4} \\ t &= \frac{1}{4,28 \cdot 10^{-4} \cdot 35,4} \left[\frac{5,95 \cdot 0,015}{0,035 \cdot 0,05} + 2,3 \log \frac{0,035 \cdot 6}{5,985 \cdot 0,050} \right] \\ t &= \frac{1000}{151,3} [51 + 2,3 \log 0,701] \\ t &= \frac{1000}{151,3} [51 - 0,354] = \frac{50,646}{151,3} = 335 \text{ s} = 5,59 \text{ min.} \end{aligned}$$

Beispiel 3.

NO-Konzentration: 1,0 Vol.-% = 49,7 g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé/m}^3$ bei 20°. O_2 -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.

$$\begin{aligned} a &= b = 0,5 \cdot 4,467 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{293} = 2,08 \cdot 10^{-4} \\ x &= b \cdot 0,05 = 0,1040 \cdot 10^{-4} \\ (a-x) &= 1,976 \cdot 10^{-4} \\ (a-x)^2 &= 3,9 \cdot 10^{-8} \\ 2a-x &= 4,056 \cdot 10^{-4} \\ a^2 &= 4,33 \cdot 10^{-8} \\ k_0 &= 1,75 \cdot 10^{-4} \\ t &= \frac{4,056 \cdot 10^{-4} \cdot 0,104 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot 4,33 \cdot 10^{-8} - 3,9 \cdot 10^{-8}} = \frac{42,1}{59,1} = 0,712 \text{ min} = 42,7 \text{ s;} \end{aligned}$$

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 *Ssawinajew*:

$$\begin{aligned} a &= 0,51\% \\ b &= 0,50\% \\ x &= 0,025\% \\ a-b &= 0,01\% \\ (a-b)^2 &= 1 \cdot 10^{-4} \\ a-x &= 0,485 \\ b-x &= 0,475 \\ k_p &= 5,26 \cdot 10^{-4} \\ t &= \frac{1}{5,26 \cdot 10^{-4} \cdot 1} \left[\frac{0,01 \cdot 0,025}{0,475 \cdot 0,5} + 2,3026 \log \frac{0,475 \cdot 0,51}{0,485 \cdot 0,50} \right] \\ t &= \frac{10^7}{5,26} \left[\frac{25}{23 \cdot 750} - 2,3026 \cdot 0,00045 \right] \\ t &= \frac{10^7}{5,26} (0,0010526 - 0,00103) = \frac{226}{5,26} = 43 \text{ s.} \end{aligned}$$

Beispiel 4.

NO-Konzentration: 0,1 Vol.-% = 4,8 g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé/m}^3$ bei 30°. O_2 -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 benützt werden.

Angaben: (siehe Beispiel 2)

$$a = 24,15 \cdot 10^{-4}, b = 0,201 \cdot 10^{-4}, t = 5,61 \text{ min}, k_0 = 1,50 \cdot 10^{-4}$$

Berechnung:

$$\begin{aligned} m &= 1,59 \cdot 10^4 \cdot 5,61 \cdot 23,95 \cdot 10^{-4} \cdot 0,201 \cdot 10^{-4} = 0,429 \\ x &= \frac{0,429 \cdot 0,201 \cdot 10^{-4}}{1,429} = 0,0603 \cdot 10^{-4} \\ \text{Oxydationsgrad in \%} &= \frac{100x}{b} = \frac{6,03 \cdot 10^{-4}}{0,201 \cdot 10^{-4}} = 30\% \end{aligned}$$

Beispiel 5.

NO-Konzentration: 1,0 Vol.-% = 49,7 g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé/m}^3$ bei 20°. O_2 -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.

$$\begin{aligned} x &= 2,08 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot 0,712 + \frac{1}{4,33 \cdot 10^{-8}}}} \\ x &= 2,08 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2,485 \cdot 10^6 + 23,1 \cdot 10^6}} \\ x &= 2,08 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{5060} = 2,08 \cdot 10^{-4} \cdot 1,977 \cdot 10^{-4} = 0,103 \cdot 10^{-4} \\ \text{Oxydationsgrad} &= \frac{10,3 \cdot 10^{-4}}{2,08 \cdot 10^{-4}} = 4,95\% \end{aligned}$$

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

Tabelle 3.

| Beispiel Nr. | Vol.-% | | Reaktions-temperatur | Konstante k_0 | Oxyda-tionsgrad | Reaktions-zeit be-rechnet |
|--------------|--------|--------------|----------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|
| | NO | O_2 | | | | |
| 6 | 1,0 | 20,6 | 20° | $1,82 \cdot 10^6$ | 50% | 18,6 s |
| 7 | 4,0 | 20,0 | 30° | $1,59 \cdot 10^6$ | 98% | 319,0 s |
| 8 | 0,02 | 6,0 | 30° | $1,59 \cdot 10^6$ | 50% | 65,0 min |
| 9 | 1,0 | 20,6 | 20° | $1,82 \cdot 10^6$ | 90% | 2,75 min |
| 10 | 0,1 | 20,8 | 20° | $1,82 \cdot 10^6$ | 90% | 26,0 min |
| 11 | 1,0 | 20,6 | 20° | $1,82 \cdot 10^6$ | 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 $\frac{n}{2} \text{KMnO}_4$ -Lösung folgende Werte für N_2O_3 in NaOH und NO in KMnO_4 , berechnet als g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé/m}^3$ bei 20°:

Tabelle 4.

| Meßstelle | In NaOH | In KMnO_4 | Vol.-% O_2 | 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_2O_3 am Turmeintritt, das in der NaOH-Lösung gefunden wurde und dem NO, das vom KMnO_4 absorbiert wurde, in unserem Falle also 49 g + 13,5 g = 62,5 g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé}$ und ein Mindestwert, der sich errechnet aus der Hälfte des N_2O_3 am Turmausgang und dem NO-Gehalt beim Turmeintritt, im erwähnten Falle = 15,5 g + 13,5 g = 29 g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé}$. Zum völligen Verschwinden des freien NO genügt eine Senkung um 6,75 g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé}$, 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 $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé/m}^3$ bei 20° mit dem Reduktionsfaktor 293/333, die Vol.-% O_2 mit 273/333 zu multiplizieren. Die für Gl. I nötigen Werte sind also folgende:

$$\begin{aligned} \text{a) Bei Annahme des Höchstwertes an NO} \quad & \text{b) Bei Annahme des Mindestwertes an NO} \\ a &= 5 \cdot 4,46 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{273}{333} = 18,4 \cdot 10^{-4} & \text{identisch} \\ b &= \frac{62,5}{2} \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{333} = 2,3 \cdot 10^{-4} & b = \frac{29}{2} \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{333} = 1,07 \cdot 10^{-4} \\ x &= b \cdot 0,108 = 0,248 \cdot 10^{-4} & x = b \cdot 0,233 = 0,248 \cdot 10^{-4} \\ a-b &= 16,1 \cdot 10^{-4} & a-b = 17,33 \cdot 10^{-4} \\ (a-b)^2 &= 2,59 \cdot 10^{-8} & (a-b)^2 = 3,0 \cdot 10^{-8} \\ a-x &= 18,15 \cdot 10^{-4} & a-x = 18,15 \cdot 10^{-4} \\ b-x &= 2,05 \cdot 10^{-4} & b-x = 0,822 \cdot 10^{-4} \\ k_0 &= 1,31 \cdot 10^{-4} & \text{ebenfalls} \end{aligned}$$

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_2O_3 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 $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé/m}^3$ bei 20°.)

| Meßstelle | In NaOH | In KMnO_4 | Vol.-% O_2 | 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.

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & a = 0 \cdot 4,467 \cdot \frac{273}{313} \cdot 10^{-4} = 23,4 \cdot 10^{-4} \\ & b = 0,5 \cdot 17,05 \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{313} = 0,668 \cdot 10^{-4} \\ & a-b = 22,73 \cdot 10^{-4} \\ & (a-b)^2 = 5,15 \cdot 10^{-8} \\ & x = \frac{1}{2} \cdot 1,4 \text{ g } \text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé} = 8,2\% \text{ von } b \\ & x = 0,0548 \cdot 10^{-4} \\ & a-x = 23,35 \cdot 10^{-4} \\ & b-x = 0,613 \cdot 10^{-4} \\ & k_0 = 1,495 \cdot 10^{-4} \\ & t = \text{Reaktionszeit} = 23,04 \text{ s} \\ \text{b)} \quad & \text{ebenfalls} \\ & b = 0,5 \cdot 4,3 \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{293}{313} = 0,168 \cdot 10^{-4} \\ & a-b = 23,23 \cdot 10^{-4} \\ & (a-b)^2 = 5,4 \cdot 10^{-8} \\ & \text{identisch} \\ & \text{identisch} \\ & b-x = 0,113 \cdot 10^{-4} \\ & \text{ebenfalls} \\ & t = \text{Reaktionszeit} = 494,4 \text{ s} \end{aligned}$$

Da die Verweilzeit im Turm 42,7 s beträgt, besteht die Möglichkeit, daß NO unoxidiert 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_2 -Gehalt der Abgase sei 9%, die Temperatur 30° und der Gehalt an Stickoxyden ausgedrückt in g $\text{HNO}_3 \cdot 36^\circ \text{Bé/m}^3$ bei 20° sei 4,2 g, wovon $\frac{2}{3}$ auf N_2O_3 in der Natronlauge und $\frac{1}{3}$ auf NO in KMnO_4 -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:

$$\begin{aligned} a &= 9,4467 \cdot \frac{273}{303} \cdot 10^{-4} = 36,225 \cdot 10^{-4} \\ b &= 0,5 \cdot 2,8 \cdot 8,38 \cdot 10^{-4} = 0,117 \cdot 10^{-4} \text{ (angenähert)} \\ a-b &= 36,108 \cdot 10^{-4} \\ k_0 &= 1,59 \cdot 10 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} x &= 0,316 \cdot 10^{-4} \\ \text{Der Oxydationsgrad ist} &= \frac{100 \cdot x}{b} = \frac{0,316 \cdot 10^{-4}}{0,117 \cdot 10^{-4}} = 2,7\% \end{aligned}$$

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 Autoxydationen 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 $HNO_3 \cdot 36^0$ Bé berechnet in den Turm gelangen. Davon entfallt ein Betrag von 66,5 g auf die in den Turm eintretenden Gase, während der Rest von 166,5 g durch Abfall des Nitrogehaltes der Berieselungssäure geliefert werde. Der O_2 -Gehalt betrage 7,0, der SO_2 -Gehalt 4,92 Vol.-%, die mittlere Temperatur im Reaktionsturm 60^0 .

Da 1 g SO_2 1,187 g N_2O_3 = 3,735 g $HNO_3 \cdot 36^0$ 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 $\frac{1}{5}$ vom früheren SO_2 -Umsatz = 5,6% erzielt werden. Wiederholt sich diese 10%ige Autoxydation von NO und Absorption des gebildeten $NO \cdot NO_2$ 12mal, so werden $5,6 \cdot 12 + 28 = 95,2\%$ des ursprünglichen SO_2 in H_2SO_4 umgewandelt. Die Zeitdauer 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:

$$\begin{aligned} \text{A.} \quad a &= 7,0 & a-b &= 5,62 & x &= 0,138 & a-x &= 6,862 \\ b &= 1,38 & (a-b)^2 &= 31,6 & k_p &= 2,93 \cdot 10^{-3} & b-x &= 1,242 \\ t &= \frac{1}{2,93 \cdot 10^{-3} \cdot 31,6} \cdot \left[\frac{5,62 \cdot 0,138}{1,242 \cdot 1,38} + 2,30 \log \frac{1,242 \cdot 7,0}{6,862 \cdot 1,38} \right] = 3,96 \text{ s.} \\ \text{B.} \quad a &= 5,5 & a-b &= 4,12 & x &= 0,138 & a-x &= 5,362 \\ b &= 1,38 & (a-b)^2 &= 17,0 & k_p &= 2,93 \cdot 10^{-3} & b-x &= 1,242 \\ t &= \frac{1}{2,93 \cdot 10^{-3} \cdot 17} \cdot \left[\frac{4,12 \cdot 0,138}{1,242 \cdot 1,38} + 2,30 \log \frac{1,242 \cdot 5,5}{5,362 \cdot 1,38} \right] = 5,07 \text{ s} \end{aligned}$$

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 Nitroanteils und der in der Gasphase enthaltenen Stickoxyde 28% des SO_2 umgesetzt werden, ergibt sich als Anzahl der Umsetzungen 3,57, als Anzahl der Autoxydationen 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 = 10^0 , der Oxydationsgrad = 50%, die Reaktionszeit = t = ?

Die Berechnung nach Ssawinajew ergibt:

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

Das entspricht $\sim 94,4$ h.

b) Bestimmung des Zeitverbrauches 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:

$$\begin{aligned} t &= \frac{1000}{5,88 \cdot 12 \cdot 0,999} \left[\frac{12 \cdot 0,9995 \cdot 12 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}} + 2,3 \log \frac{12 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \cdot 1}{12 \cdot 0,99975 \cdot 12 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} \right] \\ t &= \frac{1}{144} \text{ des früheren Zeitverbrauches} = 94,4/144 = 0,655 \text{ h} = 39,3 \text{ min.} \end{aligned}$$

Die Oxydationszeit ist also dem Quadrat des Gasdrucks umgekehrt proportional, während die Reaktionsgeschwindigkeit der dritten Potenz des Druckes proportional ist, wie aus der Differentialgleichung $dx/dt = k_0 \cdot (a-x)(b-x)^2$ 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. Schuftan in seinem Aufsatz „Beiträge zur Kenntnis des Koksofengases“³⁾ 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 unbestimmten Ausdruck 0/0 liefert.

Ferner werden die verschiedenen Konzentrationsangaben — mol/l, Vol.-% und Gramm $HNO_3 \cdot 36^0$ 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 Oplischen Schwefelsäure-Turmsystems erhalten will.

Einjag. 27. März 1941. [A. 40.]

³⁾ Diese Ztschr. 42, 757 [1929].

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 Eigenschafts-abstufung und entsprechendem Gebrauchswert herzustellen.

Bei der anschließenden Übersicht bisher gefundener Strukturelemente von Cellulosefasern werden die linearen Abmessungen des Glucoserestes 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

Halbwertsbreite der Interferenzen jedoch nur Mittelwerte der Micellabmessungen angeben. Zweifelloso 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 Zentralflecks 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