

Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Hydrolysenkonstanten von Nitrosylverbindungen*.

(Die Geschwindigkeit der Ammoniumnitritzerersetzung in stark salzsaurer Lösung.)

Von

A. Maschka.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Die Geschwindigkeit der bekannten Zersetzung von Ammoniumnitrit in wäßriger Lösung geht bei steigendem Zusatz einer starken Säure durch ein Maximum, dessen Zustandekommen durch zwei einander entgegenwirkende Effekte der zugesetzten Säure erklärt wird: eine Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt einerseits durch Katalyse eine Geschwindigkeitszunahme, andererseits die Bildung wachsender Mengen von Nitrosylverbindung. Da hierzu salpetrige Säure verbraucht wird, sinkt deren Konzentration und damit auch die Geschwindigkeit. Die bei höheren Konzentrationen der zugesetzten Säure auftretende Differenz zwischen tatsächlicher und „Soll“-Geschwindigkeit ist demnach proportional der Konzentration der Nitrosylverbindung. Daraus ergibt sich die Methode, aus kinetischen Messungen das Verhältnis der Konzentrationen von salpetriger Säure und Nitrosylverbindung und damit das Hydrolysegleichgewicht zu berechnen.

* Vortrag, gehalten vor der Generalversammlung des Vereines Österreichischer Chemiker, Wien, 2. XI. 1951; vgl. Kurzbericht hierüber Österr. Chem.-Ztg. **53**, 14 (1952). — Herr Prof. *H. Schmid* war so lebenswürdig, mir seine beiden Arbeiten „Kinetik und Mechanismus der Diazotierung V und VI“ vor endgültiger Redigierung dieser und der folgenden Arbeit zur Verfügung zu stellen.

Einleitung.

Auf Anregung von Prof. *H. Schmid* untersuchte ich 1939 die kurz vorher von *H. Schmid* und *J. Kund*¹ gemachte Beobachtung, daß in stark schwefelsaurer Lösung die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration durch ein Maximum geht.

Es lag die Vermutung nahe, für das Auftreten dieses Maximums die bei gesteigerter Schwefelsäurekonzentration immer stärker in Erscheinung tretende Nitrosylschwefelsäure verantwortlich zu machen. Damit sollte eine Möglichkeit zur Berechnung ihrer Hydrolysenkonstante gegeben sein. Zur Überprüfung der Richtigkeit meiner Annahme wurde von mir das Beispiel Nitrosylechlorid gewählt, weil dessen Hydrolysenkonstante bekannt war².

Während die bisher veröffentlichten Untersuchungen über den Umsatz von Ammoniumion mit salpetriger Säure — soweit sie in saurer Lösung erfolgten — im Gebiete der verdünnten und mäßig konzentrierten Säuren durchgeführt wurden — z. B. von *H. Schmid*³ bis zu 3 Molen Salzsäure pro Liter —, sind in vorliegender Arbeit die Ergebnisse von kinetischen Messungen an dieser Reaktion in stark salzsauren Lösungen wiedergegeben⁴. Da das Ziel dieser Untersuchungen in der Ausarbeitung einer kinetischen Methode zur Bestimmung der Hydrolysenkonstante von Nitrosylverbindungen bestand, wird auf eine Erörterung des Mechanismus dieser als anorganische Diazotierung zu bezeichnenden Reaktion⁶⁻⁸ nicht eingegangen. Mit dieser Frage haben sich verschiedene Forscher³⁻¹⁴ eingehend beschäftigt. Für den Zweck der vorliegenden Arbeit ist es aber nötig zu wissen, mit welcher Ordnung salpetrige Säure in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht. Es wurde die von *H. Schmid*³

¹ *J. Kund*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien (1938). Außer der Tatsache des erwähnten Maximums wurde mir vom Inhalt dieser Arbeit nichts bekanntgegeben. Ein Exemplar dieser Arbeit ist weder in den Instituten noch in der Bibliothek der T. H. Wien mehr vorhanden.

² *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 171 (1941).

³ *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim., Roma, II, 484 (1938).

⁴ Inzwischen wurden von *H. Schmid* und *R. Pfeifer* auch Untersuchungen in stark salzsaurer Lösung publiziert; vgl. Anm. 5.

⁵ *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. 84, 829 (1953). Hier befinden sich weitere Literaturzitate.

⁶ *E. Abel*, *H. Schmid* und *J. Schafranik*, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband 510 (1931). Hier befindet sich auch eine Zusammenstellung der bis dahin erschienenen Literatur über diese Reaktion.

⁷ *E. Abel*, *H. Schmid* und *W. Sidon*, Z. Elektrochem. 39, 863 (1933).

⁸ *H. Schmid*, Z. Elektrochem. 42, 579 (1936).

⁹ *H. Schmid* (mitbearbeitet von *G. Muhr*), Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 421 (1937).

¹⁰ *H. Schmid*, Z. Elektrochem. 43, 626 (1937).

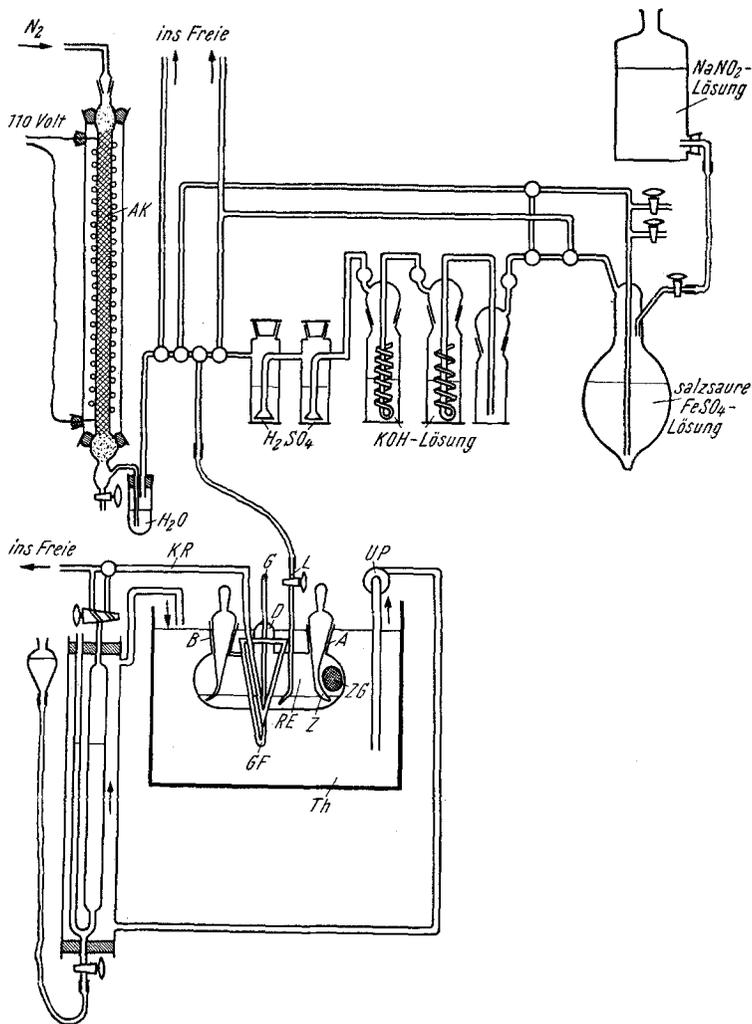


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung.

AK aktives Kupfer, KR Kapillarrohr, GF Glasfeder (Glasspirale in dreieckiger Form), UP Umlaufpumpe, Th Thermostat, ZG Zerbrechgefäß, RE Reaktionsente (-gefäß), $\text{---}\bigcirc\text{---}$ Dreiweghahn mit T-Bohrung, D Dom mit Prellteller, Z Zerbrecher, A, B Schliffhülsen, L, G Zu- und Ableitung der Gase.

¹¹ E. Abel, Mh. Chem. 81, 539 (1950).

¹² E. Abel, Mh. Chem. 82, 189 (1951). Hier sind weitere Literaturzitate angeben.

¹³ H. Schmid und A. Wopmann, Mh. Chem. 83, 346 (1952).

¹⁴ E. Abel, Mh. Chem. 83, 1103 (1952). Hier findet man weitere Literaturangaben.

für den Bereich von Salzsäurekonzentrationen bis hinauf zu 3 Molen/Liter angegebene Geschwindigkeitsgleichung übernommen und gefunden, daß sie auch für das Gebiet höherer Salzsäurekonzentration zutrifft⁴.

Experimentelles.

1. *Apparatur und Versuchsdurchführung.* Für die Untersuchungen wurde die in Abb. 1 schematisch wiedergegebene Versuchsanordnung benützt. Sie ist analog der von *E. Abel*, *H. Schmid* und Mitarbeitern angegebenen Apparatur aufgebaut¹⁵. Die Reaktion vollzog sich unter Stickoxydatmosphäre (zur Stabilisierung der salpetrigen Säure) in einer „Schüttelente“ RE von 500 ccm Inhalt. Die Reaktionsverfolgung geschah bei konstantem Druck (= Barometerstand) in einfacher Weise dadurch, daß die im Laufe der Reaktion durch die Stickstoffentwicklung auftretende Volumszunahme in der Gasbürette zu geeigneten Zeiten festgestellt wurde.

Die zur Reaktion nötige salpetrige Säure wurde in Form von Natriumnitritlösung, die sich in einem zugeschmolzenen „Zerbrechgefäß“ ZG befand, in die Ente eingebracht. Das Zerbrechgefäß wurde durch die Schliffhülse A in die Ente eingebracht und zwischen dem löffelförmig ausgebildeten Zerbrecher Z und der Entenwand fixiert. Zu einem späteren beliebigen Zeitpunkt, wenn sich bereits alle Reaktionspartner in der Ente befanden, war es möglich, durch eine kleine Drehung von Z das Zerbrechgefäß zu zertrümmern und so die Reaktion auszulösen. Durch die zweite mit einer Schliffhülse versehene Öffnung B wurde sodann jene Lösung eingefüllt, welche bekannte Mengen Ammoniumchlorid und Salzsäure enthielt. Um in der Ente eine Stickoxydatmosphäre zu schaffen, wurde durch das Rohr L zunächst reiner Stickstoff zur Verdrängung der Luft und sodann Stickoxyd bis zur Entfernung von Stickstoff eingeleitet. Die Gase mußten unmittelbar vor dem Eintritt in die Ente eine Waschflasche (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) durchströmen, welche jeweils dieselbe Lösung wie die Ente enthielt. Die Gasableitung erfolgte durch Rohr G über den mit einem Prellteller ausgestatteten Dom D. Während des Gasdurchleitens befand sich die Ente im Thermostaten und wurde darin zur ständigen Aufrechterhaltung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Lösung und Gasphase mit etwa 180 Touren pro Min. geschüttelt. Vorversuche hatten ergeben, daß in dem Bereich von etwa 120 bis 250 Touren pro Min. die Versuchsergebnisse unabhängig sind von der Zahl der Schüttelungen pro Min.

Um bei allen Versuchen gleiches Volumen des Reaktionsgemisches (100 ccm) zu haben, wurden zur Bestimmung der auftretenden Volumskontraktionen jeweils Vorversuche angestellt.

Die Zerbrechgefäße wurden mit der gewünschten Menge Natriumnitritlösung und mit einer gemessenen Wassermenge so weit als möglich angefüllt, um den Gasraum darin tunlichst klein zu halten. Aus der Lösung und dem darüber befindlichen Gasraum wurde durch längeres Einleiten von reinem Stickstoff vor dem Zuschmelzen der Luftsauerstoff entfernt.

Die verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Die genaue Konzentrationsbestimmung der Säure in den Reaktionslösungen wurde jeweils erst nach beendetem Versuch in einer entsprechend verdünnten Probe vorgenommen.

¹⁵ *E. Abel* und *H. Schmid*, Z. physik. Chem., Abt. A **134**, 279 (1928); vgl. unter anderem auch Anm. 6.

Der zum Verdrängen der Luft aus der Ente und aus den Zerbrechgefäßen verwendete Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und nach dem von Meyer und Ronge¹⁶ angegebenen Verfahren sorgfältig vom Sauerstoff befreit. Das Stickoxyd wurde nach Thiele¹⁷ aus Natriumnitrit und salzsaurer Ferrosulfatlösung dargestellt. Zum Reinigen des Stickoxyds von höheren Oxyden wurden Kalilauge (4 bis 5 Mole/Liter) und Schwefelsäure (90 gew.-%ig) verwendet.

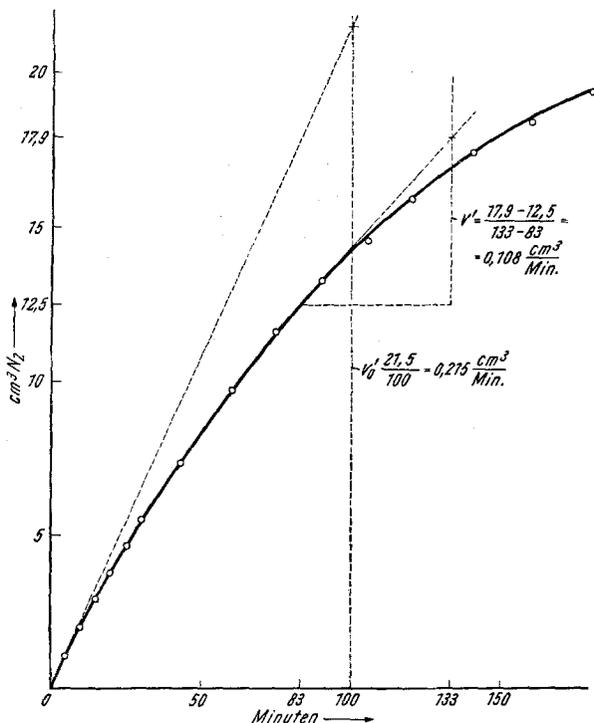


Abb. 2.

Zur Bestimmung der Ordnung von HNO_2 .

Versuch Nr. 160. 100 cm^3 Reaktionslösung: $(\text{HNO}_2) = 0,0100$ Mole/Liter, $(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,500$ Mole/Liter, $(\text{HCl}) = 3,00$ Mole/Liter. $b = 741$ mm Hg, $\vartheta = 25^\circ \text{C}$.

Die Verbindung zwischen der Ente und der zum Auffangen des entstehenden Stickstoffes verwendeten Gasbürette wurde durch eine englumige Glasrohrspirale GF hergestellt. Alle Teile der Apparatur (Ente, Spirale, Gasbürette) hatten Versuchstemperatur (25°C).

Als Sperrflüssigkeit in der Gasbürette wurde konz., mit Stickoxyd von einer Atmosphäre gesättigte Natriumchloridlösung (420 g Kochsalz in 1220 g Wasser) verwendet.

Außer geringen Mengen Wasser- bzw. Salzsäuredampf lag nichts als

¹⁶ F. R. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

¹⁷ J. Thiele, Ann. Chem. **253**, 246 (1889). — Vgl. L. Moser, Reindarstellung von Gasen, Verlag Enke, Stuttgart (1920), S. 87.

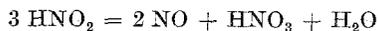
Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

v_0' = Anfangsgeschwindigkeit der Stickstoffentwicklung in ccm pro Min.¹⁸, v_0 = Anfangsgeschwindigkeit der Stickstoffentwicklung in Nccm pro Min., f = Faktor zur Umrechnung der ccm in Nccm, b = Barometerstand.

(HNO₂) = 0,0100 Mole pro Liter Lösung; 25° C.

Versuchs-Nr.	Mole HCl pro Liter Lösung	v_0' ($\frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}$)	f ($\frac{273}{298} \cdot \frac{b}{760}$)	v_0 ($\frac{\text{Nccm}}{\text{Min.}}$)
Versuche mit 1,00 Mol NH ₄ Cl pro Liter Lösung.				
188	2,07	0,260	0,905	0,236
189	3,10	0,480	0,906	0,435
190	4,12	0,650	0,907	0,590
191	5,10	0,715	0,900	0,644
192	6,10	0,415	0,902	0,375
193	7,04	0,164	0,900	0,150
194	2,57	0,348	0,900	0,313
195	3,60	0,600	0,899	0,540
197	5,66	0,440	0,899	0,400
198	6,63	0,230	0,897	0,210
199	5,12	0,660	0,900	0,590
200	6,13	0,460	0,902	0,415
201	5,59	0,590	0,902	0,532
202	5,08	0,670	0,900	0,603
203	4,60	0,756	0,900	0,680
204	4,07	0,660	0,899	0,590
205	4,62	0,735	0,903	0,664
206	4,08	0,630	0,900	0,567
207	5,99	0,445	0,900	0,400
208	5,36	0,560	0,903	0,506
209	6,46	0,300	0,899	0,270
210	4,77	0,725	0,905	0,656
Versuche mit 0,500 Molen NH ₄ Cl pro Liter Lösung.				
8	7,92	0,039	0,910	0,036
10	5,61	0,331	0,895	0,296
11	4,45	0,362	0,912	0,330
12	3,07	0,237	0,907	0,215
13	1,99	0,109	0,912	0,099
14	0,92	0,051	0,902	0,046
15	3,59	0,280	0,902	0,252
16	4,67	0,410	0,902	0,370
16 r	4,64	0,379	0,899	0,342
17	5,73	0,266	0,909	0,242

¹⁸ Vorversuche hatten gezeigt, daß eine Stickoxydentwicklung im Sinne der Gleichung



bei den vorliegenden Versuchsbedingungen praktisch nicht erfolgt.

Versuchs-Nr.	Mole HCl pro Liter Lösung	v_0' ($\frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}$)	f ($\frac{273}{298} \cdot \frac{b}{760}$)	v_0 ($\frac{\text{Nccm}}{\text{Min.}}$)
18	7,05	0,104	0,903	0,094
18 r	7,37	0,124	0,895	0,111
19	8,42	0,044	0,908	0,040
19 r	8,23	0,055	0,904	0,050
20	4,94	0,361	0,894	0,322
21	6,39	0,213	0,904	0,192
22	1,50	0,059	0,900	0,053
23	2,49	0,134	0,896	0,120
24	3,94	0,381	0,886	0,338
25	5,85	0,306	0,882	0,270
26	7,32	0,143	0,888	0,126
27 r	0,53	0,035	0,884	0,031
28 r	3,00	0,182	0,909	0,166
29	4,58	0,379	0,887	0,335
29 r	4,58	0,375	0,890	0,333
30	5,22	0,387	0,892	0,346
31	4,99	0,389	0,888	0,346
45	0,12	0,022	0,900	0,020
46	1,50	0,072	0,899	0,065
160	3,00	0,215	0,893	0,192
161	4,04	0,290	0,891	0,258
162	4,88	0,370	0,897	0,332
163	5,43	0,352	0,899	0,316
164	5,95	0,264	0,900	0,238
165	6,19	0,255	0,902	0,230
Versuche mit 0,250 Molen NH_4Cl pro Liter Lösung.				
166	2,10	0,042	0,903	0,038
167	3,10	0,077	0,904	0,069
168	4,14	0,182	0,903	0,165
169	5,15	0,196	0,902	0,177
170	6,20	0,121	0,900	0,109
170 r	6,20	0,150	0,900	0,135
171	7,12	0,060	0,898	0,054
172	4,42	0,184	0,900	0,166
173	4,73	0,170	0,900	0,153
174	5,45	0,167	0,900	0,150
175	5,78	0,170	0,898	0,153
176	4,72	0,200	0,900	0,180
177	3,52	0,118	0,894	0,105
178	4,51	0,196	0,894	0,175
178 r	4,51	0,179	0,894	0,160
179	5,03	0,193	0,896	0,173
180	5,42	0,180	0,894	0,162
181	2,68	0,063	0,892	0,056
182	5,64	0,173	0,893	0,155
183	6,75	0,095	0,896	0,085
184	3,92	0,151	0,895	0,135
185	4,96	0,190	0,902	0,172
186	6,05	0,131	0,902	0,118
186 r	6,06	0,147	0,902	0,133
187	3,35	0,106	0,906	0,096

Stickoxyd in der Gasphase vor. Sein Partialdruck betrug daher rund 1 Atmosphäre. Da die durch Reaktion entstehenden Stickstoffmengen klein waren (maximal 25 cm), wurde in Anbetracht des großen Gasvolumens (400 cm) über dem Reaktionsgemisch auch hierdurch der Stickoxydpartialdruck nicht nennenswert herabgesetzt.

2. *Auswertung der Einzelversuche.* Aus den Versuchsdaten wurde die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ermittelt, das heißt die pro Min. entwickelten Normalkubikzentimeter Stickstoff. Es geschah dies auf graphischem Weg, indem die Kubikzentimeter entwickelten Stickstoffs (gemessen bei 25° C und dem jeweiligen Luftdruck) gegen die Zeit (in Min.) aufgetragen wurden (Abb. 2). Die Neigung der Tangente zur Zeit $t = 0$ ergab die Anfangsgeschwindigkeit $v_0' = \text{cm}^3/\text{Min.}$ Die Zeit $t = 0$ war im allgemeinen nicht identisch mit dem Zeitpunkt der Zertrümmerung des Zerbrechgefäßes, weil

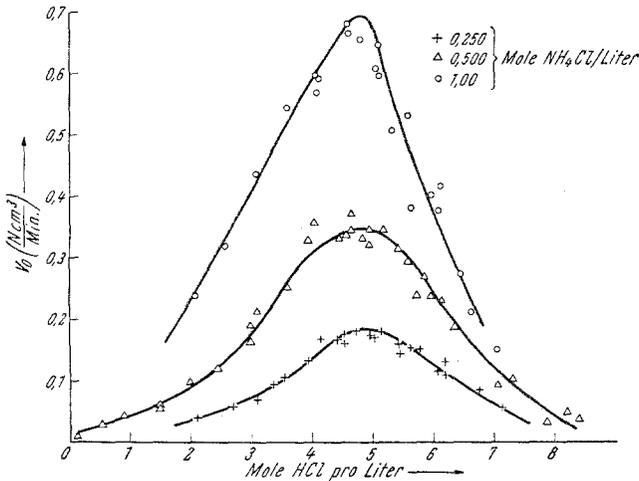


Abb. 3.

Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Stickstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration bei konst. Salpetrigsäurekonz. (HNO_2) = 0,0100 $\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}$, 25° C.
100 cm³ Reaktionslösung.

die Ablesungen in den ersten Minuten nach der Reaktionsauslösung infolge starker Volumenschwankungen meist unbrauchbar waren. Da die Größe v_0' als Richtungskoeffizient einer Tangente gegen Änderungen in der Neigung der gezeichneten Tangente einigermaßen empfindlich ist, wurden die Tangenten nach der „Methode mit dem Spiegellineal“¹⁹ gezeichnet²⁰. Die Werte v_0' wurden auf Normalbedingungen (0° C, 760 mm Hg) umgerechnet.

¹⁹ A. Willers, Mathematische Instrumente, München und Berlin, Verlag von R. Oldenbourg (1943), S. 86.

²⁰ Setzt man auf die gezeichnete Kurve senkrecht zur Zeichenebene einen Spiegel, so geht die Kurve nur dann ohne Knick in ihr Spiegelbild über, wenn die Spurgerade des Spiegels in die Kurvennormale fällt. Mit richtiger Einstellung des Spiegels ist die Normale und damit natürlich auch die Tangente bestimmt.

Die so erhaltenen Werte v_0 sind sowohl in den Tabellen verzeichnet, als auch in den Abbildungen gegen die Säurekonzentration aufgetragen und dienen als Grundlage für die Berechnung der Hydrolysenkonstante.

3. Die Ordnung der salpetrigen Säure in der Geschwindigkeitsgleichung wurde durch Variation der Salpetrigsäurekonzentration unter Konstanthalten aller übrigen Versuchsbedingungen ermittelt. Es zeigte sich, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Salpetrigsäurekonzentration streng proportional ist²¹, woraus folgt, daß auch in so stark salzsauren Lösungen die Konzentration der salpetrigen Säure mit der ersten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht. Man erkennt dies auch bei einem Vergleich der Geschwindigkeiten zu Beginn und in jedem Stadium der Reaktion, wo bereits genau die Hälfte des insgesamt entwickelbaren Stickstoffs entstanden und demnach die Salpetrigsäurekonzentration auf die Hälfte des ursprüng-

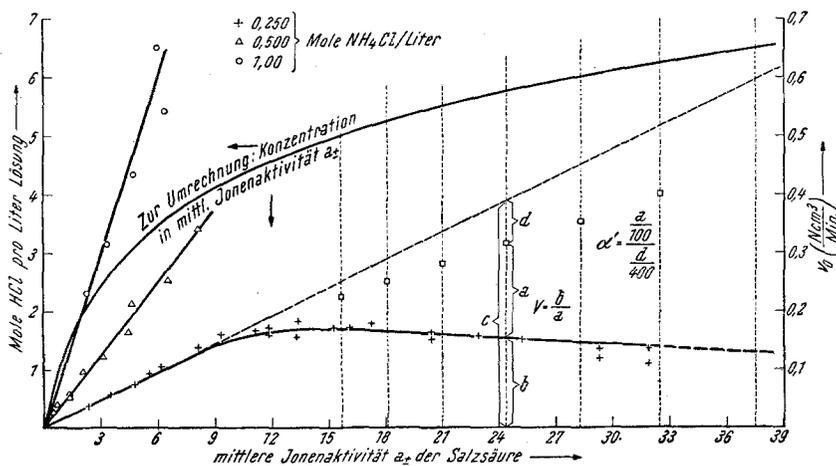


Abb. 4.

Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Stickstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. mittleren Ionenaktivität der Salzsäure bei konstanter Salpetrigsäurekonzentration. (HNO_2)

$$= 0,0100 \frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}, 25^\circ \text{C}, 100 \text{ cm}^3 \text{ Reaktionslösung.}$$

lichen Wertes gesunken ist. Wie der Abb. 2 zu entnehmen ist, hat zu diesem Zeitpunkt die Geschwindigkeit den Wert $v' = v_0/2$, wie es der 1. Ordnung für die Salpetrigsäurekonzentration entspricht.

Es wurden 3 Versuchreihen mit 0,25, 0,50 und 1,00 Molen Ammoniumchlorid pro Liter angestellt; innerhalb einer Reihe wurde die Konzentration des Ammoniumchlorids konstant gehalten, während die Salzsäurekonzentration von Versuch zu Versuch gesteigert wurde. Die Salpetrigsäurekonzentration war stets 0,0100 Mole/Liter.

Versuchsergebnisse.

In Tabelle 1 und Abb. 3 sind die Anfangsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration dargestellt. Man erkennt,

²¹ Dieser Befund stimmt überein mit den mir zur Zeit meiner Versuche unbekannt gewordenen Ergebnissen von H. Schmid und R. Pfeifer⁴.

daß bis etwa 5 Mole Salzsäure pro Liter die Geschwindigkeit mit der Salzsäurekonzentration zunimmt²¹. Um die „katalytische Wirksamkeit der Salzsäure“ in diesem Bereich besser zum Ausdruck zu bringen, ist in Abb. 4 die Geschwindigkeit v_0 der Stickstoffentwicklung gegen die mittlere Ionenaktivität a_{\pm} der Salzsäure aufgetragen. Der lineare Anstieg der Geschwindigkeit zeigt, daß eine Wasserstoffionenkatalyse oder Chlorionenkatalyse vorliegt.

Die Berechnung von a_{\pm} erfolgte nach der Definitionsgleichung

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma.$$

Es bedeutet m_{\pm} die mittlere Ionenmolarität und γ den Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure. Bei der Berechnung blieb der Gehalt der Lösungen an Ammoniumchlorid (und salpetriger Säure) unberücksichtigt und für den Aktivitätskoeffizienten wurden Literaturwerte²², die sich auf reine Salzsäure beziehen, verwendet. Zur Umrechnung der Konzentration in Molarität (Mole Salzsäure pro 1000 g Wasser) wurden für die Dichte der Salzsäure gleichfalls Literaturwerte²³ verwendet, mit denen die tatsächlichen Werte der Versuchslösungen mit dem geringsten Ammoniumchloridzusatz auf 1% übereinstimmten.

Auswertung der Versuchsergebnisse.

1. *Die Methode zur Berechnung der Hydrolysenkonstante des Nitrosylchlorids.* Wie schon gezeigt wurde, ist die Geschwindigkeit v_0 der Salpetrigsäurekonzentration²⁴ proportional:

$$v_0 = \text{prop.} [\text{HNO}_2], \quad (1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor noch von der (innerhalb einer Versuchsreihe gleichbleibenden) Ammoniumionenkonzentration und von der Konzentration der Salzsäure abhängig ist.

Das Geschwindigkeitsmaximum kommt durch Überlagerung zweier einander entgegenwirkender Effekte der Salzsäure zustande: Bei Erhöhung der Salzsäurekonzentration tritt einerseits infolge ihrer katalytischen Wirksamkeit eine Geschwindigkeitserhöhung ein; andererseits wird in steigendem Maße salpetrige Säure zur Bildung von Nitrosylchlorid verbraucht, wodurch die Salpetrigsäurekonzentration und damit auch die ihr proportionale Geschwindigkeit vermindert werden²⁵.

²² Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (5. Aufl., Berlin, Springer-Verlag, 1931), 2. Ergänzungsband, 2. Teil, S. 1118 [Originalliteratur: M. Randall und L. E. Young, J. Amer. Chem. Soc. 50, 989 (1928)].

²³ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (5. Aufl., Berlin, Springer-Verlag, 1931), 2. Ergänzungsband, 1. Teil, S. 272 (Dichte von Salzsäure bei 20° C in Abhängigkeit von der Normalität) und S. 254 (Interpolations-tafel für Dichteänderungen von Salzsäure für 1° C in der Nähe von 20° C).

²⁴ In Lösungen mit größerer Salzsäurekonzentration gilt — solange Nitrosylchloridbildung praktisch unberücksichtigt bleiben kann — $[\text{HNO}_2] = (\text{HNO}_2)$. Dabei bedeuten die eckigen Klammern die wirklichen und die runden Klammern die analytischen Konzentrationen.

Wenn man in Abb. 4 den ansteigenden Teil der Kurve, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der mittleren Ionenaktivität darstellt, über das Maximum hinaus ein Stück extrapoliert, dann erhält man den weiteren Verlauf der Geschwindigkeitszunahme, der durch die fortgesetzte Steigerung der Salzsäurekonzentration eintreten sollte. Daß diese Geschwindigkeitszunahme nicht tatsächlich eintritt, ist darauf zurückzuführen, daß die wirkliche Konzentration der Salpetrigsäure durch Verbrauch zur Bildung von Nitrosylchlorid geringer geworden ist. Bei Salzsäurekonzentrationen im Bereiche des linearen Teiles des aufsteigenden Astes ist die wirkliche Salpetrigsäurekonzentration konstant, und zwar praktisch gleich der analytischen Konzentration des zugesetzten Natriumnitrits:

$$\text{im ansteigenden Teil: } [\text{HNO}_2] = (\text{NaNO}_2) = (\text{HNO}_2). \quad (2)$$

Bei höheren Salzsäurekonzentrationen liegt ein Teil der salpetrigen Säure als Nitrosylchlorid und nur der restliche Teil in freier Form vor; dieser letztere wird naturgemäß um so kleiner, je größer der Salzsäurezusatz wird, weil das Gleichgewicht



sich immer mehr auf die Seite der nicht hydrolysierten Nitrosylverbindung verschiebt:

$$\text{im abfallenden Teil: } [\text{HNO}_2] = (\text{HNO}_2) - [\text{NOCl}]. \quad (4)$$

Legt man nicht allzuweit hinter dem Maximum eine Parallele zur Ordinatenachse und bringt sie sowohl mit dem extrapolierten, aufsteigenden und mit dem experimentell gefundenen Teil der Kurve zum Schnitt, dann erhält man drei Abschnitte ($a + d$)²⁵, b und c . Der Abschnitt c ist gleich der „Soll“-Anfangsgeschwindigkeit ${}_1v_0$, die auftreten müßte, wenn keine Nitrosylverbindung gebildet wird:

$$c = {}_1v_0 = \text{prop. } (\text{HNO}_2). \quad (5)$$

Der Abschnitt b ist gleich der tatsächlichen, experimentell gefundenen Geschwindigkeit v_0 , die also der wirklichen Salpetrigsäurekonzentration proportional ist:

$$b = v_0 = \text{prop. } [\text{HNO}_2]. \quad (6)$$

Die Differenz der beiden Abschnitte c und b ergibt den Abschnitt ($a + d$):

$$c - b = a + d = \text{prop. } \{(\text{HNO}_2) - [\text{HNO}_2]\}. \quad (7)$$

²⁵ Zu dieser Deutung des Geschwindigkeitsmaximums bin ich unabhängig von *H. Schmid* und *R. Pfeifer* gekommen, die sie schon 1939 in der mir unbekannt gewesenen Dissertation niedergelegt haben.

²⁶ Die Bedeutung von d wird später bei der Besprechung der Verteilung des Nitrosylchlorids zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ersichtlich.

Nach Gl. (4) ist der Ausdruck in der geschlungenen Klammer gleich der wirklichen Konzentration des Nitrosylchlorids. Es gilt daher:

$$(a + d) = \text{prop.} [\text{NOCl}]. \quad (8)$$

Der Quotient V aus den Abschnitten b und $(a + d)$ stellt demnach das Verhältnis V der wirklichen Konzentration von salpetriger Säure und Nitrosylchlorid dar:

$$V = \frac{b}{(a + d)} = \frac{\text{prop.} [\text{HNO}_2]}{\text{prop.} [\text{NOCl}]} = \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NOCl}]}. \quad (9)$$

Die Kenntnis des Wertes von V ist zur Berechnung der Hydrolysenkonstante des Nitrosylchlorids ausreichend, wie die folgende Überlegung zeigt.

In der Massenwirkungskonstante des Hydrolysegleichgewichtes (3)

$$K = \frac{a_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NOCl}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot f_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{HCl}}}{[\text{NOCl}] \cdot f_{\text{NOCl}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

sind nach *H. Schmid* und *A. Maschka*² die Aktivitätskoeffizienten f_{HNO_2} und f_{NOCl} von unionisierter salpetriger Säure und Nitrosylchlorid praktisch gleich; sie kürzen sich deshalb aus dem Ausdruck heraus, wodurch man für die Hydrolysenkonstante erhält:

$$K = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot a_{\text{HCl}}}{[\text{NOCl}] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = V \cdot \frac{a_{\text{HCl}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Aus der eben zitierten Arbeit ergibt sich ferner, daß durch die Anwesenheit geringer Mengen von Nichtelektrolyten und Elektrolyten²⁷ die Aktivitäten der Salzsäure und des Wassers in so hochkonzentrierten Gleichgewichtsmischungen gegenüber den Werten in reiner Salzsäure praktisch nicht geändert werden. Es dürfen also die Aktivitäten von Salzsäure a_{HCl} und von Wasser $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in den vorliegenden Systemen gleichgesetzt werden jenen in rein wäßrigen Salzsäurelösungen. Da diese aus der Literatur bekannt sind, genügt somit die Kenntnis des Wertes von V zur Berechnung der Hydrolysenkonstante.

2. Die Verteilung von Nitrosylchlorid zwischen Lösung und Gasphase.

Bei der Berechnung des Faktors V ist der Umstand zu berücksichtigen, daß infolge seiner Flüchtigkeit²⁸ Nitrosylchlorid auch in der Gasphase vorliegt. Es gilt daher nicht die einfache Beziehung, daß die Summe aus den wirklichen Mengen von salpetriger Säure ($[\text{HNO}_2] \cdot V_{\text{Lösung}}$) und

²⁷ Als Elektrolyt liegt dort bloß Natriumchlorid vor, herrührend aus dem Umsatz von Natriumnitrit und Salzsäure. Ob und inwieweit die hier außerdem noch vorhandene geringe Menge Ammoniumchlorid eine Rolle spielt, wird noch besprochen.

²⁸ Sdp.: — 5,8° C (760 mm) [*M. Trautz* und *W. Gerwig*, *Z. anorg. Chem.* **134**, 409 (1924)].

Nitrosylchlorid ($[\text{NOCl}] \cdot V_{\text{Lösung}}$) in der Lösung gleich ist der analytischen Menge der salpetrigen Säure ($(\text{HNO}_2) \cdot V_{\text{Lösung}}$)²⁹:

$$[\text{HNO}_2] \cdot V_{\text{Lösung}} + [\text{NOCl}] \cdot V_{\text{Lösung}} = (\text{HNO}_2) \cdot V_{\text{Lösung}}$$

Es ist vielmehr auf der linken Seite dieser Gleichung noch die wirkliche Menge ($[\text{NOCl}] \cdot V_{\text{Gasphase}}$) des in der Gasphase vorhandenen Nitrosylchlorids als Summand hinzuzufügen:

$$[\text{NOCl}] \cdot V_{\text{Gas}} + [\text{HNO}_2] \cdot V_{\text{Lösung}} + [\text{NOCl}] \cdot V_{\text{Lösung}} = (\text{HNO}_2) \cdot V_{\text{Lösung}}$$

Die Menge des gasförmigen Nitrosylchlorids ergibt sich experimentell. Bei Versuchen mit Salzsäurekonzentrationen über etwa 3,5 Mol/Liter stellte sich innerhalb der ersten Minuten das Verteilungsgleichgewicht des Nitrosylchlorids zwischen der wäßrigen und der gasförmigen Phase ein. Dies konnte man daran erkennen, daß in den ersten Minuten sich weit mehr „Gas entwickelte“ als dem aus der

Ammoniumnitrit-zersetzung entstehenden Stickstoff entsprach, weil eben auch das Nitrosylchlorid zum Teil in die Gasphase überging.

In Abb. 5 ist gezeigt, wie bei solchen Versuchen durch Extrapolation außer v_0' auch die Menge des gasförmigen Nitrosylchlorids bestimmt wurde. Sie nimmt naturgemäß mit steigender Konzentration des ge-

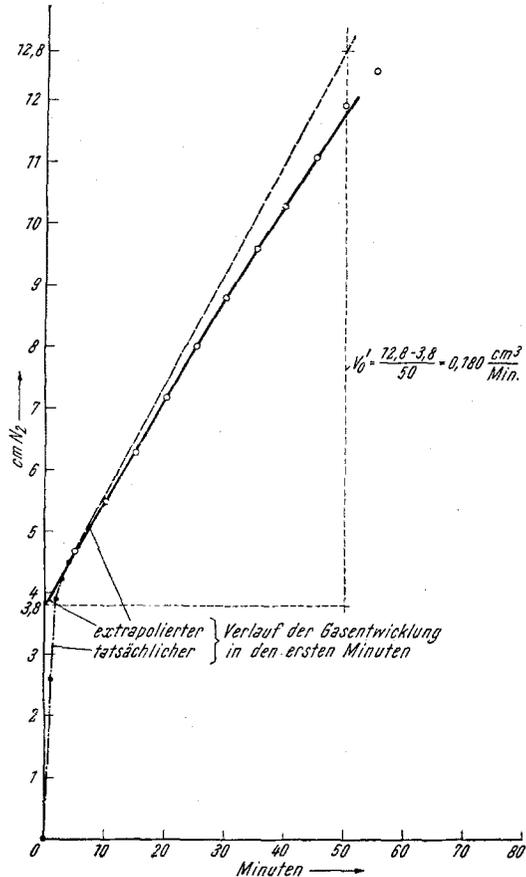


Abb. 5.
Zur Bestimmung des in der Gasphase vorhandenen NOCl.
(Vers.-Nr. 180).

²⁹ Die analytische Menge ($(\text{HNO}_2) \cdot V_{\text{Lösung}}$) der salpetrigen Säure ist aus der Zusammensetzung der Reaktionslösung bekannt. Bei allen Versuchen betrug die analytische Konzentration der salpetrigen Säure

lösten Nitrosylchlorids, also mit steigender Salzsäurekonzentration, zu. Diese Zunahme erfolgte bis zirka 6 Mole Salzsäure pro Liter ziemlich linear mit der Salzsäurekonzentration und blieb bei höheren Konzentrationen gegenüber der Linearität zurück. Innerhalb der Versuchsfehler ist ein Aussalzeffekt durch Ammoniumchlorid nicht festzustellen.

Tabelle 2. Berechnung des Korrekturwertes d für Abb. 4.

Der Wert d entspricht dem Nitrosylchlorid in der Gasphase, das mit dem Nitrosylchlorid in der Lösung im Gleichgewicht steht. ($\text{NH}_4\text{Cl} = 0,250$ Mole/Liter, $(\text{HNO}_2) = 0,0100$ Mole/Liter, 25°C ; Volumen der Lösung: 100 ccm, Volumen der Gasphase: 400 ccm.

Mole HCl Liter	NOCl _{Gas} in ccm (bei 25°C und ca. 1 Atm.; gemittelte Werte)	NOCl _{Gas} in % vom insgesamt möglichen NOCl (= 25 ccm) ausgedrückt	% NOCl in mm aus- gedrückt, bezogen auf $c = a + b + d$ in Abb. 4		Ostwaldsche Löslichkeit α' von NOCl $\alpha' = \frac{[\text{NOCl}]_{\text{Lösung}}}{[\text{NOCl}]_{\text{Gas}}}$
			$c = a + b + d$	d	
5,00	2,8	11,2	50	5,6	8,7
5,25	3,4	13,6	57,7	7,8	8,7
5,50	4,0	16,0	66,5	10,7	9,0
5,75	4,5	18,0	77	13,9	9,2
6,00	5,0	20,0	90	18,0	9,3
6,25	5,5	22,0	103	22,7	9,3

In Spalte 2 der Tabelle 2 sind Mittelwerte für die Menge des gasförmigen Nitrosylchlorids (in ccm bei 25°C und einem Gesamtdruck von rund einer Atmosphäre) in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration angegeben. Aus diesen Werten wurde die Ostwaldsche Löslichkeit α' für Nitrosylchlorid berechnet und gleichfalls in Tabelle 2, letzte Spalte, verzeichnet. Als Volumen der Gasphase wurde dabei nur der Gasraum in der Ente genommen, das sind 400 ccm, während die englumige Glasspirale und das Volumen der Gasbürette nicht berücksichtigt wurden. Dies ist deshalb berechtigt, weil die Diffusion des gasförmigen Nitrosylchlorids in und durch die enge Glasspirale nur sehr langsam vor sich gehen kann und in den ersten Minuten völlig vernachlässigbar ist. Die angegebenen Werte für α' gelten für die obwaltenden Versuchsbedingungen, unter denen also sowohl salpetrige Säure (Stickoxydpartialdruck von rund einer Atmosphäre), als auch gelöstes Nitrosylchlorid (hohe Salzsäurekonzentration, Gegenwart von salpetriger Säure in der entsprechenden Gleichgewichtskonzentration) beständig sind. Der Nitrosylchloridpartialdruck variierte, wie man leicht berechnet, zwischen 0,005 und 0,015 Atmosphären, α' wird, in guter Übereinstimmung, 0,0100 Mole/Liter. Das Volumen V der Reaktionslösung war immer 100 ccm. Dies ergibt eine analytische Menge von 0,00100 Molen salpetriger Säure.

mung mit dem von *H. Schmid*, *K. Ableidinger* und *G. Lukk*³⁰ gefundenen *Henryschen* Koeffizienten, zu rund 9 berechnet.

Der nächste Schritt zur Berechnung von $V = [\text{HNO}_2]/[\text{NOCl}]$ besteht darin, die bekannte Menge gasförmigen Nitrosylchlorids von der Strecke ($a + d$) in Abzug zu bringen. Es wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die Strecke c entspricht immer derselben analytischen Gesamtmenge an salpetriger Säure, nämlich einem Millimol; die Länge dieser Strecke wird aber mit steigender Salzsäurekonzentration größer. Sie entspricht — wenn das Gleichgewicht völlig auf der Seite des Nitrosylchlorids läge — einem Millimol gasförmigen Nitrosylchlorids, das sind unter den Versuchsbedingungen rund 25 cm. Die bei jedem Versuch vorliegende, experimentell bestimmte Menge von gasförmigem Nitrosylchlorid wird in Prozenten vom insgesamt möglichen Nitrosylchlorid (~ 25 cm) ausgedrückt (vgl. Spalte 3 in Tabelle 2). Im Diagramm (Abb. 4) entspricht dann dem gasförmigen Nitrosylchlorid dieser Bruchteil d der jeweiligen Länge der Strecke $c = a + b + d$. Wird d von c abgezogen, dann bleibt die Summe von a und b zurück, so daß es möglich ist, den Wert von $V = [\text{HNO}_2]/[\text{NOCl}] = b/a$ zu ermitteln, der zur Berechnung der Hydrolysenkonstante nötig ist.

3. *Berechnung der Hydrolysenkonstante des Nitrosylchlorids.* Die Hydrolysenkonstante K wird als Produkt der Faktoren V und A berechnet, wobei A den Quotienten der Aktivitäten von Salzsäure a_{HCl} und Wasser $a_{\text{H}_2\text{O}}$ bedeutet:

$$K = \frac{a_{\text{HCl}} [\text{HNO}_2]}{a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{NOCl}]} = A \cdot V.$$

Für den Bereich der Salzsäurekonzentration von 5,00 bis zu 6,25 Molen pro Liter wurden aus Abb. 4 die V -Werte für die Reihe mit 0,250 Molen Ammoniumchlorid pro Liter entnommen und in Tabelle 3 mit den A -Werten und den sich ergebenden Werten für die Hydrolysenkonstante K zusammengestellt.

Es wird jenen Werten von K das größte Gewicht beizulegen sein, wo V nahe bei eins liegt, weil in diesem Bereich V gegenüber Schwankungen in a oder b am unempfindlichsten ist. Es ergibt sich mithin für die Hydrolysenkonstante:

$$K = \frac{a_{\text{HCl}} \cdot a_{\text{HNO}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{NOCl}}} = (9,0 \pm 0,3) \cdot 10^2 \text{ (25}^\circ \text{ C)}.$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von *H. Schmid* und *A. Maschka*² angegebenen [$K = (8,8 \pm 0,4) 10^2 \dots 25^\circ \text{ C}$].

Zur Berechnung von A wurden wieder Literaturwerte²² für die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure und die Aktivität des Wassers verwendet, die

³⁰ *H. Schmid* und *G. Lukk*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 2027 (1942).

Tabelle 3. Berechnung der Hydrolysenkonstante K von Nitrosylchlorid als Produkt aus dem Verhältnis

$$V = [\text{HNO}_2]/[\text{NOCl}]_{\text{Lösung}} = b/a \text{ und dem Aktivitätsquotienten } A = a_{\text{HCl}}/a_{\text{H}_2\text{O}}.$$

$$K = V \cdot A \text{ (25° C).}$$

Mole HCl	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25
Liter						
$A \cdot 10^{-2}$	3,49	4,78	6,71	9,32	12,98	17,77
V	$\frac{33,5}{12} = 2,79$	$\frac{33}{17} = 1,94$	$\frac{31,5}{24} = 1,31$	$\frac{30,5}{32} = 0,954$	$\frac{29}{42} = 0,690$	$\frac{27,5}{53} = 0,519$
$K \cdot 10^{-2}$	(9,75)	9,28	8,80	8,88	8,96	9,22

für reine Salzsäure gelten. Die Richtigkeit des numerischen Wertes der Hydrolysenkonstante ist an das Zutreffen der Annahme geknüpft, daß die Aktivitäten der Salzsäure und des Wassers durch die Anwesenheit des Ammoniumchlorids nicht verändert werden gegenüber den Werten in rein wäßriger Salzsäure. Eine probeweise vorgenommene Berechnung mit den V -Werten aus den Reihen mit 1,00 und 0,500 Molen Ammoniumchlorid pro Liter lieferte Werte für K , die bis zirka 60% tiefer liegen als bei nur 0,25 Mole Ammonchlorid pro Liter. Infolge des größeren Ammoniumchloridzusatzes wird offenbar die Aktivität der Salzsäure erhöht, so daß nur mit den entsprechend höheren Werten für die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure richtige Werte für A und K ³¹ resultieren.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, steigt bei Verdopplung der Ammoniumchloridkonzentration die Geschwindigkeit etwas stärker als auf den doppelten Wert an. Diese Tatsache kann — wenn man 1. Ordnung für die Ammoniumionen annimmt, was ja offenbar der Fall ist — damit erklärt werden, daß der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure bei der erhöhten Ammoniumchloridzugabe nicht mehr unverändert bleibt, sondern größer wird.

Daß bei größeren Salzzusätzen die Aktivität der Salzsäure stark zunimmt, ergibt sich aus einigen diesbezüglichen Versuchen. Als zuzusetzendes Salz wurde Lithiumchlorid gewählt, weil es auch in relativ konzentrierten Salzsäuren noch hinreichend löslich ist. Bei allen mit Lithiumchloridzusatz vorgenommenen Versuchen betrug die Konzentration des Ammoniumchlorides 0,500 Mole pro Liter. Die Salzsäurekonzentration wurde zunächst zwischen 4,5 bis 5,0 Molen pro Liter Lösung gewählt, weil in diesem Intervall das Maximum der Geschwindigkeit liegt und somit kleine Unterschiede in den Salzsäurekonzentrationen der einzelnen Versuche praktisch keine Änderung der Geschwindigkeit verursachen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 (Vers. 32 bis 37) verzeichnet und in Abb. 6 dargestellt.

Es ergibt sich, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen der Zusatz von Lithiumchlorid die Geschwindigkeit herabsetzt. Weitere Versuche mit Lithiumchloridzusatz wurden mit Salzsäure der Konzentration 3,1 Mole pro Liter vorgenommen; ihre Resultate sind gleichfalls in Tabelle 4 angegeben und in Abb. 7 graphisch dargestellt.

³¹ Auf diese Weise können allenfalls die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure in Lösungen von Chloriden ermittelt werden.

Es ist ersichtlich, daß in diesem Falle der Salzzusatz zunächst eine Steigerung der Geschwindigkeit bewirkt, während bei weiterem Zusatz über einen bestimmten Wert hinaus wieder ein Abfall der Geschwindigkeit erfolgt.

Die erhaltenen Kurven sind so zu deuten, daß durch Salzzusatz der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure offenbar praktisch im gleichen Ausmaße vergrößert wird wie bei Zugabe einer gleich großen Menge Salzsäure. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem von *Hawkins*³², der direkte Messungen des Aktivitätskoeffizienten von Salzsäure in einwertigen Chloridlösungen bei konstanter Totalmolarität ausführte. Er fand, daß in Lithiumchlorid-Salzsäurelösungen, deren konstante Totalmolarität größer als 3 ist, der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure sogar etwas größer ist als in reiner Salzsäure derselben Molarität.

Mit den Ergebnissen dieser Salzversuche steht der Befund im Einklang, der sich durch Vergleich der Resultate der Versuche mit verschiedenen großen Ammoniumchloridzusätzen ergibt — nämlich daß bei Verdop-

pelung bzw. Vervierfachung der Ammoniumchloridkonzentration die Geschwindigkeit auf einen größeren als den doppelten bzw. vierfachen Wert ansteigt —, weil auch in diesem Fall offenbar eine Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure durch Salzzusatz (Ammoniumchlorid) eintritt. Da sich jedoch beim niedrigsten Ammoniumchloridniveau (= 0,250 Mole/Liter) richtige Werte für die Hydrolysenkonstante ergeben, ist der Schluß berechtigt, daß bei diesem geringen Ausmaß des Salzzusatzes keine nennenswerte Erhöhung der Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure eintritt.

Über den Einfluß des Salpetrigsäurezerfalles auf die Geschwindigkeit — also ob in den gemessenen v_0' -Werten nicht bloß die Menge des entwickelten Stickstoffes enthalten ist, sondern etwa auch das durch den Zerfall der salpetrigen Säure entstehende Stickoxyd — ist folgendes zu sagen: Salpetrige Säure der Konzentration 0,01 Mol/Liter, die unter einem Stickoxyddruck von einer Atmosphäre steht, ist praktisch stabil. Auf Grund der von *E. Abel* und *H. Schmid*¹⁵ angegebenen Gleichung läßt sich die pro Min. gebildete Stickoxydmenge in diesem Falle nicht (genau) berechnen, weil diese Gleichung nur im Bereiche der ionalen Konzentration $j < 3$ verifiziert wurde. Die weitaus überwiegende Zahl der Versuche der vorliegenden Arbeit wurden aber in Lösungen mit wesentlich höheren Werten der ionalen Konzentration ausgeführt. Es wurden daher einige diesbezügliche Orientierungsversuche angestellt, und zwar a) solche mit verminderter Salpetrigsäurekonzentration ($(\text{HNO}_2) = 0,005$ Mole/Liter) und b) solche ohne Ammoniumchloridzusatz. Aus den Versuchen, die bei halb so großer Konzentration der salpetrigen Säure (0,005 Mole/Liter) vor sich gingen, kann — wie eine einfache Über-

Tabelle 4. Ergebnisse von Versuchen mit Zusatz von Lithiumchlorid.

$(\text{HNO}_2) = 0,0100$ Mole/Liter,
 $(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,500$ Mole/Liter,
 25° C.

Nr.	Konzentration in Molen pro Liter Lösung		v_0' ($\frac{\text{Ncem}}{\text{Min.}}$)
	HCl	LiCl	
32	4,38	5,99	0,015
33	4,53	4,88	0,025
34	4,85	3,77	0,050
35	4,95	2,66	0,167
36	4,96	1,54	0,313
37	4,96	1,09	0,321
38	3,12	1,04	0,289
39	3,11	2,68	0,481
40	3,14	1,58	0,360
41	3,06	4,85	0,094
42	3,11	3,73	0,252
43	3,11	3,24	0,363
44	3,10	2,25	0,433

³² *J. E. Hawkins*, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 4480 (1932).

legung zeigt — nur dann der halbe Wert für v_0' erwartet werden, wenn die Salpetrigsäurezersetzung auch in der konzentrierteren, also 0,01 molaren Lösung keinen Beitrag zu v_0' liefert. Aus den Versuchen der zweiten Gruppe (ohne Ammoniumchlorid) ergab sich direkt, daß praktisch keine Stickoxydentwicklung erfolgt. In diesem Fall ist nämlich eine Stickstoffbildung nicht möglich, so daß eine allenfalls auftretende Gasentwicklung nur durch das Entstehen von Stickoxyd aus salpetriger Säure erklärlich wäre. Versuche dieser Art lieferten praktisch keine Gasentbindung ($v_0' < 10^{-3}$ ccm/Min.).

Durch die Übereinstimmung des auf diesem Weg erhaltenen Wertes für die Hydrolysenkonstante von Nitrosylchlorid mit einem auf völlig andere Weise erhaltenen, scheint die Richtigkeit und Brauchbarkeit der dargelegten Methode bewiesen. Sie gestattet unter günstigen Bedingungen auf Grund kinetischer Messungen die Bestimmung von Gleichgewichten der allgemeinen Form:

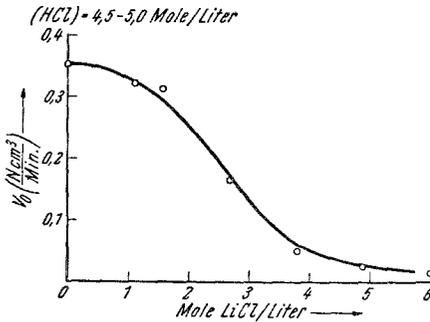


Abb. 6.

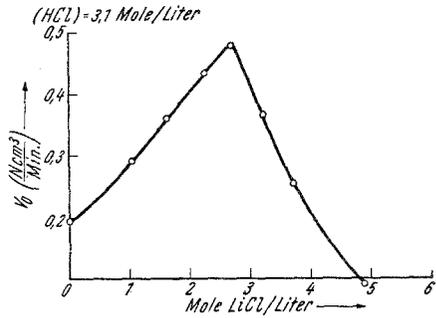


Abb. 7.

Änderung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 mit der Konzentration des zugesetzten Neutralsalzes (Lithiumchlorid). (HNO_2) = 0,0100 Mole/Liter, (NH_4Cl) = 0,500 Mole/Liter, 100 cm³ Reaktionslösung, 25° C.



bei denen durch Zugabe eines Stoffes D eine Reaktion ausgelöst wird, für die B (oder C) Reaktionspartner und C (oder B) Katalysator ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit in stark salzsaurer Lösung bei 25° C untersucht. Die Versuchslösungen werden durch Eintragen von Ammoniumchlorid- und Nitritlösungen in Salzsäure bereitet. Die analytischen Konzentrationen werden in folgenden Bereichen variiert: Ammoniumchlorid 0,250 bis 1,00, salpetrige Säure 0,00500 bis 0,0100 und Salzsäure 0,25 bis 9,0 Mole pro Liter Lösung.

2. Es wird gefunden, daß die Geschwindigkeit den Konzentrationen der salpetrigen Säure und des Ammoniumchlorids sowie auch der mittleren

Ionenaktivität der Salzsäure proportional ist und daß sie mit zunehmender Salzsäurekonzentration durch ein Maximum geht³³.

3. Das Geschwindigkeitsmaximum wird durch die Annahme erklärt, daß ab einer gewissen Salzsäurekonzentration merkliche Mengen von salpetriger Säure zur Bildung von Nitrosylchlorid verbraucht werden. Die dadurch bedingte Verminderung der Salpetrigsäurekonzentration bewirkt den Geschwindigkeitsabfall³³.

4. Daraus wird eine Methode entwickelt, die es gestattet, auf Grund der kinetischen Messungen die Hydrolysenkonstante des Nitrosylchlorids zu berechnen. Sie ist allgemein anwendbar auf Gleichgewichte der Form



bei denen durch Zugabe eines Stoffes D eine Reaktion ausgelöst wird, für die B (oder C) Reaktionspartner und C (oder B) Katalysator ist.

5. Zusatz von Lithiumchlorid zu den Reaktionslösungen beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus der Art der festgestellten Geschwindigkeitsänderungen ist zu schließen, daß durch Salzzusatz der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure erhöht wird, daß aber ein geringer Ammoniumchloridzusatz (0,25 Mole/Liter) praktisch noch wirkungslos ist.

³³ Hierfür gilt das gleiche wie in Anm. 25 auf S. 863 niedergelegt.