

# Ermittlung der Solvolysenkonstante von Nitrosylchlorid in Methanol\*

Von

**Hermann Schmid, Anton Maschka und Hubert Sofer\*\***

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
in Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1965)

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Methanolyse von Nitrosylchlorid

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{ONO}} \cdot a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NOCl}} \cdot a_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

wurde unter Zuhilfenahme der schon früher bestimmten Aktivitäten von HCl und  $\text{CH}_3\text{OH}$  ermittelt. Das Gleichgewicht wurde von der rechten Seite her durch Zugabe von bekannten Mengen Methylnitrit zu methanol. HCl (Bereich 0—18  $m$ ) erreicht. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration von NOCl erfolgte mittels des *Pulfrich*-Photometers. Für 25°C ergab sich die Gleichgewichtskonstante zu  $K = 14,1$ , für 15°C zu 18,9 und für 0,5°C zu 30,3. Aus den vorliegenden  $K$ -Werten wurden die thermodynamischen Größen für die Methanolyse des Nitrosylchlorids  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  berechnet.

The equilibrium constant  $K$  of the methanolysis of nitrosyl chloride was determined. The activities of HCl and  $\text{CH}_3\text{OH}$  in methanolic solutions of hydrogen chloride have been already published. The equilibrium was established from the right side by adding known amounts of methyl nitrite to methanolic hydrochloric acid (0—18  $m$ ). The equilibrium concentration of NOCl was measured by means of a *Pulfrich* photometer. For 25°C it was found  $K = 14.1$ , for 15°C  $K = 18.9$ , and for 0.5°C  $K = 30.3$ . From these results the thermodynamic functions of the methanolysis of nitrosyl chloride  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  were calculated.

---

\* Frau o. Univ.-Prof. Dr. *Erika Cremer* zum Geburtstag herzlichst gewidmet.

\*\* Aus der Dissertation von *H. Sofer*, Techn. Hochschule Wien, 1962.

## Einleitung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, bei verschiedenen Temperaturen die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



in Methanol zu ermitteln:

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{ONO}}}{a_{\text{NOCl}}} \cdot \frac{a_{\text{HCl}}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}} = V \cdot A \quad (2)$$

wobei:

$$V = \frac{a_{\text{CH}_3\text{ONO}}}{a_{\text{NOCl}}} \quad (3)$$

und

$$A = \frac{a_{\text{HCl}}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (4)$$

ist.

Da angenommen werden darf, daß die Aktivitäten von Methanol und Chlorwasserstoff in Lösungen, die nur kleine Mengen der Nichtelektrolyte  $\text{CH}_3\text{ONO}$  und  $\text{NOCl}$  (weniger als 1%, bezogen auf die Anzahl der Mole Methanol) enthalten, die gleichen sind wie jene in reinen methanolischen Salzsäurelösungen, können zur Berechnung von  $A$  die von *Hermann Schmid*, *Maschka* und *Sofer*<sup>1</sup> angegebenen Werte benützt werden. Um  $K$  zu erhalten, braucht also nur das Verhältnis der Aktivitäten von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  und  $\text{NOCl}$  ermittelt zu werden. Nimmt man ferner an, daß  $\text{CH}_3\text{ONO}$  und  $\text{NOCl}$  praktisch gleiche Aktivitätskoeffizienten besitzen, dann ist das Verhältnis der Aktivitäten gleich dem Verhältnis der Konzentrationen:

$$V = \frac{a_{\text{CH}_3\text{ONO}}}{a_{\text{NOCl}}} \doteq \frac{[\text{CH}_3\text{ONO}]}{[\text{NOCl}]} \quad (5)$$

Zur Messung von  $V$  erwies sich die Photometrie als geeignet, weil praktisch nur eine Komponente, nämlich Nitrosylchlorid, gefärbt ist. Von den übrigen Komponenten besitzt nur Methylnitrit eine Färbung (schwach gelblich); in Vorversuchen wurde aber gefunden, daß in verdünnten Lösungen (bis 0,5 Mol  $\text{CH}_3\text{ONO}$  pro 1000 g Methanol) keine meßbare Färbung durch Methylnitrit auftritt.

Da in Vorversuchen bestätigt worden war, daß Nitrosylchlorid in chlorwasserstoff-freiem Methanol ebenso wie in Wasser praktisch „vollständig“ solvolysiert ist (*Braun*<sup>2</sup>), wurde die Einstellung des Gleichge-

<sup>1</sup> *Hermann Schmid, A. Maschka und H. Sofer*, Mh. Chem. **95**, 348 (1964).

<sup>2</sup> *J. v. Braun, Abeggs* Handbuch anorg. Chemie, Leipzig 1907, III/7, S. 150.

wichtiges (1) von der rechten Seite her vorgenommen: Zu einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol wurde Methylnitrit hinzugefügt und die Konzentration des gebildeten Nitrosylchlorids mittels des *Pulfrich*-Photometers bestimmt.

### Experimenteller Teil

*Herstellung von Methylnitrit.* Methylnitrit wurde durch Vereinigung einer gesätt.  $\text{NaNO}_2$ -Lösung in Methanol—Wasser (1:1) und wäbr. Schwefelsäure (ca. 7*n*) in der von *Adickes*<sup>3</sup> angegebenen Weise bereitet. Das entstandene gasförmige Methylnitrit (Sdp. — 12°C) wurde zwecks Reinigung über  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{CaCl}_2$  geleitet und schließlich mittels Kohlensäure—Aceton ausgefroren.

*Photometrische Messungen.* Die Meßküvette (lichte Weite 2,3 cm, Länge 2,5 cm) hatte die in Abb. 1 dargestellte Form; die Glasplättchen (Fenster) an Basis- und Deckfläche waren mit Metallon (einem Epoxy-Kunstharz-Kleber) angekittet. Der Doppelmantel diente zum Konstanthalten der Temperatur. Die geschlossene Form der Küvette hatte den Vorteil, daß flüchtige Stoffe nicht entweichen konnten.

Die Meßküvette wurde mit methanol. HCl geeigneter Konzentration zunächst nur teilweise, und erst nach dem Einleiten von gasförmigem Methylnitrit ganz gefüllt. Der Inhalt wurde durch Schütteln homogenisiert, die Küvette in den Meßstrahlengang gebracht und temperiert. Die Küvette im Vergleichsstrahlengang war mit Wasser gefüllt. Das Beschlagen der Küvettenfenster bei tieferen Temperaturen wurde durch Anblasen mit trockenem Stickstoff verhindert.

Wenn die Lösung in der Küvette die gewünschte Temp. erreicht hatte, wurde der Durchlaßgrad 5mal gemessen. Entsprechend der im UV liegenden maximalen Extinktion des  $\text{NOCl}$  wurde bei den Messungen das *Zeiss*-Spektralfilter S 43 (Filterschwerpunkt 4300 Å) verwendet. Nach Vertauschen der Meßküvette und der Vergleichsküvette wurden weitere 5 Messungen ausgeführt. Das Mittel aus diesen 10 Ablesungen diente für die weiteren Berechnungen.

*Die maßanalytischen Bestimmungen.* Nach Verdünnung des Inhalts der Meßküvette mit Methanol auf ein bekanntes Volumen wurde in einem Teil dieser Lösung die Salzsäure mit NaOH titriert (Phenolphthalein) und in einem anderen Teil die analytische „Salpetrigsäure-Konzentration“ ( $\text{HNO}_2$ ) bestimmt, die gleich der Summe der wirklichen Konzentrationen von Methylnitrit und Nitrosylchlorid ist:



<sup>3</sup> *F. Adickes*, J. prakt. Chem. [2] **161**, 275 (1943).

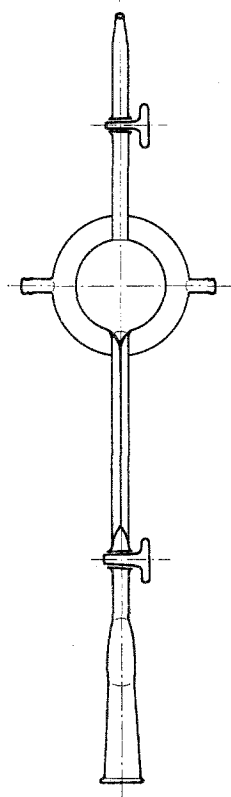
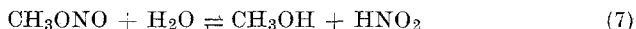


Abb. 1. Die Meßküvette

Da nicht nur die Solvolyse von NOCl sehr rasch verläuft, sondern auch die Verseifung von CH<sub>3</sub>ONO (bei Gegenwart wäŕr. Mineralsäure):



„momentan“ erfolgt (*Fischer* und *Steinbach*<sup>4</sup>, *Fischer* und *Schmidt*<sup>5</sup>), können diese beiden Substanzen in Summe durch Titration der gebildeten salpetrigen Säure leicht erfaßt werden, die zu diesem Zweck mit Jodid-Ion umgesetzt wird (*Fischer* und *Schmidt*<sup>5,6</sup>, *Ender*<sup>7</sup>):



Das entstehende NO würde mit Luftsauerstoff höhere Stickoxide ergeben, die weiteres Jodid oxydierten. Durchleiten von CO<sub>2</sub> durch die Lösung hielt während der Titration den Luftsauerstoff fern.

Die Titration erfolgte in der Weise, daß die zu analysierende Probe langsam (10 ml/min) aus einer Pipette in eine Lösung von KJ (0,04 Mol/l) und 6*n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einfloß, wobei die Pipettenspitze in diese Lösung eintauchte. Das nach Gl. (8) gebildete Jod wurde mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert.

#### Auswertung der photometrischen Messungen

Bei gleichem Salpetrigsäure-Gehalt verschiebt sich mit steigender HCl-Konzentration das Gleichgewicht (1) immer mehr nach links, bis schließlich praktisch alle „salpetrige Säure“ als NOCl vorliegt. Da bei den für die Bestimmung von *V* interessierenden HCl-Konzentrationen praktisch nur NOCl Licht absorbiert, steigt dementsprechend auch die Extinktion *E* mit der HCl-Konzentration an und nähert sich einem Grenzwert *E*<sub>∞</sub>, der der vollständigen Umwandlung von CH<sub>3</sub>ONO in NOCl entspricht. Aus *E*<sub>∞</sub> und der bekannten „Salpetrigsäure-Konzentration“ läßt sich der molare Extinktionskoeffizient ε<sub>NOCl</sub> berechnen, indem man — entsprechend dem *Lambert—Beerschen* Gesetz — *E*<sub>∞</sub> durch die Konzentration (HNO<sub>2</sub>) der „salpetrigen Säure“ und durch die Schichtdicke *s* dividiert:

$$\epsilon_{\text{NOCl}} = \frac{E_{\infty}}{(\text{HNO}_2) \cdot s}. \quad (9)$$

Es ergab sich als Mittelwert:

$$\epsilon_{\text{NOCl}} = 8,00. \quad (10)$$

Es wäre naheliegend, die gemessenen Extinktionen gegen die HCl-Konzentrationen aufzutragen, um die Verschiebung des Gleichgewichtes zu zeigen; infolge der experimentellen Methodik war es aber nicht möglich,

<sup>4</sup> *W. M. Fischer* und *N. Steinbach*, Z. anorg. allgem. Chem. **78**, 134 (1912).

<sup>5</sup> *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*, Ber. dt. chem. Ges. **59**, 679 (1926).

<sup>6</sup> *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*, l. c. **57**, 693 (1924).

<sup>7</sup> *W. Ender*, Angew. Chem. **47**, 227 (1934).

die „Salpetrigsäure-Konzentration“ auf vorgegebene, gleichbleibende Werte einzustellen. Aus diesem Grunde wurde ein „molarer Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  von  $(\text{HNO}_2)$ “ eingeführt:

$$\varepsilon = \frac{E}{(\text{HNO}_2) \cdot s} \quad (11)$$

Da bei geringen Chlorwasserstoff-Konzentrationen die „salpetrige Säure“ teils als Methylnitrit und teils als Nitrosylchlorid vorliegt, weist dieser Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  einen Gang mit der HCl-Konzentration auf.

Tab. 1 und Abb. 2 zeigen die Abhängigkeit dieses Extinktionskoeffizienten von der HCl-Konzentration.

Tabelle 1. Molarer Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  von  $(\text{HNO}_2)$  in Abhängigkeit von  $(\text{HCl})$  bei  $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$

(HCl) Mol/l	(HNO <sub>2</sub> ) Mol/l	$\varepsilon$	(HCl) Mol/l	(HNO <sub>2</sub> ) Mol/l	$\varepsilon$
0,28	0,37	0,03	6,41	0,0498	3,98
0,36	0,585	0,04	6,79	0,0622	4,93
0,54	0,30	0,04	7,04	0,0492	5,48
0,74	0,28	0,09	7,29	0,0404	5,83
1,13	0,25	0,07	7,96	0,0453	7,01
1,80	0,43	0,43	8,05	0,0346	6,74
2,20	0,30	0,34	8,18	0,0383	7,13
2,76	0,275	0,43	9,20	0,02703	8,03
3,08	0,62	0,57	9,59	0,0432	7,50
3,10	0,048	0,42	9,64	0,02976	8,51
3,20	0,063	0,67	9,75	0,03442	7,38
3,34	0,295	0,74	9,75	0,02514	7,82
4,05	0,117	1,34	10,10	0,0376	8,10
4,56	0,131	1,78	10,18	0,0335	7,74
4,74	0,1337	1,86	10,35	0,0286	8,41
5,42	0,0578	2,65	10,60	0,02723	7,39
5,45	0,0868	3,10	11,20	0,02915	7,40
5,56	0,1052	3,22	11,30	0,0287	7,50
5,69	0,0523	3,52	11,40	0,0270	8,66
6,30	0,0902	4,45	11,50	0,039	8,83

Aus Tab. 1 erkennt man, daß der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  bei der Konzentration  $(\text{HCl}) = 0$  nahezu Null beträgt, d. h., daß die Eigenfarbe des Methylnitrits nicht störend in Erscheinung tritt.

Mit Erhöhung der HCl-Konzentration  $c$  steigt  $\varepsilon$  zuerst langsam an und dann immer mehr, die Kurve durchläuft einen Wendepunkt bei etwa  $c = 6,5$  ( $m \doteq 9$ ) und nähert sich mit wachsendem  $c$  asymptotisch dem Grenzwert  $\varepsilon_\infty$ . Bei höheren Chlorwasserstoff-Gehalten mußte die „Salpetrigsäure-Konzentration“ niedrig gewählt werden, damit die Extinktion

nicht in den Bereich unmeßbar hoher bzw. aus meßtechnischen Gründen unzulässig hoher Werte fällt. Die größere Streuung der Meßpunkte in diesem Bereich ist vermutlich auf den größeren relativen Fehler bei den maßanalytischen Bestimmungen kleiner ( $\text{HNO}_2$ )-Gehalte zurückzuführen.

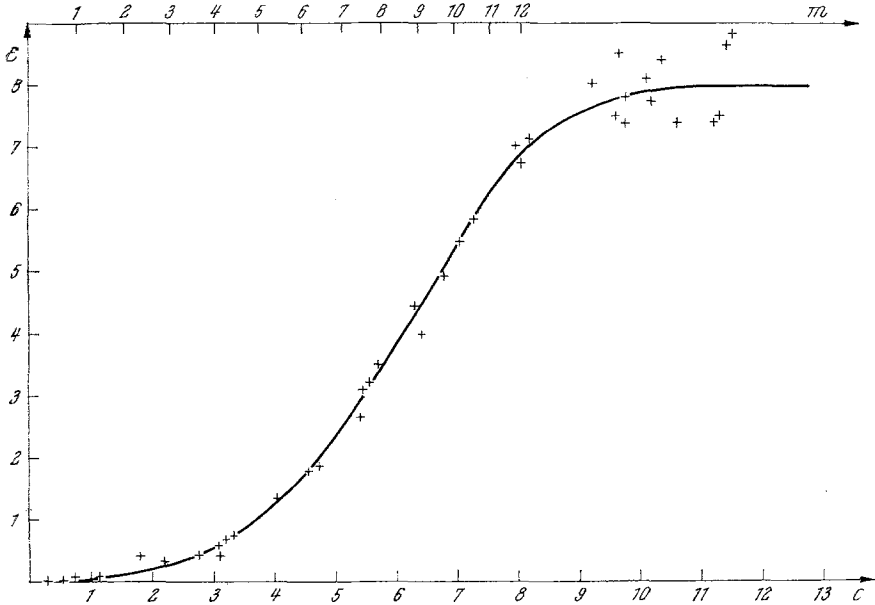


Abb. 2. Molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von ( $\text{HNO}_2$ ) in Abhängigkeit von ( $\text{HCl}$ ) bei  $25^\circ\text{C}$

Zur Berechnung des Faktors  $V = \frac{[\text{CH}_3\text{ONO}]}{[\text{NOCl}]}$  ermittelt man zunächst  $[\text{NOCl}]$ , was mit Hilfe des *Lambert—Beerschen* Gesetzes und des bekannten Wertes von  $\epsilon_{\text{NOCl}}$  aus den gemessenen Extinktionen  $E$  möglich ist:

$$[\text{NOCl}] = \frac{E}{\epsilon_{\text{NOCl}} \cdot s} \quad (12)$$

Um  $\epsilon$  einführen zu können, erweitert man diesen Ausdruck mit ( $\text{HNO}_2$ ) und erhält:

$$[\text{NOCl}] = \frac{E}{(\text{HNO}_2) \cdot s} \cdot \frac{(\text{HNO}_2)}{\epsilon_{\text{NOCl}}} = \epsilon \cdot \frac{(\text{HNO}_2)}{\epsilon_{\text{NOCl}}} \quad (13)$$

Die wahre Konzentration des Methylnitrits,  $[\text{CH}_3\text{ONO}]$ , ergibt sich sodann aus der stöchiometrischen Beziehung (6):

$$(\text{HNO}_2) = [\text{CH}_3\text{ONO}] + [\text{NOCl}].$$

Durch Umformung und Vereinigung mit Gleichung (13) findet man:

$$[\text{CH}_3\text{ONO}] = (\text{HNO}_2) - \varepsilon \cdot \frac{(\text{HNO}_2)}{\varepsilon_{\text{NOCl}}} = \frac{(\text{HNO}_2)}{\varepsilon_{\text{NOCl}}} \cdot [\varepsilon_{\text{NOCl}} - \varepsilon]. \quad (14)$$

Die Ausdrücke für  $[\text{NOCl}]$  und  $[\text{CH}_3\text{ONO}]$  gemäß (13) und (14) werden nun in die Gleichung (5) eingesetzt, wodurch sich für  $V$  ergibt:

$$V = \frac{\varepsilon_{\text{NOCl}} - \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{8 - \varepsilon}{\varepsilon}. \quad (15)$$

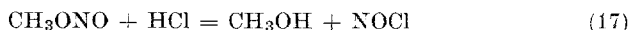
#### Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Nitrosylchlorid-Methanolyse bei 25° C

Da die Aktivität von HCl in der Gleichgewichtskonstante (2) als Molalitätsaktivität angegeben wird, die HCl-Gehalte aber im Volumskonzentrationsmaß  $c$  (Mol/Liter Lösung) erhalten wurden, mußte  $c$  in Molalität umgerechnet werden. Dies erfolgte nach der Formel:

$$m = \frac{1}{\frac{d}{c} - 0,03647} \quad (16)$$

für die Temperatur von 18°C, für welche *Schreiner*<sup>8</sup> die Dichte  $d$  von methanol. HCl bestimmt hat. Die Zugabe geringer Mengen von Methylnitrit verändert die Dichte methanol. HCl nicht nennenswert; daher erfolgte die Umrechnung mit den Daten von *Schreiner*.

Bei der Berechnung des Faktors  $A$  [Gl. (4)] wurde die zur Bildung des Nitrosylchlorids gemäß der Gleichung:



verbrauchte HCl-Menge nicht berücksichtigt, denn sie ist im Vergleich zum Gesamt-HCl sehr klein (durchwegs kleiner als 1%, meistens sogar kleiner als ½%) und kann daher vernachlässigt werden.

Die schrittweise Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K$  für HCl-Gehalte im Bereich  $m = 4$  bis  $m = 12$  ist in Tab. 2 ausgeführt.

Zur Bestimmung eines Mittelwertes von  $K$  werden nur die aus dem Bereich mittlerer HCl-Molalitäten (5,5 bis 10,5*m*) gewonnenen  $K$ -Werte herangezogen, denn bei kleinen Werten von  $\varepsilon$  (geringe HCl-Gehalte) verursacht die Ungenauigkeit der photometrischen Messungen, bei größeren Werten von  $\varepsilon$  ( $\varepsilon$  nahe bei 8, also hohe HCl-Gehalte) die zugrunde liegende Differenzbildung ( $\varepsilon_{\text{NOCl}} - \varepsilon$ ) erhebliche Fehler. In Tab. 2 sind die Werte

<sup>8</sup> *E. Schreiner*, Z. physik. Chem. **135**, 463 (1928).

von  $K$ , die aus verdünnteren bzw. konzentrierteren Lösungen resultieren, eingeklammert.

Tabelle 2. Berechnung von  $K$  bei 25° C

$m$	HCl $c$	$a_{\text{HCl}}^*$	$a_{\text{CH}_3\text{OH}}^*$	$A$	$\varepsilon$	$s-a$	$V$	$K$
4	3,05	0,962	0,795	1,21	0,58	7,42	12,8	(15,5)
4,5	3,4	1,339	0,77	1,74	0,79	7,21	9,13	(15,9)
5	3,75	1,696	0,745	2,28	1,04	6,96	6,69	(15,3)
5,5	4,15	2,173	0,725	3,00	1,38	6,62	4,80	14,4
6	4,45	2,716	0,70	3,88	1,70	6,30	3,71	14,4
6,5	4,75	3,34	0,675	4,95	2,01	5,99	2,98	14,8
7	5,1	4,11	0,655	6,27	2,47	5,53	2,24	14,0
7,5	5,45	5,10	0,63	8,10	3,00	5,00	1,667	13,5
8	5,75	6,23	0,605	10,30	3,47	4,53	1,305	13,4
8,5	6,1	7,80	0,58	13,45	3,97	4,03	1,015	13,7
9	6,4	9,54	0,555	17,19	4,39	3,61	0,822	14,1
9,5	6,65	11,7	0,53	22,1	4,83	3,17	0,656	14,5
10	6,95	14,1	0,50	28,2	5,30	2,70	0,509	14,4
10,5	7,25	16,9	0,47	36,0	5,83	2,17	0,372	13,4
11	7,5	19,9	0,445	44,7	6,27	1,73	0,276	(12,3)
11,5	7,8	23,6	0,41	57,6	6,62	1,38	0,208	(12,0)
12	8,05	28,1	0,38	73,9	6,90	1,10	0,159	(11,8)

\* Entnommen aus *Hermann Schmid, A. Maschka und H. Sofer*<sup>1</sup>.

Als Mittelwert der Gleichgewichtskonstante (1) ergibt sich somit:

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{ONO}}}{a_{\text{NOCl}}} \cdot \frac{a_{\text{HCl}}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 14,1 \quad (25^\circ\text{C}). \quad (18)$$

### Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten der Nitrosylchlorid-Methanolyse bei 15 und 0,5° C

Um die Gleichgewichtskonstanten auch bei 15 und bei 0,5° C zu bestimmen, wurden die photometrischen Messungen in der beschriebenen Weise auch bei diesen Temperaturen durchgeführt; die Ergebnisse sind in den Tab. 3 und 4 bzw. in den Abb. 3 und 4 zusammengestellt. Daraus können die Werte für den Faktor  $V$  berechnet werden.

Für die Aktivitäten von HCl und CH<sub>3</sub>OH bei 15 und 0,5° C liegen keine Literaturangaben vor. Da aber die Aktivitäten nur wenig von der Temp. abhängig sind, wird für den Quotienten

$$A = \frac{a_{\text{HCl}}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

der gleiche Wert wie für 25° C genommen.



Tabelle 3. Molarer Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  von  $(\text{HNO}_2)$  in Abhängigkeit von  $(\text{HCl})$  bei  $15 \pm 0,2^\circ\text{C}$ 

(HCl) Mol/l	(HNO <sub>2</sub> ) Mol/l	$\varepsilon$	(HCl) Mol/l	(HNO <sub>2</sub> ) Mol/l	$\varepsilon$
2,78	0,347	0,29	7,19	0,0541	5,01
3,55	0,134	0,80	7,26	0,0519	5,84
4,41	0,198	1,80	7,56	0,0449	5,49
4,92	0,1695	1,87	7,68	0,0473	6,44
5,11	0,0651	2,40	7,91	0,0351	7,37
5,55	0,136	2,38	8,44	0,0506	7,85
5,79	0,0568	2,27	8,71	0,0476	7,63
6,01	0,0685	3,21	9,27	0,0406	7,41
6,12	0,0482	3,10	9,46	0,0338	7,99
6,22	0,0597	3,68	9,70	0,0276	7,02
6,25	0,0473	3,23	9,94	0,0311	7,68
6,48	0,0451	3,94	10,08	0,0351	7,80
6,76	0,0908	4,43	10,13	0,03806	8,06
6,83	0,0443	4,66	10,76	0,0274	7,85
7,02	0,0376	5,26	10,80	0,0289	7,40
7,07	0,0418	4,95	11,76	0,02547	7,44
7,18	0,0428	5,76			

Tabelle 4. Molarer Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  von  $(\text{HNO}_2)$  in Abhängigkeit von  $(\text{HCl})$  bei  $0,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$ 

(HCl) Mol/l	(HNO <sub>2</sub> ) Mol/l	$\varepsilon$	(HCl) Mol/l	(HNO <sub>2</sub> ) Mol/l	$\varepsilon$
3,00	0,338	0,25	7,52	0,0581	4,74
3,51	0,2635	0,46	7,97	0,0522	5,29
3,84	0,455	0,56	8,02	0,0527	5,40
3,84	0,269	0,58	8,31	0,053	6,86
4,61	0,205	1,08	8,42	0,0424	5,94
4,96	0,2056	1,49	8,56	0,0470	6,06
5,06	0,2012	1,74	9,05	0,0498	7,84
5,18	0,230	1,46	9,25	0,045	6,68
5,50	0,0988	1,51	9,55	0,0448	7,51
5,90	0,1388	2,19	9,60	0,0352	6,36
6,00	0,182	2,56	9,80	0,0449	6,66
6,08	0,111	2,71	10,10	0,0424	7,37
6,22	0,1005	2,62	10,12	0,0371	6,94
6,33	0,0567	2,91	10,86	0,0395	8,70
6,66	0,1013	3,24	11,40	0,0291	7,95
6,85	0,171	3,36	11,55	0,0334	7,01
7,04	0,0780	4,07	12,00	0,0318	7,60
7,37	0,0535	4,31	12,00	0,0397	8,85
7,39	0,0666	4,73	12,28	0,0297	7,25
7,44	0,0507	4,31			

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten in Tab. 5 erfolgt ganz analog wie in Tab. 2.

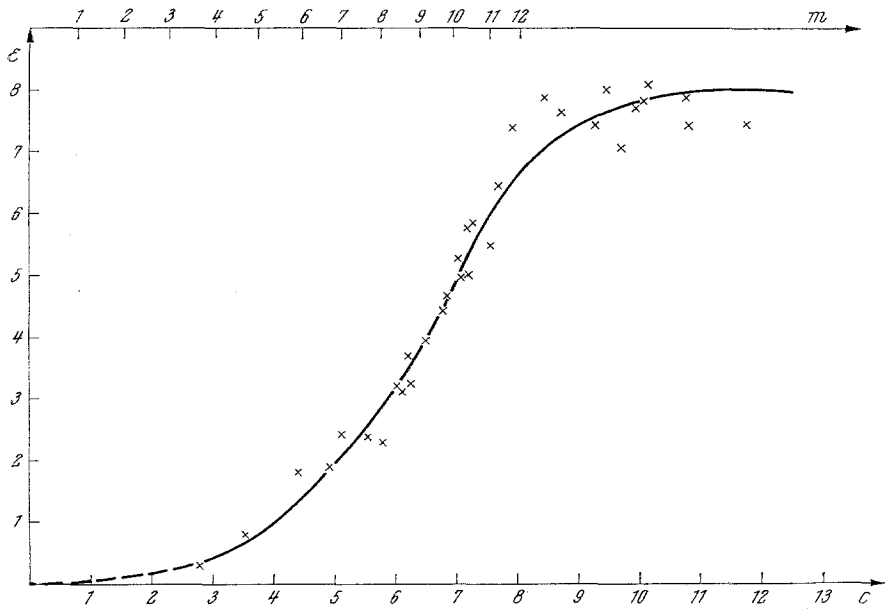
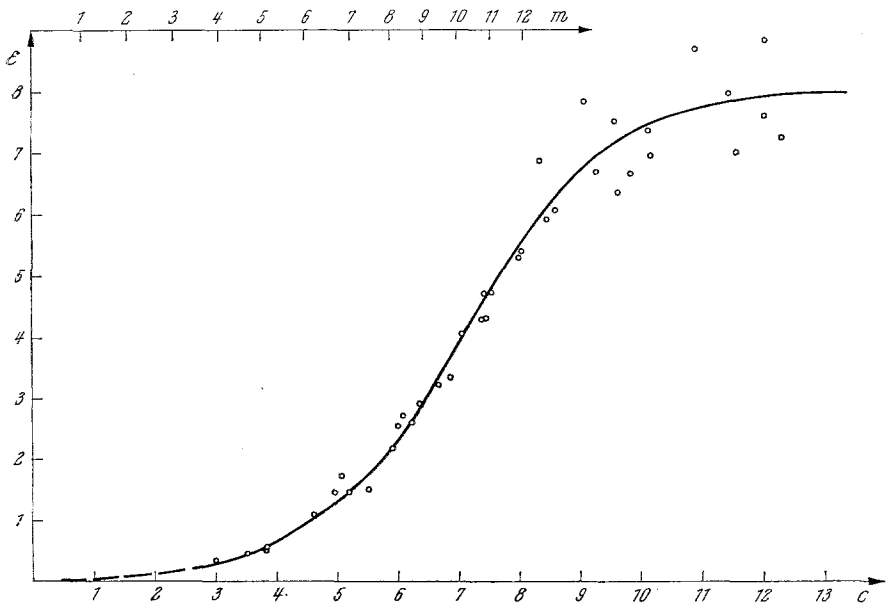
Abb. 3. Molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von  $(\text{HNO}_2)$  in Abhängigkeit von  $(\text{HCl})$  bei  $15^\circ \text{C}$ Abb. 4. Molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von  $(\text{HNO}_2)$  in Abhängigkeit von  $(\text{HCl})$  bei  $0,5^\circ \text{C}$

Tabelle 5. Berechnung von  $K$  bei 15 und 0,5° C

HCl			15° C				0,5° C			
$m$	$c$	$A$	$\varepsilon$	$s - \varepsilon$	$V$	$K$	$\varepsilon$	$s - \varepsilon$	$V$	$K$
4	3,05	1,21	0,42	7,58	18,0	(21,8)	0,29	7,71	26,6	(32,2)
4,5	3,4	1,74	0,60	7,40	12,3	(21,4)	0,39	7,61	19,5	(33,9)
5	3,75	2,28	0,79	7,21	9,13	(20,8)	0,52	7,48	14,4	(32,8)
5,5	4,15	3,00	1,10	6,90	6,27	18,8	0,72	7,28	10,1	30,3
6	4,45	3,88	1,36	6,64	4,88	18,9	0,91	7,09	7,79	30,2
6,5	4,75	4,95	1,66	6,34	3,82	18,9	1,12	6,88	6,14	30,4
7	5,1	6,27	2,05	5,95	2,90	18,2	1,38	6,62	4,80	30,1
7,5	5,45	8,10	2,47	5,53	2,24	18,1	1,69	6,31	3,73	30,2
8	5,75	10,30	2,83	5,17	1,83	18,8	2,01	5,99	2,98	30,7
8,5	6,1	13,45	3,30	4,70	1,424	19,2	2,46	5,54	2,25	30,3
9	6,4	17,19	3,77	4,23	1,122	19,3	2,94	5,06	1,72	29,6
9,5	6,65	22,1	4,20	3,80	0,905	20,0	3,37	4,63	1,374	30,4
10	6,95	28,2	4,81	3,19	0,663	18,7	3,88	4,12	1,062	29,9
10,5	7,25	36,0	5,44	2,56	0,471	(17,0)	4,38	3,62	0,826	29,7
11	7,5	44,7	5,90	2,10	0,356	(15,9)	4,78	3,22	0,674	30,1
11,5	7,8	57,5	6,34	1,66	0,262	(15,1)	5,22	2,78	0,532	30,6
12	8,05	73,5	6,66	1,34	0,201	(14,8)	5,60	2,40	0,429	31,7

$$K_{15^\circ\text{C}} = 18,9$$

$$K_{0,5^\circ\text{C}} = 30,3.$$

Ein Vergleich der Werte für 25, 15 und 0,5° C zeigt, daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  mit sinkender Temperatur größer wird. Zu analogen Ergebnissen sind *Schmid* und *Maschka*<sup>9</sup> und *Schmid* und *Ableidinger*<sup>10</sup> für NOCl in H<sub>2</sub>O und *Schmid*, *Pinz* und *Ruess*<sup>11</sup> für NOBr in H<sub>2</sub>O gekommen.

Berechnung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$ ,  
der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^0$  und der  
Reaktionsentropie  $\Delta S^0$

Nach Gleichung:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (19)$$

ergeben sich nachstehende Werte für  $\Delta G^0$ :

Tabelle 6

$t, ^\circ\text{C}$	$K$	$\Delta G^0, \text{cal}$
25	14,1	— 1566
15	18,9	— 1681
0,5	30,3	— 1853

<sup>9</sup> *Hermann Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem. (B) **49**, 171 (1941).

<sup>10</sup> *Hermann Schmid* und *K. Ableidinger*, zit. bei *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **85**, 433 (1954) und bei *Hermann Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 571 (1954).

<sup>11</sup> *Hermann Schmid*, *K. Pinz* und *G. Ruess*, zit. bei *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **85**, 433 (1954), bei *Hermann Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 637 (1957) und bei *Hermann Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 571 (1954).

Die *van't Hoff*sche Reaktionsisobare:

$$\Delta H^0 = 4,57 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{K_2}{K_1} \quad (20)$$

führt zu den folgenden Werten für  $\Delta H^0$ :

Für  $T_1 = 298,2^\circ \text{K}$  ( $25^\circ \text{C}$ ) und  $T_2 = 288,2^\circ \text{K}$  ( $15^\circ \text{C}$ ) ...  $\Delta H^0 = -4996 \text{ cal}$ ,  
für  $T_1 = 298,2^\circ \text{K}$  ( $25^\circ \text{C}$ ) und  $T_2 = 273,7^\circ \text{K}$  ( $0,5^\circ \text{C}$ ) ...  $\Delta H^0 = -5059 \text{ cal}$ ;

Mittelwert:  $\Delta H^0 = -5028 \text{ cal}$ .

Die aus der Beziehung:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (21)$$

berechenbaren  $\Delta S^0$ -Werte sind in Tab. 7 angegeben.

Tabelle 7

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H^0$	$\Delta G^0$	$\Delta S^0 \text{ (cal/grad)}$
25	298,2		-1566	-11,61
15	288,2	-5028	-1681	-11,61
0,5	273,7		-1853	-11,60

Die Berechnung gemäß

$$\Delta S^0 = - \left( \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p \quad (23)$$

führt praktisch zu denselben Werten von  $\Delta S^0$ ; im Mittel beträgt die Entropieänderung:

$$\Delta S^0 = -11,6 \text{ cal/grad.} \quad (24)$$

Der negative Wert der Reaktionsentropie der Methanolyse des Nitrosylchlorids ist darauf zurückzuführen, daß die Methanolmoleküle durch die elektrischen Felder der  $\text{H}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen gerichtet werden.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gedankt.