

# Kinetik der untersalpetrigen Säure

Von

E. ABEL und J. PROISL  
korr. Mitglied d. Akad.  
d. Wissenschaften

## I. Hyponitrit in alkalischer Lösung

Von

E. ABEL, A. ORLICEK und J. PROISL

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

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 3. 1938)

Es wird in alkalischer Lösung die Kinetik des Zerfalles von Hyponitrit in Stickoxydul und Alkali innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches bei verschiedenen Temperaturen untersucht.  $\text{OH}^-$ -Ionen wirken stark verzögernd. Die Diskussion der ermittelten Geschwindigkeitsgleichung führt zu einem recht durchsichtigen Reaktionsmechanismus, innerhalb dessen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang — zumindest bruttogemäß — Zerfall von untersalpetriger Säure ist. Die erhaltene Kinetik läßt Schlüsse auf die Dissoziationsverhältnisse dieser Säure zu.

Unsere Untersuchungen über den Mechanismus der Schwefelsäurebildung im Bleikammerprozeß<sup>1</sup> haben unsere Aufmerksamkeit auf die Zwischenverbindung  $\text{HNO}$  gelenkt, die auch bei verschiedenen anderen Reaktionen<sup>2</sup>, an denen Stickstoff beteiligt ist, eine entscheidende Rolle zu spielen scheint. Die genannte Verbindung ist sehr wahrscheinlicher Weise die Quelle, der das Stickoxydul entstammt, das, nach unseren Ergebnissen, bei Umsatz von schwefliger mit salpetriger Säure, dieser Primärreaktion des Bleikammervorganges (neben Stickoxydul), auftritt; da nun Stickoxydul auch das Zersetzungsprodukt der untersalpetrigen Säure ist, als deren Bruchstück der Zwischenstoff  $\text{HNO}$  — zumindest formelgemäß — gelten kann, so haben wir die Untersuchung der Chemie

<sup>1</sup> E. ABEL und J. PROISL, *Mh. Chem.* **66** (1935) 6; **70** (1937) 201.

<sup>2</sup> Literatur siehe E. ABEL und J. PROISL, l. c. I, 26; ferner: H. BÜTEFISCH, *Z. Elektrochem.* **41** (1935) 373; M. BODENSTEIN, *Z. Elektrochem.* **41** (1935) 466; *Z. angew. Ch.* **48** (1935) 327; **50** (1937) 604; internat. Kongreß f. Chemie, Madrid 1934, Berichte III, 475; L. ANDRUSSOW, *Z. angew. Chem.* **48** (1935) 593; H. MURAOUB, *Bull. Soc. chim. France* [5] **3** (1936) 265; L. CAMBI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69** (1936) 2027; vgl. aber auch G. ODDO und E. DELEO, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69** (1936) 294, und G. ODDO, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70** (1937) 412.

und Kinetik dieser Säure und ihrer Salze in etwas weiterem Umfang in Angriff genommen. Wir berichten zunächst über ihr Verhalten in alkalischer Lösung.

### Herstellung von Hyponitrit.

Eine der Voraussetzungen für Durchsichtigkeit der Ergebnisse war offenbar in der Reinheit der Ausgangssubstanz, des Hyponitrits, gelegen; in dieser Hinsicht scheint bisher nicht durchwegs die erforderliche Sorgfalt gewaltet zu haben, wenigstens glauben wir, daß manche der in der Literatur enthaltenen Angaben auf den Umstand zurückzuführen seien, daß der Ausgangsstoff nicht hinreichend frei von nachbarlichen Oxydationsstufen gewesen sein mochte; die Gefahr solcher Verunreinigungen ist, wie wir aus eigener Erfahrung wissen, bei einem Produkt in Zwischenstellung, wie sie die untersalpetrige Säure einnimmt, in der Tat leicht hin vorhanden.

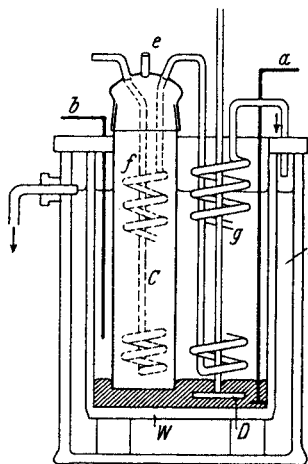


Fig. 1.

Die Herstellung von Hyponitrit erfolgte aus Natriumnitrit<sup>3</sup> unter Reduktion desselben mit — elektrolytisch gebildetem<sup>4</sup> — Natriumamalgam<sup>5</sup>, in einem Apparat (Fig. 1),

<sup>3</sup> Die Bildung aus Na und NO [E. WEITZ und W. VOLLMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 (1924) 1015; E. ZINTL und A. HARDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 66 (1931) 760] kann, gerade auch in Hinblick auf die Befunde der letztgenannten Forscher, nicht schlechthin als Darstellungsmethode für Hyponitrit angesprochen werden; Untersuchungen in dieser Richtung sind in unserem Institute im Gange. Das Gleiche gilt wohl auch für die Synthese aus H und NO [P. HARTECK, Ber. dtsh. chem. Ges. 66 (1933) 423].

<sup>4</sup> Vgl. W. ZORN, Ber. dtsh. chem. Ges. 12 (1879) 1509.

<sup>5</sup> E. DIVERS, Proc. Roy. Soc. London 19 (1871) 425; Chem. News 23 (1871) 206; J. chem. Soc. London 43 (1883) 443; 75 (1899) 95; W. ZORN, Ber. dtsh. chem. Ges. 10 (1877) 1306; J. D. VON DER PLAATS, Ber. dtsh. chem. Ges. 10 (1877) 1507; E. DIVERS und T. HAGA, J. chem. Soc. London 45 (1884) 78; A. THUM, Mh. Chem. 14 (1893) 297; A. HANTZSCH und L. KAUFMANN, Liebigs Ann. Chem. 292 (1896) 317; J. R. PARTINGTON und CH. CH. SHAH, J. chem. Soc. London 1931, 2071; vgl. auch L. VANINO, „Praeparative Chemie“, 2. Aufl., 1921, Verlag F. Enke, Stuttgart, S. 313, 510. — Über den Ersatz von Natriumamalgam durch Magnesiumamalgam siehe P. NEOGI und B. L. NANDI, J. chem. Soc. London, 1928,

der eine automatische Gewinnung von Hyponitrit gestattete, eine Arbeitsweise, die sich in Hinblick auf den erheblichen Substanzverbrauch, den unsere Arbeiten erheischten, recht sehr empfahl. Am Boden eines wannenförmigen Gefäßes (*W*) befand sich eine etwa 20 mm hohe, als Kathode dienende Quecksilberlage, die mit Natronlauge überschichtet war; Stromzuführung durch den isoliert eingeführten Eisendraht *a*; das in die Natronlauge tauchende Nickelblech (*b*) ist Anode; die zu reduzierende Nitritlösung wird in das unten offene, in das Quecksilber soweit eingesenkte Reaktionsrohr *C* gefüllt, daß Mischung zwischen Reaktionsflüssigkeit und Elektrolyt nicht statthat. Für Rührung des entstehenden Amalgams sorgt ein in das Quecksilber eingeführter Flügelrührer (*D*), für innige Wechselwirkung des Amalgams mit der Nitritlösung ein CO<sub>2</sub>-freier Luftstrom, der durch das Rohr *e* eingeleitet wird und gleichzeitig den Zutritt von CO<sub>2</sub> zum Reduktionsraum fernhält; die erforderliche Kühlung des Elektrolyt- und Reaktionsraumes wird durch Wasserzirkulation in Kühlschlangen (*f*, *g*) und im Gefäßmantel (*h*) erreicht. Bei — allmählich erfolgender — Beschickung des Reaktionsrohres mit 1 l CO<sub>2</sub>-freier Lösung von 200 g NaNO<sub>2</sub> + 50 g NaOH reduziert die Zelle, die im Dauerbetrieb etwa 1—2 Amp. aufnahm, durchschnittlich innerhalb 48 Stunden das gesamte Nitrit (Nachweis mittels *J'*<sup>6</sup>); kleine Mengen etwa gebildeten Hydroxylamins werden durch aufgeschlämmtes HgO zerstört bzw. in Hyponitrit übergeführt<sup>7</sup>. Zur Isolierung des Hyponitrits bewährte sich die schon von M. BERTHELOT und J. OGIER<sup>8</sup> angegebene Methode der Fällung als Silbersalz<sup>9</sup>. Die den Elektro-

1449. — Reduktion von Nitrit durch schweflige Säure über Hydroxylamindisulfosäure (E. DIVERS und T. HAGA, l. c.; A. KIRSCHNER, Z. anorg. Chem. **16** (1898) 424; F. RASCHIG, „Schwefel- und Stickstoff-Studien“, 1924, Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig, S. 93ff.; J. R. PARTINGTON und CH. CH. SHAH, l. c.; J. chem. Soc. London 1932, 2589) führt zwar zu größeren Ausbeuten, erwies sich aber für unsere Zwecke in Hinblick auf die störende Wirkung der schwer entfernbaren schwefligen Säure nicht als empfehlenswert.

<sup>6</sup> *J'* ist in schwefelsaurer Lösung gegenüber H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entgegen andersartigen Ansichten (E. DIVERS, l. c.; VAN DER PLAATS, l. c.) indifferent (A. THUM l. c., F. RASCHIG, l. c.; J. R. PARTINGTON und CH. CH. SHAH, l. c.). — Über eine potentiometrische Bestimmung von Hyponitrit neben Nitrit siehe E. ZINTL und H. H. VON BAUMBACH, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1931) 88.

<sup>7</sup> F. RASCHIG, l. c.

<sup>8</sup> M. BERTHELOT und J. OGIER, C. R. Acad. Sci. Paris **96** (1883) 31; Ann. Chim. Physique [6] **4** (1885) 233.

<sup>9</sup> Vgl. die in Anm. 5 angegebene Literatur; ferner: W. WISLICENUS, Ber. dtsh. chem. Ges. **26** (1893) 771; P. CH. RAY und A. CH. GANGULI, J. chem. Soc.

lyseur verlassende alkalische Endlauge wird verdünnt, mit Salpetersäure (und Phenolphthalein<sup>10a</sup>) schnell<sup>10b</sup> neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt; die am Silbersalz vorzunehmenden Operationen (Dekantation, Waschung usw.) sind unter Lichtschutz durchzuführen<sup>11</sup>. Die Weiterbehandlung des Silberhyponitrits erfolgte auf dem Wege der Umsetzung mit Jodid<sup>12</sup>; konzentrierte KJ-Lösung wird einer Aufschlammung des Silbersalzes solange zugesetzt, bis ein kleiner  $J'$ -Überschuß feststellbar ist, der wiederum durch ein wenig Silberhyponitrit weggenommen wird. Die im Filtrat zurückbleibende, der Löslichkeit des Silbersalzes entsprechende Spur Silber scheidet sich im Licht innerhalb einiger Tage praktisch vollständig als schwarzes Pulver ab. Das auf diese Weise hergestellte Kaliumhyponitrit<sup>13</sup> wird in alkalischer Lösung, vor Licht geschützt, in der Kälte aufbewahrt (vgl. weiter unten).

#### Analyse des Hyponitrits. Stöchiometrie seines Selbstzerfalles.

Zur Kenntnis des Reinheitsgrades des Hyponitrits — im Zeitpunkte seiner Gewinnung und während der Dauer seines Bestandes —, sowie in Hinblick auf dessen jeweilige Bestimmung wurden die in der Literatur diskutierten Analysenmethoden einer Überprüfung unterzogen. *Acidimetrische* Titration in Form der Differenz des Säureverbrauches einerseits mit Methylorange als Indikator (Gesamtalkali), andererseits mit Phenolphthalein (freies Alkali + Hälfte des Hyponitrit-Alkalis) scheidet nicht nur in Rücksicht auf vorhandene  $CO_2$  aus, sondern auch wegen Unvermeid-

---

London 91 (1907) 1399; P. CH. RAY und R. DE, J. chem. Soc. London 109 (1916) 122. — Der von einigen Autoren vorgeschlagene Weg der Auskristallisation des Natriumsalzes im Wege der Eindampfung erwies sich nicht als günstig.

<sup>10a</sup> Methylorange wird vom Silbersalz adsorbiert und wirkt daher in weiterer Folge verfärbend.

<sup>10b</sup> Zur Vermeidung von Verlusten; vgl. weiter unten.

<sup>11</sup> Beispiel einer Analyse (lufttrockenes Salz): Gefunden: Ag 77·0%, N 9·8%, bezogen auf Ag 12·7%; berechnet: Ag 78·25%, N 10·15%, bezogen auf Ag 12·97%.

<sup>12</sup> E. DIVERS, l. c. — Chlorid (F. RASCHIG, l. c.) ist weniger günstig, da AgCl in alkalischer oder neutraler Hyponitritlösung unter Bildung eines Komplexes etwas löslich ist.

<sup>13</sup> Ausbeute, bezogen auf  $NaNO_2$ , etwa 7—8%.

lichkeit von Hyponitritverlusten bei Annäherung an den Neutralisationspunkt, eine Sachlage, auf die wir in der Folge zurückkommen werden.

*Oxydimetrisch* fanden wir lediglich die bereits von A. THUM<sup>14</sup> angegebene Titration mittels  $\text{KMnO}_4$  geeignet: Zusatz *überschüssigen* Permanganats zur *alkalischen* Lösung, Rücktitration nach Ansäuerung (mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4$ ). Bei richtiger Ausführung (erheblicher Überschuß an  $\text{KMnO}_4$ <sup>15</sup>, nicht zu hoher Alkaligehalt der Lösung<sup>16</sup>, angemessenes Zeitintervall vor Ansäuerung<sup>17</sup>) führt diese Bestimmung zu durchaus übereinstimmenden Ergebnissen<sup>18</sup> unter Oxydation des Hyponitrits ausschließlich zu Nitrat. *Saure* Lösungen von Hyponitrit ( $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) können mittels Permanganats *nicht* titriert werden; das Hilfsmittel, zwischenzeitlich zu neutralisieren oder alkalisch zu machen, führt zu Verlusten<sup>19</sup>.

Bestimmung des *Stickstoffs* an Hand der Reduktion zu  $\text{NH}_3$  (mittels DEVARDA'scher Legierung) ist nur nach erfolgter Oxydation (mittels  $\text{KMnO}_4$ <sup>20</sup>) durchführbar, nicht aber unmittelbar an

<sup>14</sup> L. c. Weder Titration der alkalischen Lösung mit angesäuertem Permanganat (F. RASCHIG, l. c.), noch, wie es scheint, Rücktitration des  $\text{KMnO}_4$ -Überschusses in alkalischem Medium (A. THUM, l. c.) führt zu befriedigenden Ergebnissen.

<sup>15</sup> Es empfiehlt sich, mindestens etwa das Dreifache des der Stöchiometrie  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$  entsprechenden Betrages zuzusetzen; das 2½fache dieses Betrages wäre von nöten, erfolgte, wofür die Färbung einigermaßen spricht, im alkalischen Medium Reduktion nur zu  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , Oxydation nur zu Nitrit.

<sup>16</sup> Um Zersetzung von Permanganat unter  $\text{O}_2$ -Entwicklung zu vermeiden; vgl. z. B. STAMM, Z. angew. Ch. 47 (1934) 791.

<sup>17</sup> 10–15'; die Oxydation in alkalischer Lösung beansprucht eine gewisse Zeitdauer, die jedoch andererseits nicht über das erforderliche Maß verlängert werden soll (vgl. vorstehende Anmerkung).

<sup>18</sup> Analysenbeispiel: 25'0  $\text{cm}^3$  0'0490 *n*  $\text{KMnO}_4$  + 15'0  $\text{cm}^3$  alkalische ((OH') = = 0'40) Hyponitritlösung; nach 15' angesäuert, mit 20'0  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung versetzt und mit der gleichen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung rücktitriert; Blindverbrauch: 5'78  $\text{cm}^3$   $\text{KMnO}_4$ ; Analysenverbrauch: 11'46, 11'52, 11'44, 11'47, 11'49, 11'47, im Mittel 11'47  $\text{cm}^3$   $\text{KMnO}_4$ , entsprechend ( $\text{N}_2\text{O}_4$ '') = 0'00233 *m*. (Runde Klammerung bezeichne analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration; Mol/L.) — Es empfiehlt sich, Blindprobe und Analyse in möglichst übereinstimmender Weise durchzuführen.

<sup>19</sup> Vgl. oben S. 4. Soweit wir sehen, ist diesfalls die einzig verlässliche Bestimmung die des Gehalts an entwickelbaren  $\text{N}_2\text{O}$ . — Siehe auch A. KIRSCHNER, l. c.; A. HANTZSCH und A. SAUER, Liebigs Ann. Chem. 299 (1898) 87; L. CAMBI, Gazz. chim. Ital. 59 (1929) 776; J. R. PARTINGTON und CH. CH. SHAH, l. c.

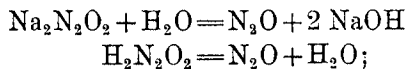
<sup>20</sup> Es macht hierbei keinen Unterschied, ob die Oxydation lediglich in alkalischem Medium erfolgt ist, oder weiterhin auch in sauerem.

Hyponitrit selbst, da bemerkenswerter Weise dessen Stickstoff durch DEVARDasche Legierung nicht zu Ammoniak reduziert wird.

Auf Grund dieser analytischen Feststellungen konnte nun einerseits die Frage nach dem Reinheitsgrad unseres Ausgangsproduktes, andererseits die für die Kinetik des Selbstzerfalles wesentlichste Vorfrage nach der *Stöchiometrie* dieses Vorganges beantwortet werden. Proben auf dem oben angegebenen Wege hergestellter Hyponitritlösungen wurden einerseits hinsichtlich ihres Oxydationswertes und ihres N-Gehaltes analysiert, andererseits teils in alkalischer, teils in (schwefel-)saurer Lösung quantitativer Zersetzung unterworfen; die Zersetzungsprodukte wurden gesammelt und einer sorgfältigen Analyse zugeführt; letztere erfolgte einerseits (a) im Wege der Verbrennung mit Wasserstoff (DREHSCHMIDT-Kapillare) in dem von uns bei unseren Schwefelsäure-Arbeiten benützten Apparate<sup>21</sup>, späterhin auch interferometrisch, andererseits (b) auf die weiter unten zu beschreibende Weise (Messung des Druckanstiegs), deren wir uns bei unseren kinetischen Versuchen bedienten. Beispiel einer Versuchsreihe:

	( $N_2O_2''$ )
DEVARDAsche Legierung	0'0824, 0'0820 <sup>22</sup>
Permanganat	0'0796, 0'0803
Berechnet aus $N_2O$ ,	} (a) 0'0815 (b) 0'0820 <sup>23</sup> ;
dem <i>alleinigen</i>	
Zersetzungsprodukte	

*demnach verläuft die Zersetzung von Hyponitrit, in alkalischem und saurem Medium, ausschließlich unter  $N_2O$ -Entwicklung<sup>24</sup>, nach den Bruttoreaktionen:*



<sup>21</sup> E. ABEL und J. PROISL, l. c.

<sup>22</sup> Die Fehlermöglichkeiten bei den analytischen Bestimmungen mit DEVARDascher Legierung einerseits, mit  $KMnO_4$  andererseits liegen, wie man leicht erkennt, in entgegengesetzter Richtung, woraus kleine Differenzen zwischen den beiderseitigen Ergebnissen gelegentlich erwachsen.

<sup>23</sup> Etwa vorangegangener geringfügiger Zersetzung entstammendes  $N_2O$  wird hier natürlich mitbestimmt.

<sup>24</sup> Insbesondere sei betont, daß bei Zerfall reinen Hyponitrits Stickstoff *nicht* auftritt.

anderslautende Literaturangaben<sup>25</sup> müssen wohl auf — bei stöchiometrisch reiner Substanz nicht auftretende — Nebenreaktionen zurückzuführen sein<sup>26</sup>.

### Versuchsanordnung; Versuchsdurchführung; Berechnung.

Die Kinetik der Zersetzung von  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung zu  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH}$  läßt sich, gemäß obiger Ausführungen, durch oxydimetrische Titration mittels  $\text{KMnO}_4$  bei Einhaltung der genannten Ausführungsbedingungen verfolgen, und soweit wir diesen Weg einschlugen, bedarf der Versuchsgang keiner weiteren Erörterung.

Wir haben indessen diese Kinetik auch an Hand des entwickelten  $\text{N}_2\text{O}$  verfolgt, nicht nur behufs Kontrolle unserer Ergebnisse, sondern insbesondere in Hinblick auf den Umstand, daß, wie sich ergab, in saurem Medium ein anderer Weg als der der Gasmessung kaum zur Verfügung steht<sup>27</sup>, wir daher einer diesbezüglichen Anordnung schon aus diesem Grunde bedurften. Die Messung der jeweils entwickelten  $\text{N}_2\text{O}$ -Menge erfolgte unter Konstanthaltung des Gasvolumens durch Registrierung des jeweiligen Druckanstieges. Die in ihren wesentlichen Teilen von Schliffen und Schlauchverbindungen freie Apparatur (Fig. 2) enthielt das Reaktionsgefäß *A* — ein mit einem Dom versehener liegender Zylinder von etwa  $150\text{ cm}^3$  Inhalt —, das im Thermostaten in dauernd heftiger Schüttelung gehalten

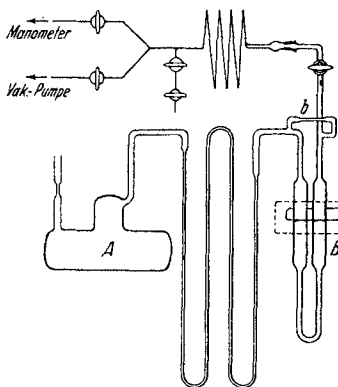


Fig. 2.

<sup>25</sup> Vgl. z. B. A. HANTZSCH und L. KAUFMANN, l. c.; A. HANTZSCH und L. SAUER, l. c.; P. CH. RAY und A. CH. GANGULI, J. chem. Soc. London 91 (1907) 1866; E. DIVERS, l. c.; Proc. Chem. Soc. London 24 (1908) 17; L. CAMBI, l. c.; W. MANCHOT und G. LEHMANN, Liebigs Ann. Chem. 470 (1929) 258; J. R. PARTINGTON und CH. CH. SHAH, l. c.

<sup>26</sup> Innerhalb langer Zeitperioden wird ein ganz minimaler Gehalt an Nitrit nachweisbar (vgl. A. HANTZSCH und L. KAUFMANN, l. c.; J. R. PARTINGTON und CH. CH. SHAH, l. c.), ohne daß jedoch von dieser Seite her irgend eine merkliche Störung eintritt.

<sup>27</sup> Vgl. S. 5, sowie Anm. 19.

werden konnte; eine elastische, mehrfach *S*-fach gebogene Glaskapillare bewirkte die Verbindung mit dem durch die Abschmelzkapillare *b* überbrückbaren, als Nullinstrument dienenden Differentialmanometer *B*, das seinerseits mittels Schliffes mit dem außerhalb des Thermostaten angeordneten Ablesemanometer (in Figur nicht eingezeichnet) verbunden war; Reaktionsgefäß und die beiden Manometer waren an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Die ganze Anordnung konnte, soweit sie im Thermostaten eingebaut war, aus letzterem bequem entfernt und der Gasinhalt der Analyse zugeführt werden.

Nach Beschickung des Reaktionsgefäßes mit Hyponitritlösung wird der Apparat evakuiert, Kapillare *b* abgeschmolzen, das Differentialmanometer, das durch ein Schaufenster beobachtbar ist, auf gleiches Niveau eingestellt und am Ablesemanometer der Quecksilberstand in beiden Schenkeln (Niveauunterschied  $\Delta_0$ , <sup>28</sup> mm Hg) mittels einer geeigneten, genauen Ablesevorrichtung abgelesen. Nach Maßgabe der Zersetzung steigt der N<sub>2</sub>O-Druck innerhalb des Reaktionsraumes, und in gleichem Masse wird dauernd Luft in das Ablesemanometer eingeschleust. Die Abnahme  $d\Delta$  des jeweiligen Niveauunterschiedes  $\Delta$  mißt die jeweilige Druckzunahme  $dp$ . Zur — beschleunigten — Bestimmung des nach quantitativer Zersetzung erreichbaren Enddruckes  $p_\infty$  wird das Aggregat aus dem Thermostaten entfernt, im Wasserbad bis zum vollständigen Zerfall erhitzt und nach Wiedereinsetzung in den Thermostaten  $\Delta_\infty$  gemessen. Besondere Aufmerksamkeit war darauf gerichtet, das Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Gasraum dauernd aufrechtzuerhalten; als Kriterium diente die Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Schüttelgeschwindigkeit. Weiterhin versicherten wir uns mit Rücksicht auf die bekannte Neigung von N<sub>2</sub>O zur Übersättigung der geeigneten Wirksamkeit unserer Anordnung, indem wir die Zeitdauer beobachteten, die eine mit N<sub>2</sub>O unter Atmosphärendruck gesättigte Lange, in unserem Schüttelapparat unter verminderten Druck gesetzt, bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes (Konstanz von  $\Delta$ ) benötigte; sie zählte nach einigen wenigen Sekunden.

Ist  $\rho$  der Proportionalitätsfaktor, der die Differenz  $\Delta - \Delta_\infty$  der Niveauunterschiede mit (N<sub>2</sub>O), der dieser Differenz zugeordneten Anzahl pro Liter Lösung entwickelter Mole N<sub>2</sub>O, verknüpft, also

<sup>28</sup> Reduziert auf Barometerstand 760 mm.



$$(N_2O) = -\delta(N_2O'_2) = \rho(\Delta - \Delta_\infty),$$

so ist, wie sich leicht berechnet<sup>29</sup>,

$$\rho = \frac{1}{760} \left( \lambda + \frac{V_g}{V_l} \cdot \frac{1}{RT} \right),$$

wo  $\lambda$  die Löslichkeit (Mol/L) von  $N_2O$  in der betreffenden Lösung bei der Temperatur  $T$  und Atmosphärendruck,  $V_g$  und  $V_l$  die Volumina von Gas- und Flüssigkeitsraum bedeuten.

Die Versuchstemperatur war in der Mehrzahl der Fälle  $50^\circ C$ , welches Temperaturniveau sich nach einigen Handversuchen für die Verfolgung der „alkalischen“ Kinetik als am günstigsten herausgestellt hatte, daneben  $25^\circ$  und  $55^\circ$ . Den im Temperaturintervall zwischen  $5^\circ$  und  $36^\circ$  vorliegenden  $\lambda$ -Werten<sup>30a</sup> (für Wasser) schließt sich die Beziehung

$$\log \lambda = \frac{1125}{T} - 5.387$$

sehr zufriedenstellend an, woraus sich für die genannten Temperaturen die Löslichkeiten  $\lambda$  in Wasser zu 0.0244 ( $25^\circ$ ), 0.0125 ( $50^\circ$ ), 0.0110 ( $55^\circ$ ) ergeben. Minder günstig liegt für Lösungen die Einsichtnahme in den Aussalzeffekt, der für Alkali<sup>30b</sup> (Conc.  $n$ ; in unserem Falle vorwiegend  $NaOH$ <sup>31</sup>) von VIOLLIER<sup>32</sup> zwischen den Temperaturen  $0^\circ$  und  $20^\circ$  gemessen wurde; immerhin kann innerhalb des hier in Betracht kommenden Konzentrationsbereiches im Mittel mit übereinstimmender Lösungswärme ( $\Delta H = -5000$  cal) gerechnet werden, so daß der hieraus folgende Ansatz

$$\log \lambda_{T; n} = \log \lambda_{293; n} + \frac{1087}{T} - 3.705$$

den tatsächlichen Verhältnissen sicherlich recht nahe kommt.

<sup>29</sup> Gültigkeit des HENRYschen und des Gasgesetzes vorausgesetzt.

<sup>30a</sup> G. GEFFCKEN, Z. physik. Chem. **49** (1904) 257; A. FINDLAY und H. J. M. CREIGHTON, J. chem. Soc. London **97** (1910) 536; A. FINDLAY und O. R. HOWELL, J. chem. Soc. London **105** (1914) 291; W. KUNERTH, Physic. Rev. **19** (1922) 512; W. MANCHOT, M. JAHRSTORFER und H. ZEPFER, Z. anorg. allg. Chem. **141** (1924) 45.

<sup>30b</sup> Der durch Hyponitrit verursachte Aussalzeffekt tritt unter unseren Versuchsbedingungen wohl stark zurück.

<sup>31</sup> Die Anwesenheit von  $K^+$ -Ion rührt lediglich von der Umsetzung  $Ag_2N_2O_2 + KJ$  her; vgl. S. 4.

<sup>32</sup> VIOLLIER, Thesis, Geneva, 1913; Crit. Tabl. III, S. 276.

## Versuchsergebnisse.

50° C.

Die Gleichwertigkeit der beiden genannten Methoden zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes sei durch Tabellen 1 (S. 10) und 2 (S. 12), die an zwei Beispielen den Versuchsgang im Einzelnen wiedergeben, und durch Fig. 1 ( $\text{KMnO}_4 \odot$ ; Druck  $\times$ ) belegt. In beiden Tabellen ist

$$\bar{x} = \frac{x}{2 \cdot 30} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\Delta t_1 - \Delta_\infty}{\Delta t_2 - \Delta_\infty} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{(\text{N}_2\text{O}_2')_{t_1}}{(\text{N}_2\text{O}_2')_{t_2}}$$

berechnet, und man erkennt, noch entscheidender allerdings aus

Tabelle 1.

Versuch 4, 4'.

$$V_g = 74 \text{ cm}^3; V_l = 50 \text{ cm}^3; \bar{\lambda} = 10 \cdot 7^{33}; \rho = 8 \cdot 75 \cdot 10^{-5};$$

$$(\text{OH}')_g^{34} = 0 \cdot 52; [\text{OH}']^{34} = 0 \cdot 51; (\text{N}_2\text{O}_2') = 0 \cdot 0369.$$

t	Δ	Δ Δ <sub>∞</sub>	(N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ') · 10 <sup>3</sup>		$\bar{x} \cdot 10^3^{35}$
			Druck	KMnO <sub>4</sub>	
0	1312	422	36·9	36·9 <sup>36</sup>	—
22	1270	380	33·2	—	2·07
41	1238	348	30·4	—	2·00
42	—	—	—	29·0	—
56	1212	322	28·2	—	2·25
71	1190	300	26·2	—	2·05
96	1156	266	23·3	—	2·08
99	—	—	—	23·15	—
127	1118	228	19·95	—	2·16
185	1062	172	15·05	—	2·11
195	—	—	—	14·00	—
211	1040	150	13·10	—	2·29
292	998	108	9·45	—	(1·77)
369	970	80	7·00	—	(1·69)
423	952	62	5·42	—	2·04
∞	890	—	—	—	—
					2·06 <sup>37</sup>
					$x = 4 \cdot 75 \cdot 10^{-3}$

<sup>33</sup>  $\bar{\lambda} = \lambda \cdot 10^3$ .

<sup>34</sup> Siehe S. 11.

<sup>35</sup> Partiiell berechnet.

<sup>36</sup> Eine allfällig bestehende kleine Differenz in der Anfangskonzentration gegenüber dem „Druckversuch“ läßt sich — im Interesse unmittelbaren Vergleiches — rechnerisch leicht ausschalten.

<sup>37</sup> Vgl. Fig. 3.

der graphischen Darstellung Fig. 3 [Versuche Nr. 4, 4'; 16, 16'<sup>38</sup>, 7<sup>38</sup> mit nahe übereinstimmendem Alkaligehalt ((OH')<sub>m</sub> = 0,48)], in welcher log (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'') gegen t aufgetragen ist (Variation von (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'') im Verhältnis 1:90), daß die Geschwindigkeit des Zerfalles von Hyponitrit in alkalischer Lösung im Bezug auf dessen (analytische) Gesamtkonzentration monomolar ist:

$$-\frac{d(N_2O_2'')}{dt} = \kappa (N_2O_2'')$$

Das gleiche Verhalten tritt weiterhin aus einzelnen Versuchspaaren der Tabelle 3 (S. 14) entgegen. In dieser sind die monomolaren Geschwindigkeitskoeffizienten  $\kappa$ , unter Angabe der jeweiligen

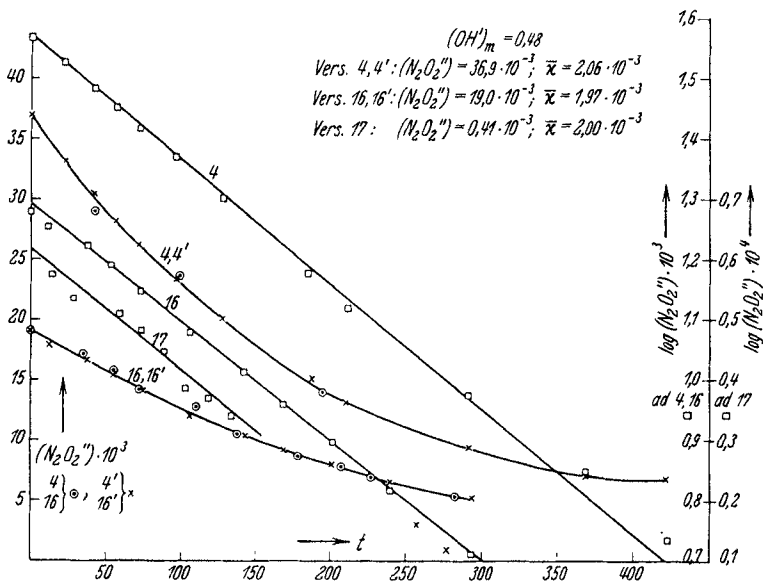


Fig. 3.

Anfangskonzentration an Hyponitrit, für verschiedene Alkaligehalte zusammengestellt. Mit (OH')<sub>g</sub> ist der Gehalt an „Gesamtalkali“ bezeichnet, als Ergebnis der Titration mit Methylorange als Indikator<sup>39</sup>, mit [OH'] der tatsächliche Alkaligehalt<sup>40</sup> — (OH')<sub>g</sub> > [OH'] > (OH')<sub>g</sub> — 2(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'') —, wie dieser sich aus den weiter unten

<sup>38</sup> Die Ausführung einzelner Versuche, die zu allseitiger Sicherstellung von anderer Hand durchgeführt werden sollten, übernahm in sehr sorgfältiger Weise Herr Ing. O. HULA, dem wir hiefür bestens danken.

<sup>39</sup> Siehe S. 4.

<sup>40</sup> Vollkommene Dissoziation des Alkali wird vorausgesetzt; (OH') = [OH'].

folgenden Angaben über die Hydrolyse des Hyponitrits<sup>41</sup> ergibt; die Versuchsbedingungen sind so getroffen (Gehalt an zugesetztem Alkali  $\gg (\text{N}_2\text{O}_2'')$ ), daß von dieser Seite her keine wesentliche Ungenauigkeit erwachsen kann. Auch ist der Alkaligehalt derart bemessen, daß derselbe während der Zersetzung als praktisch konstant gelten kann.

Tabelle 2.

Versuch 16, 16'.

$$V_g = 87 \text{ cm}^3; V_l = 30 \text{ cm}^3; \bar{\lambda} = 10.7; \rho = 1.58 \cdot 10^{-4};$$

$$(\text{OH})_g = 0.50; [\text{OH}'] = 0.49; (\text{N}_2\text{O}_2'') = 0.0190.$$

t	$\Delta$	$\Delta - \Delta_\infty$	$(\text{N}_2\text{O}_2'') \cdot 10^3$		$\frac{z}{x} \cdot 10^{3.25}$
			Druck	KMnO <sub>4</sub>	
0	634.6	120.1	19.0	19.0 <sup>36</sup>	—
12	627.5	113.0	17.9	—	2.16
35	—	—	—	17.2	—
37	620.0	105.5	16.7	—	(1.20)
53	612.8	98.3	15.5	—	2.02
55	—	—	—	15.8	—
72	—	—	—	14.15	—
73	603.5	89.0	14.05	—	2.13
105	591.4	76.9	12.15	—	1.98
110	—	—	—	12.7	—
137	—	—	—	10.38	—
142	579.8	65.3	10.30	—	1.94
168	572.1	57.6	9.10	—	2.07
178	—	—	—	8.6	—
201	564.5	50.0	7.90	—	1.86
207	—	—	—	7.75	—
227	—	—	—	6.77	—
240	556.0	41.5	6.35	—	2.08
282	—	—	—	5.36	—
293	547.0	32.5	5.14	—	1.98
$\infty$	514.5	—	—	—	—

$$z = 4.53 \cdot 10^{-3}$$

Die 5. Kolumne der Tab. 3 enthält die (monomolaren) Geschwindigkeitskoeffizienten  $z$ ; diese fallen, wie man erkennt, stark mit zunehmender Alkalikonzentration, und zwar derart, daß sie sich mit abnehmendem Alkaligehalt der Grenzbeziehung  $z = \frac{\text{prop.}}{[\text{OH}']}$  (Ko-

<sup>41</sup> Siehe S. 17.

lumne 6), mit *zunehmendem* Alkaligehalt der Beziehung  $x = \frac{\text{prop.}^*}{[\text{OH}' ]^2}$  (Kolumne 7) nähern; *die Ordnung im Bezug auf [OH'] liegt also zwischen -1 und -2.*

Den näheren Zusammenhang zwischen  $x$  und  $[\text{OH}' ]$  veranschaulicht Fig. 4; der reziproke Wert des Produktes  $x [\text{OH}' ]$  (Tab. 3, Kolumne 8), gegen  $[\text{OH}' ]$  aufgetragen, zeigt sehr ausgeprägt linearen Gang, derart daß

$$\frac{1}{x [\text{OH}' ]} \cdot 10^{-2} = 2.5 + 5.0 [\text{OH}' ]$$

oder

$$x = \frac{4.0 \cdot 10^{-3}}{[\text{OH}' ] (1 + 2.0 [\text{OH}' ])} \quad (50^\circ; \text{Mol/L; Zeit in Min.).}$$

Unter Versuchsbedingungen, die für die Konstanz des Alkaligehaltes nicht Sorge tragen, wirkt also  $\text{OH}'$ -Ion, das durch die Reaktion selbst geliefert wird, in hohem Grade *negativ autokatalytisch.*

Ist  $a$  die Hyponitrit-,  $b^{42}$  die Alkali-Anfangskonzentration,  $x$  die Anzahl der zur Zeit  $t$  entwickelten Mole  $\text{N}_2\text{O}$  (Mol/L), so lautet demnach die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{(b + 2x) \{1 + \gamma (b + 2x)\}} (a - x);$$

$$k = 4.0 \cdot 10^{-3}; \quad \gamma = 2.0.$$

25°; 55°.

In gleicher Weise wie für 50° gibt Fig. 5 die Ergebnisse für 25° (Tab. 4, S. 15) und für 55° (Tab. 5, S. 15) graphisch

<sup>42</sup>  $b$  sei so bemessen, daß der Betrag der hydrolytisch sich ausbildenden  $\text{OH}'$ -Konzentration (vgl. w. u.) daneben nicht in Betracht kommt.

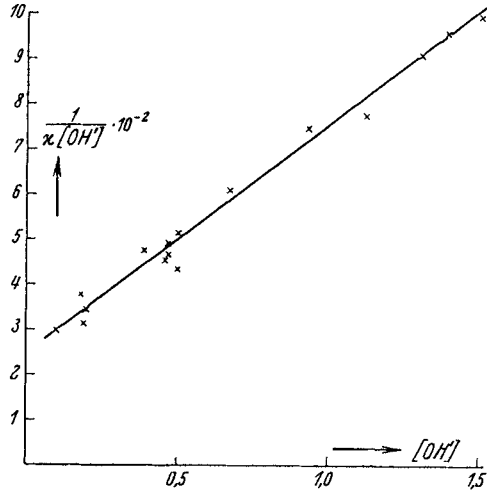


Fig. 4.

wieder. Bemerkte sei, daß bei 25° die Reaktion bereits so langsam verläuft, daß die bezüglichen Werte gegenüber den

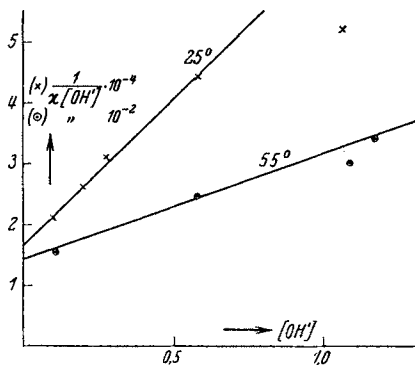


Fig. 5.

$$x = \frac{6.0 \cdot 10^{-6}}{[\text{OH}'] \{1 + 2.9 [\text{OH}']\}} \quad (25^\circ)$$

$$x = \frac{7.1 \cdot 10^{-3}}{[\text{OH}'] \{1 + 1.3 [\text{OH}']\}} \quad (55^\circ)$$

übrigen, speziell gegen jene für 50°, an Genauigkeit wohl zurückstehen; die Reaktionsverfolgung erstreckte sich hier teilweise über den Zeitraum von über einen Monat. Der vorhin erörterte Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Alkalität kehrt bei beiden Temperaturen wieder; er führt zahlenmäßig zu der Beziehung:

(Mol/L; Zeit in Min.).

Tabelle 3.

50°.

Vers. Nr.	$(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot 10^{-3}$	$(\text{OH})_g$	$[\text{OH}']$	$10^3$			$\frac{1}{x [\text{OH}']} \cdot 10^{-2}$
				$x$	$x [\text{OH}']$	$x [\text{OH}]^2$	
13	2'17	0'107	0'10	32'7	3'27	0'32	3'05
18, 18' <sup>38, 43</sup>	18'55	0'193	0'18	14'6	2'63	0'47	3'79
5	13'60	0'208	0'19	16'8	3'20	0'61	3'14
12	2'36	0'207	0'20	14'5	2'90	0'58	3'44
21	29'4	0'434	0'39	5'37	2'09	0'81	4'77
4, 4'	36'9	0'520	0'46	4'75	2'18	1'01	4'55
16, 16' <sup>38</sup>	19'0	0'500	0'47	4'54	2'13	1'00	4'68
8	18'0	0'500	0'47	4'30	2'02	0'95	4'95
17 <sup>38</sup>	0'41	0'500	0'50	4'60	2'30	1'15	4'34
7	6'28	0'520	0'50	3'88	1'34	0'97	5'15
20	29'8	0'716	0'67	2'44	1'63	1'10	6'12
25	36'6	0'990	0'93	1'43	1'33	1'24	7'50
24	39'5	1'19	1'12	1'15	1'29	1'44	7'75
23	38'2	1'38	1'31	0'84	1'10	1'44	9'10
2	37'8	1'46	1'39	0'75	1'04	1'45	9'60
22	39'1	1'57	1'50	0'67	1'00	1'51	9'95

<sup>48</sup> Doppelnummern beziehen sich auf Versuche, die sowohl nach der  $\text{KMnO}_4$ - als nach der Druckmethode verfolgt wurden.

Tabelle 4.  
25°.

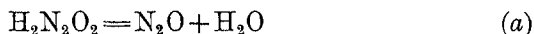
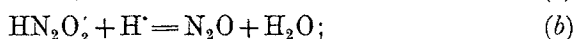
Vers. Nr.	$(N_2O_2'') \cdot 10^3$	$(OH')_g$	$[OH']$	$\kappa \cdot 10^4$	$\frac{1}{\kappa [OH']} \cdot 10^{-3}$
15	2'44	0'107	0'10	4'65	2'1
14	2'53	0'207	0'20	1'95	2'6
27	36'0	0'305	0'28 <sup>44a</sup>	1'15	3'1
26	58'5	0'64	0'58 <sup>44a</sup>	0'39	4'4
28	67'3	1'18	1'07	0'18	(5'2)

Tabelle 5.  
55°.

Vers. Nr.	$(N_2O_2'') \cdot 10^3$	$(OH')_g$	$[OH']$	$\kappa \cdot 10^3$	$\frac{1}{\kappa [OH']} \cdot 10^{-3}$
4	6'5	0'118	0'107	60'0	1'55
3	6'5	0'59	0'58	7'0	2'44
1	60'0	1'18	1'06	3'1	3'0
22	6'0	1'18	1'17	2'5	3'4

## Reaktionsmechanismus.

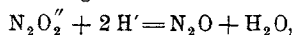
Der dargelegte Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit, Hyponitrit- und OH'-Konzentration führt ungewollt zu nachfolgendem Mechanismus: Geschwindigkeitsbestimmend<sup>44b</sup> ist — zumindest bruttogemäß — der Zerfall von undissoziierter untersalpetriger Säure in Stickoxydul und Wasser

bzw. <sup>45</sup>

Hyponitrit selbst aber liegt innerhalb des in vorliegender Arbeit

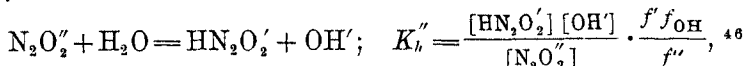
<sup>44a</sup> Mittelwert.

<sup>44b</sup> Zur Klärung des Begriffes „geschwindigkeitsbestimmende“ Reaktion innerhalb einer stationären Reaktionslinie hat vor allem A. SKRABAL Entscheidendes und Endgültiges beigetragen; vgl. insbesondere A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228 und 43 (1937) 309. Gerne benütze ich (E. A.) die Gelegenheit, diesen Sachverhalt festzustellen, zumal in der Arbeit von E. ABEL und F. FABIAN (Mh. Chem. 71 (1938) 153) S. 157, Fußnote 9 dieser Hinweis zu meinem Bedauern versehentlich unterblieben ist.

<sup>45</sup> Bruttogemäß gleichwertig wäre auch der ternäre Umsatz

der aber wohl außer Diskussion bleiben kann. — Von den beiden obigen Varianten (a) und (b), die sich bekanntlich höchstens an Hand des Temperaturkoeffizienten kinetisch unterscheiden lassen (siehe Anm. 59), möchten wir (b) in Hinblick auf die Bimolarität wahrscheinlicher halten.

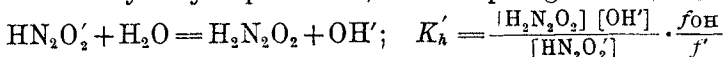
untersuchten Alkalibereiches wesentlich als Hyponitrition,  $N_2O_2''$ , und als dessen erstes Hydrolysenprodukt, „Bihyponitrition“,  $HN_2O_2'$  vor:



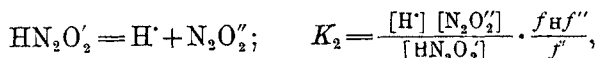
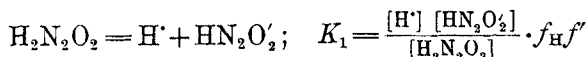
während diesen beiden Molekül-gattungen gegenüber, aus denen sich der analytische Gesamtgehalt an Hyponitrit ( $N_2O_2''$ ) zusammensetzt,

$$(N_2O_2'') = [N_2O_2''] + [HN_2O_2'],$$

das weitere Hydrolysenprodukt <sup>47</sup>, untersalpetrige Säure,  $H_2N_2O_2$ :



weitgehend zurücktritt. Sind ferner  $K_1$  und  $K_2$  die Dissoziationskonstanten der beiden Stufen der Dissoziation:



so wird

$$-\frac{d(N_2O_2'')}{dt} = \frac{\alpha(N_2O)}{dt} = k_a [H_2N_2O_2], \quad \text{bzw.} = k_b [H'] [HN_2O_2'] \\ = k_b {}_c K_1 [H_2N_2O_2],$$

wobei sich für den Zusammenhang zwischen  $[H_2N_2O_2]$  und  $(N_2O_2'')$  ergibt:

$$(N_2O_2'') = \frac{1}{K_h' K_h''} \frac{f_{OH}^2}{f''} [H_2N_2O_2] [OH']^2 + \frac{1}{K_h'} \frac{f_{OH}}{f'} [H_2N_2O_2] [OH'] \\ = \frac{1}{{}_c K_h'} [H_2N_2O_2] [OH'] \left\{ 1 + \frac{1}{{}_c K_h''} [OH'] \right\};$$

der Index  $c$  weise auf die Formulierung der Gleichgewichts-„Konstanten“, ausgedrückt in Konzentrationen, hin.

Somit wird

$$\frac{d(N_2O)}{dt} = \frac{k_a {}_c K_h' \quad \text{bzw.} \quad k_b {}_c K_1 {}^{48}}{[OH'] \left\{ 1 + \frac{1}{{}_c K_h''} [OH'] \right\}} (N_2O_2'') = \alpha {}^{49} (N_2O'').$$

<sup>46</sup> Die Koeffizienten  $f$  bedeuten in leicht ersichtlicher Weise die Aktivitätskoeffizienten.

<sup>47</sup> Die getroffene Formulierung erfolgt in Rücksicht auf die vorhin genannte Hydrolyse.

<sup>48</sup>  ${}_c K_w = [H'] [OH']$ ;  ${}_c K_h' {}_c K_1 = {}_c K_w$ .

<sup>49</sup> Siehe S. 11.



Dieser Ausdruck für  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\bar{k}}{[\text{OH}'] \{1 + \gamma [\text{OH}']\}}; \quad \bar{k} = k_a \cdot {}_c K_h', \text{ bzw. } = k_b \cdot {}_c K_w; \quad \gamma = \frac{1}{{}_c K_h''}$$

ist nun aber gerade jener, der empirisch für den Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und  $[\text{OH}']$  gefunden wurde<sup>50</sup>, mit den Zahlenwerten:

	$\bar{k}$	$\gamma$
25°	$6.0 \cdot 10^{-5}$	2.9
50°	$4.0 \cdot 10^{-3}$	2.0
55°	$7.1 \cdot 10^{-3}$	1.3;

die hinlängliche Konstanz dieser Zahlenwerte innerhalb eines weiten Bereiches der Hyponitrit- und Alkali-Konzentrationen läßt den Schluß zu, daß in diesem Bereiche die  ${}_c K$ -Werte nicht wesentlich variieren, daß also der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten in einem relativ wenig veränderlichen Faktor zum Ausdruck kommt oder sich deren Wirksamkeit auf Zähler und Nenner nahe kompensiert<sup>51</sup>.

#### Folgerungen.

Die angeführten Ergebnisse lassen einige Folgerungen zu, die unsere Kenntnisse der Chemie der Hyponitrite in manchen Punkten ergänzen. Aus dem Zusammenhange zwischen  $\gamma$  und  ${}_c K_h''$  ergibt sich für die Hydrolyse von Hyponitrition ( $\text{N}_2\text{O}_2''$ ) zu Bihyponitrition ( $\text{HN}_2\text{O}_2'$ )  ${}_c K_h''$  und wohl auch die tatsächliche Hydrolysekonstante ( $K_h''$ ) zu einem Betrage von der Größenordnung<sup>52</sup>  $10^{-1}$ ; da fernerhin  $K_h'' = \frac{K_w}{K_2}$ , so wird die Dissoziationskonstante  $K_2$  von der Größenordnung  $10^{-14}/10^{-1} = 10^{-13}$ <sup>53</sup>. In ihrer zweiten Dissoziationsstufe ist also die untersalpetrige Säure eine sehr schwache Säure; stöchiometrisch zweibasisch<sup>54</sup>, wird man ihr

<sup>50</sup> Siehe S. 13 und 14.

<sup>51</sup> Es sei bemerkt, daß der Aktivitätskoeffizient von NaOH in dem hier in Betracht kommenden Gehaltsbereich ein sehr flaches Maximum aufweist (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Ergänzungsband, S. 2154).

<sup>52</sup> Die genaueren Daten wären:  $3.4 \cdot 10^{-1}$  (25°);  $5.0 \cdot 10^{-1}$  (50°);  $7.7 \cdot 10^{-1}$  (55°), doch scheint es in Anbetracht der nicht ganz durchsichtigen Rolle, die die Aktivitätskoeffizienten spielen (vgl. oben), vorsichtiger und angemessener, lediglich die Größenordnung zu diskutieren. — Im übrigen ist Anstieg mit steigender Temperatur durchaus zu erwarten; vgl. S. 19.

<sup>53</sup> Die genaueren Daten wären (vgl. aber Anm. 52):  $2.9 \cdot 10^{-14}$  (25°);  $1.1 \cdot 10^{-13}$  (50°);  $0.95 \cdot 10^{-13}$  (55°).

<sup>54</sup> Ihre zweibasische Natur wurde erstmalig von W. ZORN [Ber. dtsch. chem. Ges. 15 (1882) 1007] nachgewiesen.

vielfach geradezu den Charakter einer einbasischen Säure zuzuschreiben haben.

Was die Stärke der *ersten* Dissoziationsstufe anbelangt, so ist in der dem Reaktionsmechanismus zu Grunde gelegten Annahme, daß in dem untersuchten OH'-Bereich das Ausmaß der zu  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  führenden Hydrolyse von  $\text{HN}_2\text{O}'_2$  — verglichen mit dem der Hydrolyse von  $\text{N}_2\text{O}'_2$  (zu  $\text{HN}_2\text{O}'_2$ ) — nur ein sehr geringfügiges ist, die Voraussetzung enthalten, daß  $K_1 \gg K_2$ , eine Sachlage, die nach allgemeinen Erfahrungen zutrifft.

Der *Temperaturkoeffizient* ist ausnehmend hoch. Um ein noch weiteres Temperaturintervall zur Verfügung zu haben, führten wir eine Kinetik ( $(\text{N}_2\text{O}'_2) = 36'0 \cdot 10^{-3}$ ;  $(\text{OH}')_g = 1'01$ ;  $[\text{OH}'] = 0'95$ ) auch bei  $60^\circ$  (genauer bei  $59'4^\circ$ ) durch;  $\alpha = 7'7 \cdot 10^{-3}$ . Demgemäß verhalten sich die Geschwindigkeiten (vgl. die vorstehenden Tabellen):

$$\text{für } [\text{OH}'] \doteq 1'0; \quad v_{25} : v_{50} : v_{55} : v_{60} \doteq 0'02 : 1'4 : 3'1 : 7'7 \\ \doteq 1 : 70 : 155 : 385$$

und ähnlich

$$\text{für } [\text{OH}'] \doteq 0'10; \quad v_{25} : v_{50} : v_{55} \doteq 0'46 : 32'7 : 60 \\ \doteq 1 : 71 : 130,$$

entsprechend einem Temperaturkoeffizienten (pro  $10^\circ$ ) von durchschnittlich 5'5. Dieser hohe Betrag ist, wie aus der Form der kinetischen Beziehung und aus dem in sie eintretenden Zahlenwerten hervorgeht, in weitaus höherem Grade auf Rechnung des Koeffizienten  $\bar{k}$  zu setzen als auf den des Koeffizienten  $\gamma^{55}$ . Die Zusammenhänge seien in beiden Richtungen kurz diskutiert.

Die erstere Temperaturabhängigkeit — jene des Koeffizienten  $\bar{k}$  — ist mitbedingt durch die seines Faktors  ${}_cK'_h$ , bzw.  ${}_cK_w$ . Sein zweiter Faktor, der Geschwindigkeitskoeffizient des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges, ist vorerst<sup>56</sup> nur für den Fall (b) rein herauszuschälen;  $k_b (= \bar{k}/{}_cK_w)$  ist bei  $25^\circ$  von der Größenordnung  $10^{-5}/10^{-14} = 10^9$ , bei  $50^\circ$  und  $55^\circ$  von den Größenordnung  $10^{-3}/10^{-14} = 10^{11}$ <sup>57</sup>. Sein Temperaturkoeffizient, der in

<sup>55</sup> Wie man aus der kinetischen Beziehung erkennt, variiert der Temperaturkoeffizient mit dem OH'-Gehalt innerhalb der Temperaturabhängigkeit von

$$k_a \frac{{}_cK_w}{{}_cK_1}, \text{ bzw. } k_b \frac{{}_cK_w}{{}_cK_2} \text{ und } k_a \frac{{}_cK_w^2}{{}_cK_1 \cdot {}_cK_2} \text{ bzw. } k_b \frac{{}_cK_w^2}{{}_cK_2}.$$

<sup>56</sup> Solange die Kenntnis der Dissoziationskonstante der ersten Dissoziationsstufe mangelt.

<sup>57</sup> Die genaueren Daten wären (vgl. Anm. 52):  $k_b = 6'0 \cdot 10^9$  ( $25^\circ$ );  $7'3 \cdot 10^{10}$  ( $50^\circ$ );  $9'7 \cdot 10^{10}$  ( $55^\circ$ ) (siehe Anm. 58).

Hinblick auf die praktische Temperaturunabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten zuverlässiger angebbar ist<sup>58</sup>, beträgt zwischen 25° und 50° 2·7 (pro 10°), zwischen 25° und 55° 2·5, in Mittel 2·6, hat also einen durchaus *normalen* Wert. Schreibt man auch für den Fall (a) dem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_a$  normalen Temperatureinfluß ( $\sim 2\cdot5$  pro 10°) zu, so ergibt sich für  ${}_eK'_h$  (und wohl auch für  $K'_h$ ) der Temperaturkoeffizient zu  $\sim \frac{5\cdot5}{2\cdot5}$  ( $\approx 2\cdot2$ )<sup>59</sup>.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma$  und sonach der Temperaturkoeffizient von  ${}_eK''_h$  (und wohl auch von  $K''_h$ ) ist, wie bereits erwähnt, recht gering; unter Zugrundelegung der erhaltenen Zahlen:  $\frac{1}{2\cdot0} / \frac{1}{2\cdot9}$  ( $\approx 1\cdot45$ ) zwischen 25° und 50°, entsprechend 1·16 pro 10°; dies bedeutet, daß die „zweite“ Neutralisationswärme der untersalpetrigen Säure (Neutralisation von Bihyponitrit zu Hyponitrit) nur etwa 2600 cal beträgt, wohl gleichfalls ein Hinweis auf die schwache Acidität des einen der beiden Wasserstoffe.

Was schließlich die *Stabilität von Hyponitrit* betrifft, so wird dieselbe nach obigen Befunden einerseits durch Alkalizusatz, andererseits durch Temperaturerniedrigung außerordentlich erhöht. Selbst bei einer Alkalität von nur 0·01 *n* ist, sofern der Temperaturkoeffizient als praktisch temperaturunabhängig<sup>60</sup> angenommen wird, hälftiger Umsatz bei 0° erst nach etwa 100 Stunden vollzogen, während der gleiche Umsatz bei 100° nur rund 0·02 Sekunden beansprucht. Lösungen von Hyponitrit sind also bei erheblichem Alkaligehalt in der Kälte praktisch stabil, in der Hitze indessen, speziell bei Siedetemperatur, unter allen Verhältnissen praktisch momentan zersetzlich, also nicht existent.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Eine Apparatur zur Reindarstellung von Hyponitrit (in Lösung) und eine solche zur Verfolgung der Kinetik seines

<sup>58</sup>  $K_w \cdot 10^{14} = 1\cdot0$  (25°); 5·48 (50°); 7·30 (55°) (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Ergänzungsbld., S. 2129).

<sup>59</sup> Entsprechend einer „ersten“ Neutralisationswärme (Neutralisation von untersalpetriger Säure zu Bihyponitrit) von  $\sim 14000$  cal; soweit man aus diesem Werte auf den Charakter der ersten Dissoziation als auf den einer geradezu starken Säure schließen darf, wären wir eher geneigt, auch hierin vielmehr einen Hinweis zu Gunsten der Zersetzungsweise Fall (b) zu sehen.

<sup>60</sup> Dies dürfte nach den Erfahrungen im Temperaturbereich 25° bis 60° in der Tat zutreffen.

Zerfalles an Hand des in Freiheit gesetzten Stickoxyduls wird entwickelt.

2. Die Methoden der Analyse von Hyponitrit werden überprüft.

3. Die Stöchiometrie seines Zerfalles wird festgestellt; sie wird durch die Reaktion  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{NaOH}$  quantitativ wiedergegeben.

4. Die Kinetik dieses Zerfalles ist monomolar im Bezug auf den analytischen Gesamtgehalt an Hyponitrit ( $\text{N}_2\text{O}_2''$ ).

5. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist vom Alkaligehalt abhängig, und zwar im Sinne einer Verzögerung durch  $\text{OH}'$ -Ionen. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

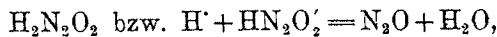
$$-\frac{d(\text{N}_2\text{O}_2'')}{dt} = \frac{d(\text{N}_2\text{O})}{dt} = \frac{\bar{k}}{[\text{OH}']\{1 + \gamma[\text{OH}']\}} (\text{N}_2\text{O}_2'')$$

Hierbei wurde ( $\text{N}_2\text{O}_2''$ ) im Verhältnis von etwa 1:90,  $[\text{OH}']$  etwa 1:15 variiert.

6. Die numerischen Beträge sind:

	$\bar{k}$	$\gamma$	
25°	$6'0 \cdot 10^{-5}$	2'9	(Konzentrationen in Mol/L; Zeit in Minuten).
50°	$4'0 \cdot 10^{-3}$	2'0	
55°	$7'1 \cdot 10^{-3}$	1'3.	

7. Der diesen empirischen Ergebnissen zugrunde liegende Reaktionsmechanismus geht dahin, daß der Zerfall — zumindest bruttogemäß — an die Molekulgattung untersalpetrige Säure  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  geknüpft ist:



deren — analytisch weitgehend zurücktretende — Konzentration mit den Konzentrationen  $[\text{N}_2\text{O}_2'']$  und  $[\text{HN}_2\text{O}_2']$ , in die sich die Gesamtkonzentration ( $\text{N}_2\text{O}_2''$ ) an Hyponitrit analytisch teilt, im Gleichgewicht steht.

8. Demzufolge ergibt sich die Bedeutung der Koeffizienten  $\bar{k}$  und  $\gamma$  zu

$$\bar{k} = k_c K_h', \text{ bzw. } k_c K_w; \quad \gamma = \frac{1}{c K_h''};$$

$c K_h'$  und  $c K_h''$  sind die Konstanten (ausgedrückt in Konzentrationen) der Hydrolyse von  $\text{HN}_2\text{O}_2'$  und von  $\text{N}_2\text{O}_2''$ ;  $c K_w = [\text{H}'] [\text{OH}']$ ;  $k$  ist der Geschwindigkeitskoeffizient der einen der beiden obigen Zerfallsreaktionen.

9.  $K_1''$ , wenig temperaturabhängig, bzw.  $K_4''$  ist von der Größenordnung  $10^{-1}$ , die Dissoziationskonstante von  $\text{HN}_2\text{O}'_2$  von der Größenordnung  $10^{-13}$ .

10. Der Temperaturkoeffizient der Zerfallsgeschwindigkeit ist ausnehmend hoch (rund 5'5 pro  $10^0$ ); sein hoher Betrag ist bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der die maßgeblichen Partnerkonzentrationen bestimmenden Gleichgewichte.

11. Die Stabilitätsverhältnisse von Hyponitritlösungen werden diskutiert.

Die Ausführung vorstehender Untersuchung wurde durch Zuwendungen seitens des Verbandes der chemischen und metallurgischen Industrie, Wien, ermöglicht. Dem Verbande sei für seine werktätige Hilfe auch an dieser Stelle herzlichst gedankt. Herrn Ing. O. HULA danken wir für mancherlei wertvolle Hilfe.