

## Kinetische Bestimmung der Hydrolysenkonstante von Nitrosylschwefelsäure.

(Die Geschwindigkeit der Ammoniumnitritzersetzung in  
stark schwefelsaurer Lösung.)

Von

A. Maschka.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 5 Abbildungen.

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

Die in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> beschriebene kinetische Methode zur Bestimmung des Hydrolysegleichgewichtes von Nitrosylverbindungen wird auf das Nitrosylbisulfat angewendet. Aus der gewonnenen Hydrolysenkonstante wird mit Hilfe von Literaturdaten die freie Bildungsenthalpie von gelöstem Nitrosylbisulfat berechnet.

Im folgenden wird berichtet über die Untersuchung der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit gemäß der Gleichung



in stark schwefelsauren Lösungen. Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure wird die Hydrolysenkonstante von Nitrosylbisulfat berechnet.

### Experimentelles.

Untersuchungsmethodik, Apparatur, Bezeichnungen und Auswertung der Versuchsergebnisse sind ebenso, wie dies in der angeführten Arbeit<sup>1</sup> beschrieben ist. In diesem Falle wurden in analoger Weise die Versuchslösungen hergestellt durch Einbringen von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure. Die zur Reaktionsauslösung erforderliche salpetrige Säure befand sich in Form von Natriumnitritlösung im Zerbrechgefäß.

<sup>1</sup> A. Maschka, Mh. Chem. 84, 853 (1953).

Es wurden drei Reihen von Versuchen angestellt, und zwar mit 0,250, 0,500 und 1,00 Molen Ammoniumsulfat pro Liter Lösung. Der Schwefelsäurezusatz wurde im Bereich von 2 bis 10 Mole pro Liter variiert. Die Konzentration der Salpetrigsäure betrug 0,01 Mol pro Liter. Versuchstemperatur war 25° C.

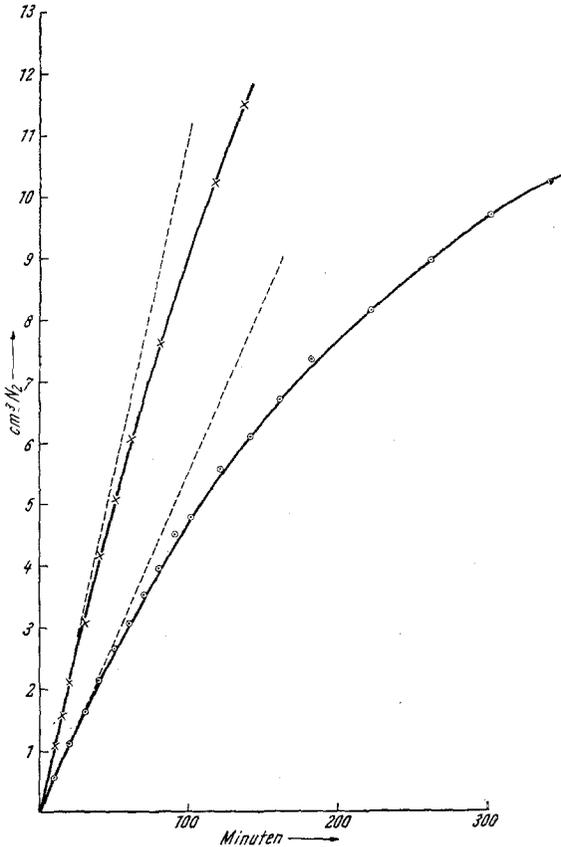


Abb. 1.

Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung von der Konzentration der salpetrigen Säure.

( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 7,00 Mole/Liter, ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) = 0,500 Mole/Liter, 100 ccm Reaktionslösung.  
 $b = 749 \text{ mm Hg}$ , 25° C.

× ( $\text{HNO}_2$ ) = 0,100 Mole/Liter,  $v_0' = 0,111 \frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}$ ,  $v_0 = 0,100 \frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}$ . (Versuch Nr. 95.)

o ( $\text{HNO}_2$ ) = 0,0050 Mole/Liter,  $v_0' = 0,056 \frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}$ ,  $v_0 = 0,051 \frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}$ . (Versuch Nr. 96.)

Bezüglich des Geschwindigkeitsgesetzes der Ammoniumnitritzer-  
 setzung in stark schwefelsaurer Lösung ist die Vermutung naheliegend,  
 daß es gleich dem in salzsaurer Lösung ist, daß also die Geschwindigkeit

der Stickstoffentwicklung proportional ist den wirklichen Konzentrationen der Ammoniumionen und der salpetrigen Säure sowie der mittleren Ionenaktivität der zugesetzten starken Säure. Für den Zweck der vor-

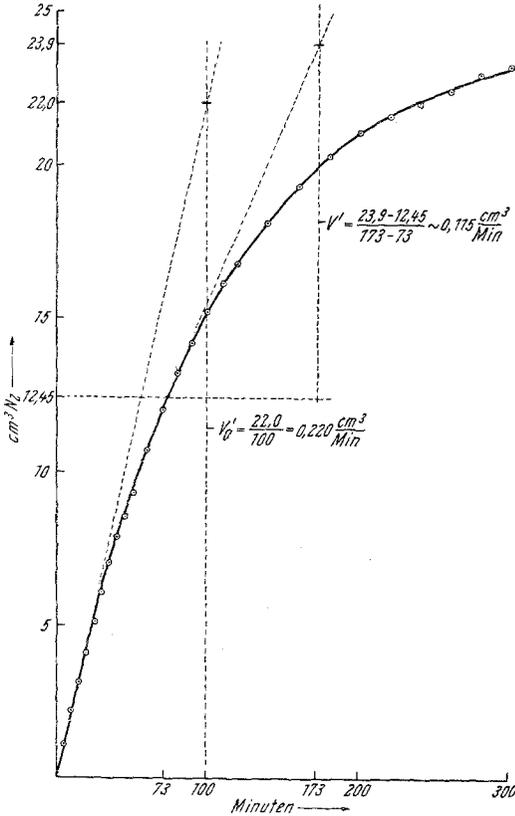


Abb. 2.

Zur Bestimmung der Ordnung von  $\text{HNO}_2$ .

Versuch Nr. 106.

100  $\text{cm}^3$  Reaktionslösung:  $(\text{HNO}_2) = 0,0100 \frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}$   
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1,00$  „  
 $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7,46$  „  
 $b = 745 \text{ mm Hg}$ ,  $\theta = 25^\circ \text{ C}$ .

Unter diesen Versuchsbedingungen sind  $\sim 24,9 \text{ cm}^3$  ( $= 1 \text{ Millimol}$ )  $\text{N}_2$  entwickelbar. Nachdem die Hälfte davon,  $12,45 \text{ cm}^3$ , entwickelt ist, beträgt die Konzentration der salpetrigen Säure nur noch die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Zu diesem Zeitpunkt besitzt die Geschwindigkeit  $v'$  der  $\text{N}_2$ -Entwicklung auch nur den halben Wert der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0'$ , woraus sich die erste Ordnung für  $(\text{HNO}_2)$  ergibt.

liegenden Arbeit ist es nötig zu wissen, ob auch in diesem Falle die Geschwindigkeit proportional ist der ersten Potenz der Salpetrigsäurekonzentration und der mittleren Ionenaktivität der Schwefelsäure. Die

Bestimmung der Ordnung der salpetrigen Säure erfolgte durch Variation ihrer Anfangskonzentration<sup>2</sup>. Wie Abb. 1 zeigt, sinkt bei Halbierung der Salpetrigsäurekonzentration die Anfangsgeschwindigkeit auf den halben Wert. Aus Abb. 2 ergibt sich, daß in jenem Stadium der Reaktion, wo die Hälfte des insgesamt entwickelbaren Stickstoffes entstanden ist — wo also auch die Salpetrigsäurekonzentration auf den halben ursprünglichen Wert gesunken ist —, die Geschwindigkeit ebenfalls auf die Hälfte der Anfangsgeschwindigkeit zurückgegangen ist (vgl. Tabelle 1). Daraus ergibt sich eindeutig die erste Ordnung für die salpetrige Säure<sup>3</sup>.

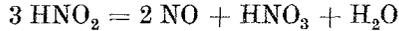
Tabelle 1. Versuche bei verschiedenen Konzentrationen von salpetriger Säure, Ammoniumsulfat und Neutralsalzen (25° C).

Nr.	Konzentration in Molen pro Liter Lösung					$\frac{v_0}{N_{\text{gem}}}$ ( $\frac{\text{Min.}}{\text{Min.}}$ )
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
90	6,35	0,0050	0,500	—	—	0,040
92	6,05	0,0050	0,500	—	—	0,034
96	7,00	0,0050	0,500	—	—	0,057
97	8,00	0,0100	—	—	—	0,000
99	6,34	0,0100	0,500	—	—	0,074
78	6,23	0,0100	0,500	—	1,00	0,074
79	6,22	0,0100	0,500	—	0,50	0,068
80	8,05	0,0100	0,500	—	0,50	0,113
81	8,00	0,0100	0,500	—	0,75	0,108
82	8,04	0,0100	0,500	—	0,25	0,135
83	6,29	0,0100	0,500	—	0,50	0,064
84	6,30	0,0100	0,500	—	0,25	0,062
85	6,28	0,0100	0,500	—	0,25	0,068
86	6,26	0,0100	0,500	—	1,00	0,070
87	6,22	0,0100	0,500	0,50	—	0,088
88	6,20	0,0100	0,500	1,00	—	0,103
91	7,85	0,0100	0,500	0,50	—	0,134
93	7,79	0,0100	0,500	1,00	—	0,111
94	7,82	0,0100	0,500	0,25	—	0,135
100	6,26	0,0100	0,500	—	0,25	0,071
101	6,30	0,0100	0,500	—	0,50	0,072
102	6,28	0,0100	0,500	—	1,00	0,072

Obzwar salpetrige Säure der Konzentration 0,01 Mol/Liter unter Stickoxyd von 1 at praktisch stabil ist, wurden zur Klarstellung der Frage, ob durch ihren Zerfall nennenswerte Mengen an Stickoxyd im Sinne der Gleichung

<sup>2</sup> In konzentrierter, aber nicht so konzentrierter Schwefelsäure, daß merkliche Nitrosylbisulfatbildung eintritt, gilt praktisch  $(\text{NaNO}_2) = (\text{HNO}_2) = [\text{HNO}_2]$ . Eckige Klammerung bezeichnet die wirkliche und runde Klammerung die analytische Konzentration.

<sup>3</sup> Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Prof. H. Schmid wurde diese Ordnung bereits in der Diplomarbeit von J. Kund, T. H. Wien (1938), festgestellt.



entstehen, einige Versuche ohne Ammoniumsulfatzusatz ausgeführt (vgl. Tabelle 1). In diesem Falle trat praktisch keine Gasentbindung ein; mithin ist die bei Anwesenheit von Ammoniumsulfat gemessene Stickstoffentwicklung nicht verfälscht durch gleichzeitig entstehende Stickoxydmengen.

### Diskussion und Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die Werte für die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  der Stickstoffentwicklung sind in Tabelle 2 verzeichnet. In Abb. 3 ist die Geschwindigkeit

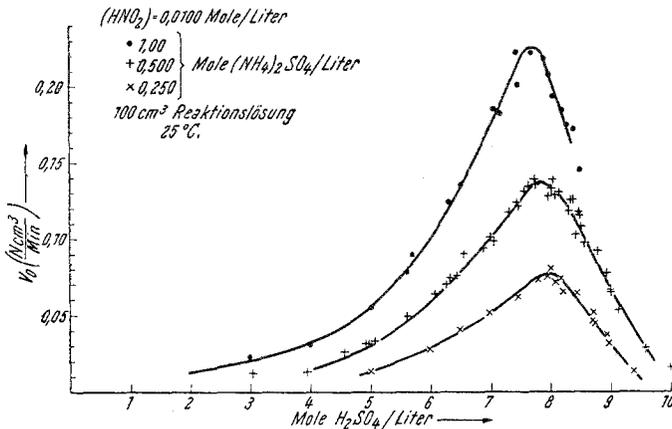
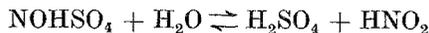


Abb. 3. Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  der Stickstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration.

der Stickstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration dargestellt. Ebenso wie in salzsaurer Lösung tritt auch hier — in Übereinstimmung mit einem früheren Befunde von *H. Schmid* und *J. Kund*<sup>4</sup> — ein Geschwindigkeitsmaximum auf, das offenbar wieder durch zwei einander entgegenwirkende Effekte der Schwefelsäure zustande kommt: einerseits wird bei fortgesetzt gesteigerter Konzentration der Schwefelsäure die Ammoniumnitritzerersetzung durch die „Schwefelsäure“ katalytisch beschleunigt und andererseits wird immer mehr salpetrige Säure zur Bildung von Nitrosylbisulfat verbraucht, weil sich das Hydrolysen-gleichgewicht



nach links verschiebt, wodurch die wirkliche Konzentration der Salpetrigsäure und daher auch die Geschwindigkeit der Ammoniumnitritzerersetzung abnimmt.

<sup>4</sup> Siehe die Diplomarbeit *J. Kund*, Techn. Hochschule Wien (1938).

Tabelle 2. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.  
 $v_0'$  = Anfangsgeschwindigkeit der Stickstoffentwicklung in ccm pro Min.,  $v_0$  = Anfangsgeschwindigkeit der Stickstoffentwicklung in Nccm pro Min.,  $f$  = Faktor zur Umrechnung der ccm in Nccm,  $b$  = Barometerstand, 25° C.  
 (HNO<sub>2</sub>) = 0,0100 Mole pro Liter Lösung.

Vers. Nr.	Mole H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pro Liter Lösung.				
103	6,30	0,138	0,898	0,124
104	7,02	0,205	0,896	0,184
106	7,46	0,220	0,898	0,198
107	8,01	0,230	0,898	0,207
108	8,50	0,160	0,900	0,144
109	8,92	0,105	0,900	0,095
110	9,37	0,062	0,899	0,056
111	4,99	0,064	0,900	0,054
112	2,98	0,025	0,897	0,023
113	3,98	0,034	0,897	0,030
114	5,67	0,100	0,897	0,090
115	1,99	0,013	0,897	0,012
116	7,68	0,246	0,899	0,221
117	8,20	0,205	0,899	0,184
137	7,47	0,218	0,897	0,196
139	7,15	0,202	0,893	0,181
141	8,39	0,193	0,890	0,172
143	6,50	0,150	0,896	0,135
144	5,60	0,087	0,894	0,077
145	7,45	0,247	0,900	0,222
147	8,05	0,215	0,899	0,193
148	8,30	0,195	0,896	0,175
Versuche mit 0,500 Molen (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pro Liter Lösung.				
51	8,05	0,154	0,905	0,139
52	6,09	0,071	0,905	0,064
54	10,00	0,019	0,907	0,017
55	9,11	0,058	0,908	0,053
56	7,05	0,108	0,908	0,098
57	5,07	0,037	0,909	0,034
58	3,06	0,015	0,908	0,014
59	4,57	0,028	0,900	0,025
60	5,59	0,055	0,899	0,049
61	6,55	0,100	0,896	0,090
62	7,57	0,146	0,896	0,131
63	8,56	0,108	0,901	0,097
64	9,58	0,043	0,901	0,039
66	8,35	0,140	0,902	0,126
67	7,74	0,153	0,900	0,138
68	3,95	0,015	0,896	0,013

Vers. Nr.	Mole $\text{H}_2\text{SO}_4$ pro Liter Lösung	$v_0'$ $\left(\frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}\right)$	$f$ $\left(\frac{273}{298} \cdot \frac{b}{760}\right)$	$v_0$ $\left(\frac{\text{Nccm}}{\text{Min.}}\right)$
69	7,31	0,130	0,900	0,117
71	8,13	0,144	0,898	0,130
72	8,52	0,120	0,898	0,108
73	8,92	0,085	0,897	0,076
74	8,43	0,115	0,896	0,103
75	7,63	0,148	0,894	0,133
76	8,02	0,145	0,897	0,130
77	6,26	0,078	0,896	0,070
95	7,00	0,111	0,902	0,100
133	7,73	0,140	0,897	0,126
134	7,98	0,142	0,900	0,128
135	8,10	0,142	0,898	0,128
151	6,46	0,083	0,902	0,075
152	7,48	0,134	0,899	0,121
153	8,43	0,130	0,897	0,117
155	7,98	0,142	0,905	0,128
156	9,00	0,072	0,903	0,065
157	4,98	0,035	0,900	0,032
158	6,87	0,103	0,900	0,093
211	8,78	0,102	0,903	0,092
213	8,32	0,130	0,910	0,118
Versuche mit 0,250 Molen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro Liter Lösung.				
118	5,00	0,016	0,900	0,014
119	5,99	0,030	0,904	0,027
120	6,98	0,056	0,905	0,051
121	7,46	0,068	0,905	0,061
122	8,00	0,888	0,903	0,080
122 r	7,93	0,083	0,902	0,074
123	8,43	0,070	0,902	0,063
124	8,94	0,041	0,901	0,037
125	9,35	0,025	0,902	0,023
126	8,16	0,083	0,903	0,074
127	8,69	0,058	0,902	0,052
128	7,79	0,081	0,899	0,072
129	6,49	0,045	0,898	0,040
130	8,68	0,050	0,898	0,045
131	8,23	0,072	0,902	0,065
132	8,11	0,080	0,900	0,072
219	8,70	0,049	0,902	0,044
220	8,96	0,047	0,903	0,042

Abb. 4 zeigt deutlich, daß — solange Nitrosylbisulfatbildung praktisch nicht in Erscheinung tritt — zwischen der Geschwindigkeit und der mittleren Ionenaktivität  $a_{\pm} = \sqrt[3]{4} m \gamma$  der Schwefelsäure ein linearer Zusammenhang besteht.

Es bedeuten  $m$  die Molarität (Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\gamma$  den Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure. Zur Umrechnung der Konzen-

tration in Molarität wurden die Literaturangaben über Prozentgehalt und Dichte reiner Schwefelsäure bei 25° C verwendet<sup>5</sup>, weil bei geringen Zusätzen von Ammoniumsulfat die Dichte der Schwefelsäure um nicht mehr als 1% verändert wird. Für den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  wurden Literaturwerte<sup>6</sup>, die für reine Schwefelsäure gelten, herangezogen. Die Anwesenheit der geringen Menge von Ammoniumsulfat blieb unberücksichtigt.

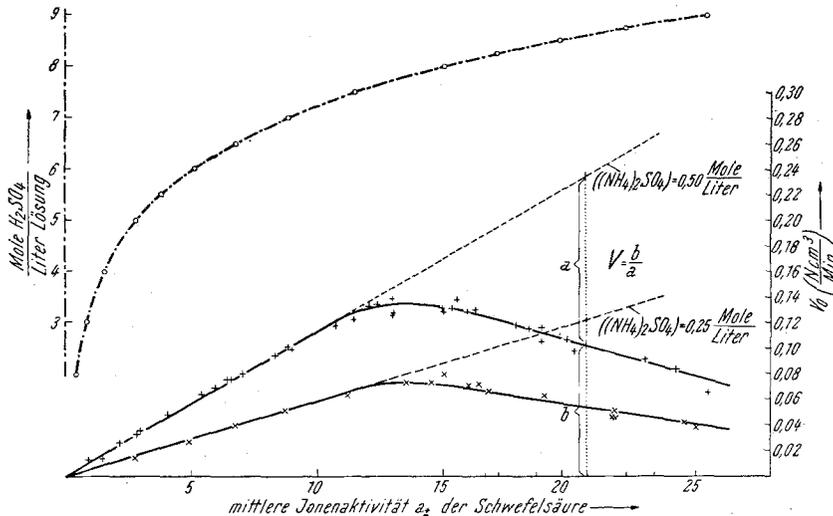


Abb. 4.

Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  der Stickstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. mittleren Ionenaktivität der Schwefelsäure.

( $\text{HNO}_2$ ) = 0,0100 Mole/Liter, 100 ccm Reaktionslösung, 25° C.

Bei Verdoppelung der Ammoniumsulfatkonzentration (von 0,25 auf 0,50 bzw. auf 1,0 Mole pro Liter) wächst die Anfangsgeschwindigkeit jeweils auf etwa den doppelten Wert (vgl. Abb. 3 und 4). Daraus folgt nicht nur erste Ordnung für Ammoniumionen, sondern man darf auch schließen, daß der Aktivitätskoeffizient von Schwefelsäure durch das anwesende Ammoniumsulfat praktisch nicht verändert wird.

Die Berechnung der Hydrolysenkonstanten des Nitrosylsulfats.

Wie sich aus Untersuchungen von *H. Schmid* und *A. Maschka*<sup>7</sup>

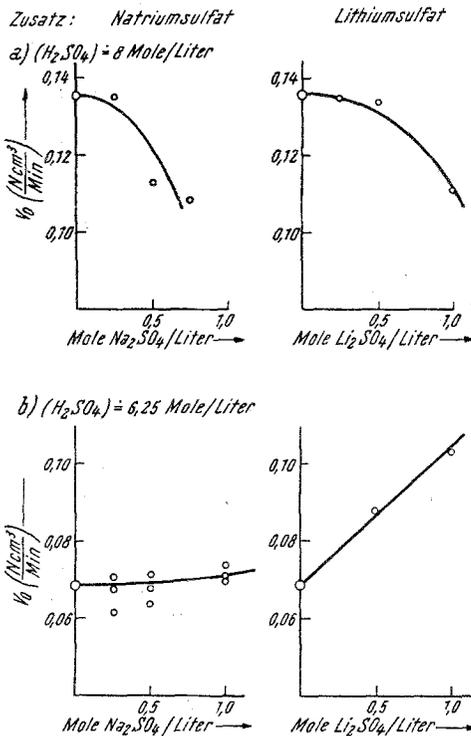
<sup>5</sup> *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen (5. Aufl., Berlin, Springer-Verlag, 1923), Hauptwerk, 1. Band, S. 397.

<sup>6</sup> *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen (5. Aufl., Berlin, Springer-Verlag, 1936), 3. Ergänzungsband, 3. Teil, S. 245 [Originalliteratur: *W. J. Hamer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 9 (1935); *H. S. Harned* und *W. J. Hamer*, *ibid.* **57**, 27 (1935)].

<sup>7</sup> *H. Schmid* und *A. Maschka*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **49**, 171 (1941).

ergibt, sind die Aktivitätskoeffizienten von salpetriger Säure und Nitrosylchlorid in salzsaurer Lösung praktisch gleich. Es wird angenommen, daß Gleiches auch für salpetrige Säure und Nitrosylbisulfat in schwefelsaurer Lösung gilt. Es läßt sich dann analog wie im Falle des Nitrosylchlorids die thermodynamische Massenwirkungskonstante der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure

$$K = \frac{a_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{NO}} \cdot \text{HSO}_4 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$



wegen der Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten von salpetriger Säure und Nitrosylsulfat darstellen als Produkt zweier Faktoren

$$K = \frac{[\text{HNO}_2] a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{[\text{NO} \cdot \text{HSO}_4] a_{\text{H}_2\text{O}}} = V \cdot A,$$

von denen einer das Verhältnis  $V$  der wirklichen Konzentration der salpetrigen Säure und des Nitrosylbisulfats und der andere das Verhältnis  $A$  der Aktivitäten von Schwefelsäure und Wasser bildet. Die aus Abb. 4 gewonnenen Werte von  $V$  für den Bereich 8 bis 9 Mole Schwefelsäure und 0,25 bis 0,50 Mole Ammoniumsulfat pro Liter sind mit den Werten für  $A$  und den daraus berechneten Werten für die Hydrolysenkonstante in Tabelle 3 zusammengestellt.

Abb. 5. Änderung der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  mit der Konzentration des zugesetzten Neutralsalzes.

$(\text{HNO}_2) = 0,0100 \text{ Mole/Liter}$ ,  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,500 \text{ Mole/Lit.}$ ; 100 ccm Reaktionslösung,  $25^\circ \text{C}$ .

säure geltenden Literaturwerte<sup>6</sup> für  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  und für den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  verwendet. Die Aktivität der Schwefelsäure  $a_2$  wurde demnach nicht nach der Formel

$$a_2 = m_+^2 m_- \gamma^2,$$

sondern nach

$$a_2 = 4 m^3 \gamma^3$$

berechnet ( $m_+$  und  $m_-$  bedeuten die analytischen Molaritäten der Wasserstoffionen und der Sulfationen).

Bei der Berechnung von  $A$  wurden die geringen Mengen des in den Lösungen vorhandenen Ammoniumsulfats vernachlässigt und die für reine Schwefel-

Tabelle 3. Berechnung der Hydrolysenkonstante  $K$  von Nitrosylschwefelsäure als Produkt, gebildet aus dem Verhältnis  $V = [\text{HNO}_2]/[\text{NOHSO}_4]$  und dem Aktivitätenquotienten  $A = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ .

$$K = V A \quad (25^\circ \text{C}).$$

		Mole $\text{H}_2\text{SO}_4$ Liter Lösung	8,20	8,25	8,40	8,50	8,60	8,75	8,80
				$10^{-4} \cdot A$	1,85	2,05	2,82	3,40	4,15
Mole $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro Liter	0,500	$V$	$\frac{63}{32}$	$\frac{61}{38}$	$\frac{57}{50}$	$\frac{54}{59}$	$\frac{51}{67}$	$\frac{47}{80}$	$\frac{44}{90}$
		$10^{-4} \cdot K$	3,64	3,29	3,21	3,11	3,16	3,20	3,15
	0,250	$V$	$\frac{33,5}{16,5}$	$\frac{33}{18}$	$\frac{31}{25}$	$\frac{29}{30}$	$\frac{27}{34}$	$\frac{25}{41}$	$\frac{23}{47}$
		$10^{-4} \cdot K$	3,76	3,76	3,50	3,29	3,29	3,32	3,15

Jenen Werten für  $K$  ist das größte Gewicht beizulegen, für welche  $V$  einen Wert von ungefähr eins besitzt, weil hier  $V = \frac{b}{a}$  gegen kleine Schwankungen in  $a$  und  $b$  am unempfindlichsten ist. Dies ist mit ein Grund, warum die Berechnung der Hydrolysenkonstante in diesem Bereich der Schwefelsäurekonzentration vorgenommen wurde. Es ergibt sich somit als Wert für die Hydrolysenkonstante:

$$K = \frac{[\text{HNO}_2] a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{[\text{NOHSO}_4] a_{\text{H}_2\text{O}}} = (3,3 \pm 0,3) \cdot 10^4 \quad (25^\circ \text{C}).$$

Die Richtigkeit des so errechneten Betrages von  $K$  ist wesentlich abhängig vom Zutreffen der Voraussetzung, daß der Aktivitätskoeffizient von Schwefelsäure durch das anwesende Ammoniumsulfat nicht erhöht wird. Schon weiter oben wurde darauf hingewiesen, daß dies bis zu einem Zusatz von 0,5 Molen Ammoniumsulfat pro Liter praktisch tatsächlich der Fall ist. Erst höherer Salzzusatz bewirkt eine Änderung der Schwefelsäureaktivität, wie sich aus einigen diesbezüglich angestellten Versuchen ergibt. Tabelle 1 gibt Resultate solcher mit Lithium- und Natriumsulfat ausgeführten Versuche wieder. Sowohl bei einer dem Geschwindigkeitsmaximum entsprechenden Schwefelsäurekonzentration ( $\sim 8$  Mole/Liter), wie auch bei einer darunterliegenden ( $\sim 6,25$  Mole/Liter) wirkt erst höherer Salzzusatz ( $> 0,25$  Mole/Liter) im Sinne einer Erhöhung der Aktivität der Schwefelsäure, wie Abb. 5 zeigt.

Die wenigen Angaben, die sich in der Literatur<sup>8-11</sup> über die Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure finden, enthalten bloß Hinweise qualitativer Art,

<sup>8</sup> F. Raschig, Angew. Chem. **38**, 1001 (1925).

<sup>9</sup> A. Hantzsch und K. Berger, Z. anorg. Chem. **190**, 321 (1930).

<sup>10</sup> E. Berl und H. H. Saenger, Z. anorg. Chem. **202**, 113 (1931).

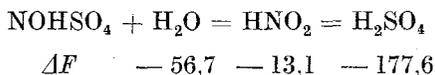
<sup>11</sup> E. Berl und K. Winnacker, Z. anorg. Chem. **212**, 113 (1933).

aus denen nur hervorgeht, daß der Betrag der Hydrolysenkonstante bedeutend sein muß.

Unter Zuhilfenahme von Literaturdaten<sup>12</sup> läßt sich mit der freien Energie  $\Delta F'$  der Nitrosylbisulfathydrolyse

$$\Delta F' = -RT \ln K = -6,17 \text{ kcal (25}^\circ \text{C)}$$

aus der Gleichung



die freie Bildungsenergie  $\Delta F$  von gelöstem Nitrosylbisulfat zu

$$\Delta F = -127,8 \text{ kcal (25}^\circ \text{C)}$$

berechnen.

#### Zusammenfassung.

1. Die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit in stark schwefelsauren Lösungen (2 bis 12 Mole/Liter) wurde bei 25° C gemessen. Die Versuchslösungen wurden durch Eintragen von Ammoniumsulfat und Natriumnitritlösung in Schwefelsäure bereitet. Die Variation der analytischen Konzentration des Ammoniumsulfats betrug 0,25 bis 1,00 Mole/Liter. Die Salpetrigsäurekonzentration war 0,0100 Mole/Liter.

2. Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit den Konzentrationen der salpetrigen Säure und des Ammoniumsulfats sowie der mittleren Ionenaktivität der Schwefelsäure proportional ist und — übereinstimmend mit dem Befund von *H. Schmid* und *J. Kund*<sup>4</sup> — in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration durch ein Maximum geht.

3. Das Geschwindigkeitsmaximum entsteht dadurch, daß mit steigender Schwefelsäurekonzentration die Bildung von Nitrosylbisulfat immer stärker in Erscheinung tritt. Durch diesen Verbrauch an salpetriger Säure wird deren Konzentration und damit auch die Geschwindigkeit herabgesetzt.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch entsprechenden Zusatz von Salzen (Lithium- und Natriumsulfat) so beeinflußt, wie es einer Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure entspricht.

5. Aus dem gefundenen Wert der freien Enthalpie der Nitrosylbisulfathydrolyse wird mit Hilfe von Literaturwerten die freie Bildungsenergie von gelöstem Nitrosylbisulfat zu  $\Delta F = -127,8 \text{ kcal (25}^\circ \text{C)}$  berechnet.

<sup>12</sup> *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen (5. Aufl., Berlin, Springer-Verlag, 1931), 2. Ergänzungsband, 2. Teil, S. 1592—1600 und 3. Ergänzungsband, 3. Teil, S. 2836—2844.