

Über die Kinetik der Zersetzung von NH_4NO_2 in Lösungen

Von

N. Kolarow, B. Popjankow und Sp. Angelow

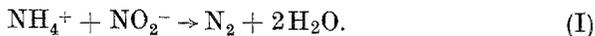
Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitzza (Bulgarien)

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1965)

Es wurde die Kinetik der Zersetzung von NH_4NO_2 -Lösungen untersucht, für den Fall von neutralen Lösungen mit äquivalenten NH_4^+ - und NO_2^- -Mengen, ohne Säurezusatz. Es wurde gezeigt, daß es sich um eine Reaktion dritter Ordnung handelt, bezüglich der NH_4NO_2 -Konzentration, wobei folgende Gleichung befolgt wird: $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$. Es wurde untersucht, ob bei dem Zusammenhang $\lg k - 1/T$ die Gleichung von *Arrhenius* befolgt wird. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion ist normal.

Die Reaktion der Zersetzung von NH_4NO_2 in Lösung ist seit langem bekannt und wurde zur Gewinnung von Stickstoff im Laboratorium benutzt. Tatsächlich wird diese Gasentwicklung immer beobachtet, wenn in einer Lösung Ammonium- und Nitritionen zur gleichen Zeit zugegen sind. Die Gesamtreaktion verläuft fast quantitativ nach der Gleichung:



Es hat sich aber gezeigt, daß diese anscheinend einfache Reaktion sehr schwierig kinetisch zu charakterisieren ist, sowohl bezüglich der Ordnung wie auch bezüglich des Mechanismus ihres Verlaufs. Eine Reihe von Faktoren beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁻⁶. Die von verschie-

¹ V. H. Veley, Phil. Trans. **A 179**, 267 (1888).

² K. Arndt, Z. physik. Chem. **39**, 64 (1902).

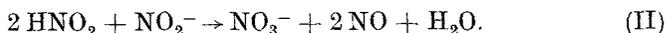
³ A. A. Bancharde, Z. physik. Chem. **41**, 684, 705 (1902).

⁴ R. Vondracek, Z. anorg. Chem. **39**, 24 (1904).

⁵ O. Loew, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3018 (1890).

⁶ S. Paulikowski und J. Baginska, Przemysl chem. **13 (36)**, 338 (1957).

denen Autoren erhaltenen Daten sind aber nicht vergleichbar oder stimmen nur qualitativ überein; infolgedessen haben sich auch die Schlußfolgerungen über Ordnung und Mechanismus dieser Reaktion als verschieden erwiesen. Ein Wert von 1 bis 3 (eine Bruchzahl eingeschlossen) ist für die Ordnung angenommen worden⁷⁻¹⁷. Ein Studium der Reaktion I wird durch die Nebenreaktion II noch erschwert:



Die Kinetik der ersteren Reaktion wurde von *Abel* und Mitarbeitern¹³ näher untersucht, wobei man auch den Verlauf der zweiten Reaktion mit einbezogen hat. Es sind auch einige Fälle betrachtet worden und durch entsprechende Umwandlung der Ausgangsgleichung

$$\frac{d(\text{N}_2)}{dt} = k_j [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NO}_2^-] \cdot [\text{HNO}_2] \quad (1)$$

wurden die kinetischen Gleichungen dafür erhalten. Dabei stehen die theoretischen und experimentellen Ergebnisse im Einklang.

Obige Gl. (1) stellt eigentlich eine Verallgemeinerung der Ergebnisse dar, die von anderen Autoren bei früheren Untersuchungen erhalten wurden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, das kinetische Bild von Reaktion (I) zu klären für den Fall, daß äquivalente Mengen NH_4^+ und NO_2^- vorliegen und die Lösung fast neutral ist. Zu diesem Zweck wurden die kinetischen Kurven bei drei verschiedenen Konzentrationen und vier Temperaturen aufgenommen.

Wenn NH_4^+ und NO_2^- im äquivalenten Verhältnis sind, also freie HNO_2 nur als Produkt der Hydrolyse erscheint, ergibt obige Gleichung (1) folgendes:

Für die Reaktion:



⁷ *V. H. Veley*, J. Chem. Soc. [London] **83**, 736 (1903).

⁸ *J. Meyer* und *E. Trutzer*, Z. Elektrochem. **14**, 69 (1908).

⁹ *K. Arndt*, Z. physik. Chem. **45**, 573 (1903).

¹⁰ *E. Berger*, Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 662 (1904).

¹¹ *W. Biltz* und *W. Gahl*, Z. Elektrochem. **11**, 409 (1905).

¹² *F. E. Lamplouch*, Proc. Chem. Soc. **22**, 280 (1906).

¹³ *E. Abel*, *H. Schmid* und *J. Schatranik*, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband, S. 510 (1931).

¹⁴ *E. Abel*, Mh. Chem. **81**, 539 (1950).

¹⁵ *J. H. Dusenbury* und *R. E. Powell*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3266 (1951).

¹⁶ *S. K. Ghosh*, Z. physik. Chem. **206**, 321 (1957).

¹⁷ *D. G. Entschew*, J. Neorg. Khim. **5**, 1234 (1960); Chem. Abstr. **56**, 10 964b (1962).

ist die Hydrolysenkonstante K'_H :

$$K'_H = \frac{a_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{NH}_4\text{OH}}}{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{NO}_2^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{f_{\text{HNO}_2} \cdot f_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot [\text{HNO}_2]^2}{f_{\text{NH}_4^+} \cdot f_{\text{NO}_2^-} \cdot [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2)$$

Wenn die Aktivität des Wassers als konstant angenommen wird — was bei einem niedrigen Hydrolysengrad zulässig ist — während f_{HNO_2} und $f_{\text{NH}_4\text{OH}}$ aus analogen Gründen praktisch gleich 1 werden, erhält man

$$K_H = \frac{[\text{HNO}_2]^2}{f_{\text{NH}_4^+} \cdot f_{\text{NO}_2^-} \cdot [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]}. \quad (3)$$

Weil NH_4^+ und NO_2^- in der Lösung in äquivalenten Konzentrationen vorhanden sind und NH_4NO_2 praktisch völlig dissoziiert ist, hat man weiter:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_2^-] = [\text{NH}_4\text{NO}_2]$$

und

$$f_{\text{NH}_4^+} \cdot f_{\text{NO}_2^-} = f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}^2.$$

Schließlich erhält man für K_H :

$$K_H = \frac{[\text{HNO}_2]^2}{f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}^2 \cdot [\text{NH}_4\text{NO}_2]^2} \quad (4)$$

und für $[\text{HNO}_2]$:

$$[\text{HNO}_2] = f_{\text{NH}_4\text{NO}_2} \cdot \sqrt{K_H} \cdot [\text{NH}_4\text{NO}_2]. \quad (5)$$

Der erhaltene Wert für $[\text{HNO}_2]$ wird in Gl. (1) eingesetzt, die damit folgende Form erhält:

$$\frac{d(N_2)}{dt} = k_j \cdot \sqrt{K_H} \cdot f_{\text{NH}_4\text{NO}_2} [\text{NH}_4\text{NO}_2]^3. \quad (6)$$

Man setzt nun:

1. Die Ausgangskonzentration von $\text{NH}_4\text{NO}_2 = a$,
2. die zersetzte Menge von NH_4NO_2 nach der Zeit t (= entwickeltes N_2 in Mol) = x ,

3. $k_j \cdot \sqrt{K_H} \cdot f_{\text{NH}_4\text{NO}_2} = k. \quad (7)$

Dann kann Gl. (6) in folgender Weise geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \quad (8)$$

wobei $(a-x)$ die Konzentration von NH_4NO_2 zur Zeit t ist.

Die Nachprüfung von Gl. (8) sowie die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k findet man in dieser Arbeit weiter unten (S. 953).

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in der auf Abb. 1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Der Erlenmeyer-Kolben (1) stellt den Reaktionsraum des Systems dar, wo nach der Reaktion



das notwendige NH_4NO_2 innerhalb des Systems selbst erhalten wurde: eine $2m$ - NaNO_2 -Lösung (p. a.) und eine $1m$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (p. a.) geben beim

Zusammenmischen gleicher Volumina eine $1n$ - NH_4NO_2 -Lösung; wenn mit $0,5m$ - und $0,2m$ -Lösungen von NH_4NO_2 gearbeitet wurde, wurde das zum Verdünnen notwendige Wasser mit der entsprechenden Menge der einen Arbeitslösung (gewöhnlich NaNO_2) in das Reaktionsgefäß eingeführt. Der Kolbenhals wurde mit einem Gummistopfen dicht verschlossen, durch den drei Öffnungen führten: die eine zum Abflußröhrchen des Behälters (2), der ein bestimmtes Volumen der zweiten Arbeitslösung enthält. Über dem Hahn des Behälters wurde das gewählte Nullniveau mit einem Strich markiert. Die Lösung unter dem Strich floß nicht ab, bildete also einen hydraulischen Verschuß, der das Entweichen des Gases verhinderte, solange der Hahn des Behälters noch geöffnet war. Sowohl der Behälter als auch das Reaktionsgefäß (1) wurden mittels des durch einen Ultrather-

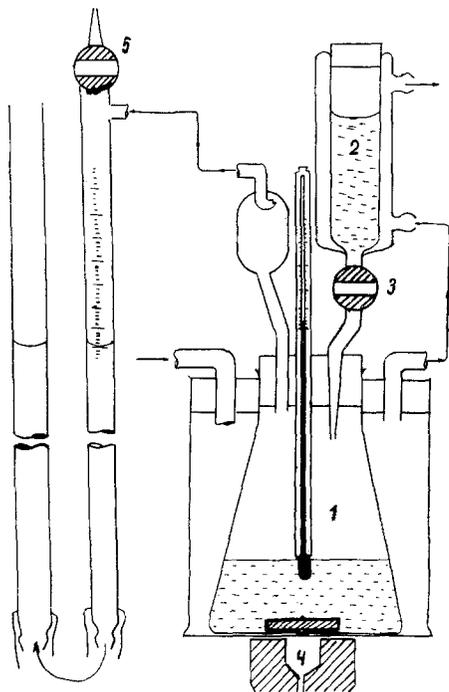


Abb. 1

mostat (Höppler) zirkulierenden Wassers thermostatiert. Das Mischen der Lösungen geschah nach Erreichen der gewählten Temperatur (z. B. 45°C) durch Öffnen des Hahns (3). Mittels des elektromagnetischen Rührwerks (4) wurde die Lösung im Reaktionsgefäß sehr gut gerührt. Innerhalb von 5 sec floß das abgemessene Volumen der zweiten Lösung (max. 12,5 ml) aus und Hahn (3) wurde geschlossen. Beim Arbeiten bei höheren Temperaturen (45° und 55°C) und höheren Konzentrationen ($1m$ - NH_4NO_2), wurde ein Blindversuch durchgeführt, wobei aus dem Behälter das gleiche Volumen Wasser ausfloß und die Änderung des Niveaus in einer 50-ml-Gasbürette (Füllflüssigkeit gesätt. NaCl -Lösung) gemessen wurde, in die das vom Wasser im Reaktionsraum verdrängte Volumen geleitet wurde. Mit diesem Wert wurden alle andere Ablesungen korrigiert. Bei niederen Temperaturen und Konzentrationen, bei denen die Gasentwicklung geringer ist, war eine solche Korrektur nicht notwendig; es genügte, wenn der Hahn (5) während der ersten 6—7 sec offen

blieb und unmittelbar danach Hahn (3) geschlossen wurde. Das Gesamtvolumen im Reaktionsgefäß war bei m -Konzentration 25 ml und bei 0,2 m - oder 0,5 m -Konzentration 50 ml. Dadurch wurde die Arbeitszeit der Bürette bei m -Konzentration verlängert, was bei 45° und 55° C besonders wichtig war.

Drei Konzentrationen wurden verwendet: 0,2, 0,5 und 1 m - NH_4NO_2 , und vier Temperaturen: 25°, 35°, 45° und 55° C. Für jedes Paar von Bedingungen wurden Mittelwerte an 5—6 Bestimmungen errechnet (max. Streuung $\pm 5\%$). Die gemessenen N_2 -Volumina als Funktion der Zeit (unter Normalbedingungen) sind in Abb. 2, 3 und 4 dargestellt.

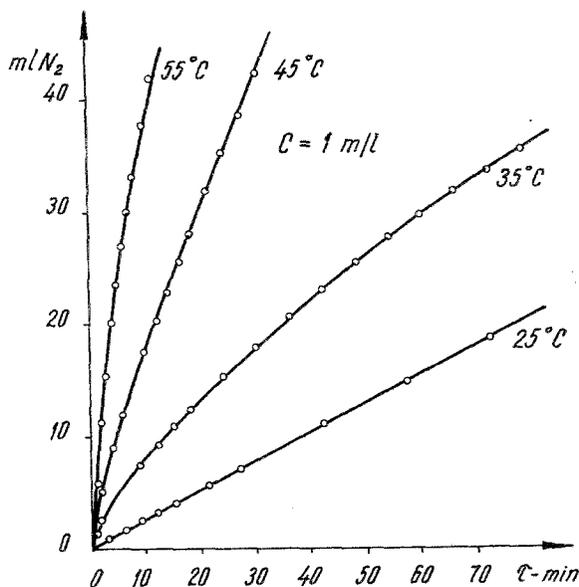


Abb. 2

Ergebnisse

Die experimentell nach der oben beschriebenen Arbeitsweise gefundenen Daten machen die Ermittlung der Ordnung der Reaktion sowie die Berechnung mancher kinetischer Charakteristiken möglich. Zuerst wurde die Möglichkeit einer mono- oder bimolekularen Reaktion geprüft. Es erwies sich, daß die Experimentaldaten nicht eine lineare Abhängigkeit in Koordinaten $\lg x/t$ ergeben, auch nicht in Koordinaten $\frac{1}{a-x}/t$. Da wachsende und eindeutige Abweichungen auftreten, konnten die Schlußfolgerungen früherer Arbeiten⁷⁻¹² bezüglich der Ordnung dieser Reaktion nicht bestätigt werden.

Danach wurde Gl. (8) experimentell nachgeprüft. Es wurde folgende Annahme gemacht: die Konstante k der Gl. (7) ist offenbar eine Funktion der Konzentration durch $f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}$. Wenn man zwecks Vereinfachung an-

nimmt, daß $f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}$ von der Ionenkonzentration in der Lösung (bzw. der Ionenstärke μ) abhängt, wird nach dem *Debye—Hückelschen* Gesetz¹⁸ folgender Ausdruck für den Zusammenhang $k = \varphi(\mu)$ erhalten:

$$\lg k = \lg k_j \sqrt{K_H} - A \sqrt{\mu}. \quad (9)$$

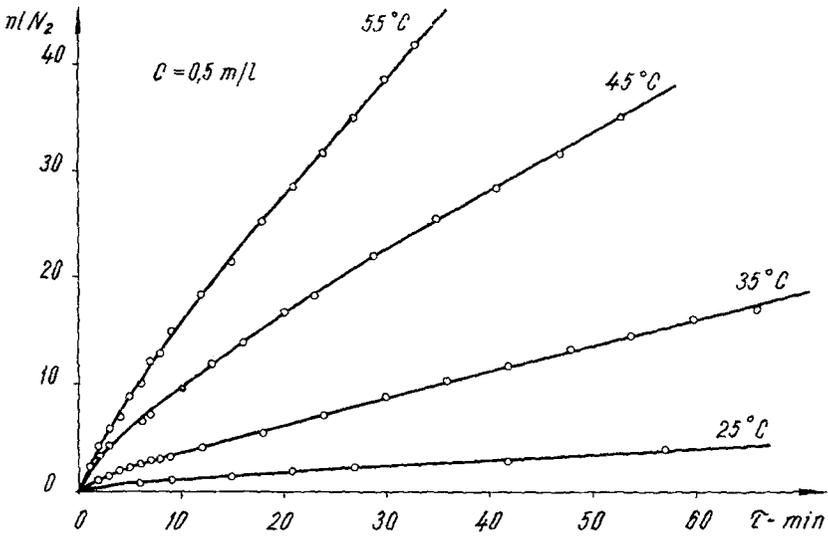


Abb. 3

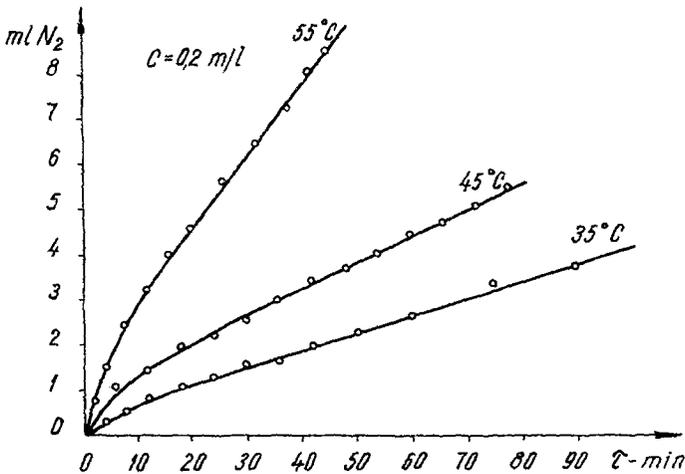


Abb. 4

¹⁸ P. Debye und E. Hückel, Physik. Z. 24, 185 (1923).

Die Änderung von μ im Verlauf der Reaktion für den Fall maximaler Gasentwicklung wird folgendermaßen ermittelt: bei m -Konzentration an NH_4NO_2 ist die Lösung bezüglich Na_2SO_4 0,5 molar, da dieses durch Konversion nach Gl. (IV) entstanden ist. Dann wird für die Ionenstärke

$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ der Wert 3,5 erhalten (C_i ist die Normalkonzentration).

Wenn eine Arbeitslösung (25 ml) maximal (bei Normalbedingungen) 50 m

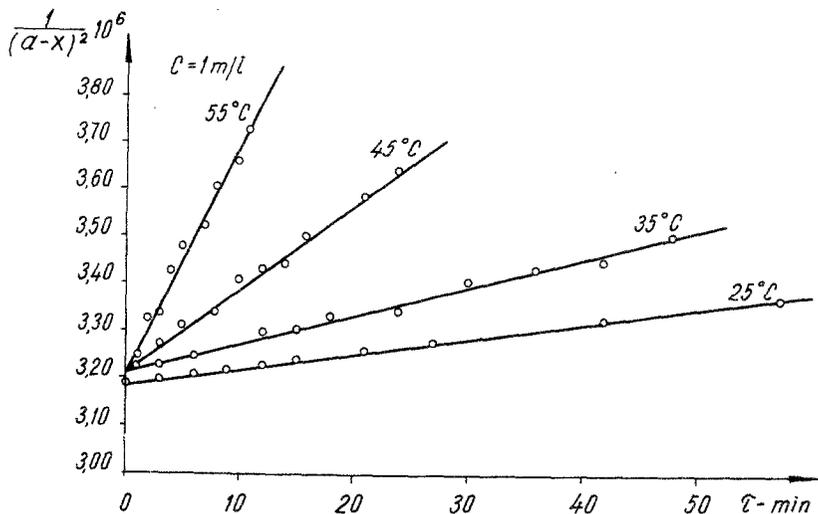


Abb. 5

Gas entwickelt, so entspricht dies der Zersetzung von 0,002m- NH_4NO_2 , so daß die Konzentration dieses Salzes von m - auf 0,92m sinkt. Dieser Lage entspricht ein Wert der Ionenstärke von 3,42, was eine Änderung von k , kleiner als 1,2% (bezogen auf den Ausgangswert), entspricht. Demzufolge bleibt im Verlauf eines Versuchs k praktisch konstant, was das Integrieren von Gleichung (8) ermöglicht. Dann erhält man:

$$\frac{1}{(a-x)^2} = 2kt + \frac{1}{a^2} \quad (10)$$

Für die Fälle von Lösungen mit m -Konzentration und Arbeitsvolumen von 25 ml bekommt Gl. (10) folgende Form:

$$\frac{1}{(560-x)^2} = \frac{2k}{560^2}t + \frac{1}{560^2} \quad (10a)$$

Bei Konzentration von 0,5m und Arbeitsvolumen von 50 ml:

$$\frac{1}{(560-x)^2} = \frac{2k}{1120^2}t + \frac{1}{560^2} \quad (10b)$$

Und zuletzt, bei $c = 0,2m$ und Arbeitsvolumen von 50 ml:

$$\frac{1}{(224-x)^2} = \frac{2k}{1120^2} t + \frac{1}{224^2} \quad (10c)$$

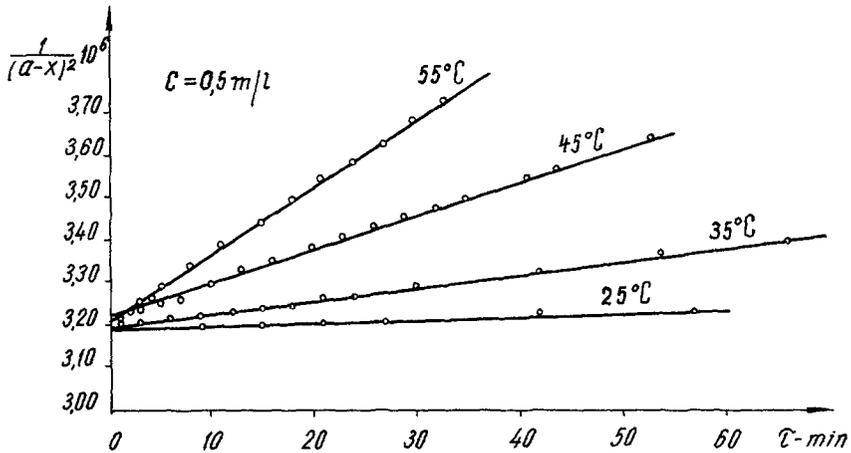


Abb. 6

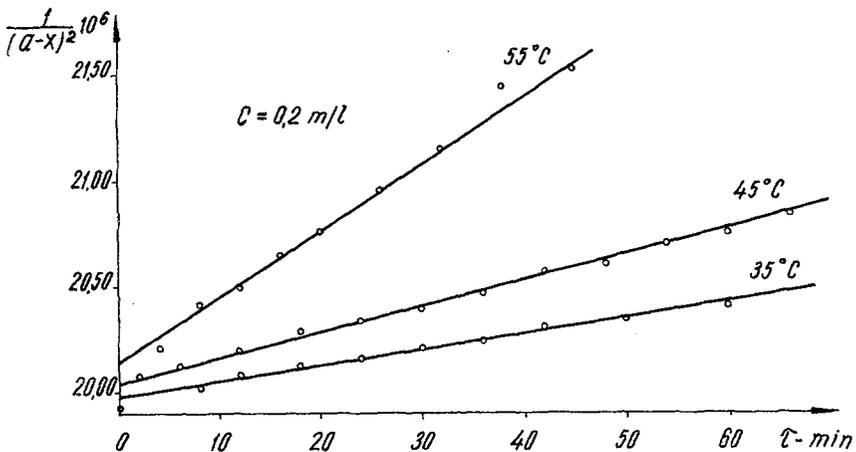


Abb. 7

Nach diesen drei Gleichungen wurden die experimentellen Daten ausgewertet. Wie aus Abb. 5, 6 und 7 zu ersehen ist, ergeben sie mit genügender Genauigkeit eine lineare Abhängigkeit in Koordinaten $\frac{1}{(a-x)^2} / t$.

Damit wurde die Auffassung von *Abel* und Mitarbeitern¹³ von einer dreimolekularen Reaktion (I) bei den von uns betrachteten Bedingungen bestätigt. Die dritte Potenz in der Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

[Gl. (8)] erklärt auch die von uns beobachtete verhältnismäßig hohe Stabilität der verdünnten NH_4NO_2 -Lösungen.

Aus der Steilheit der Geraden wurden die Werte der Geschwindigkeitskonstante k für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen berech-

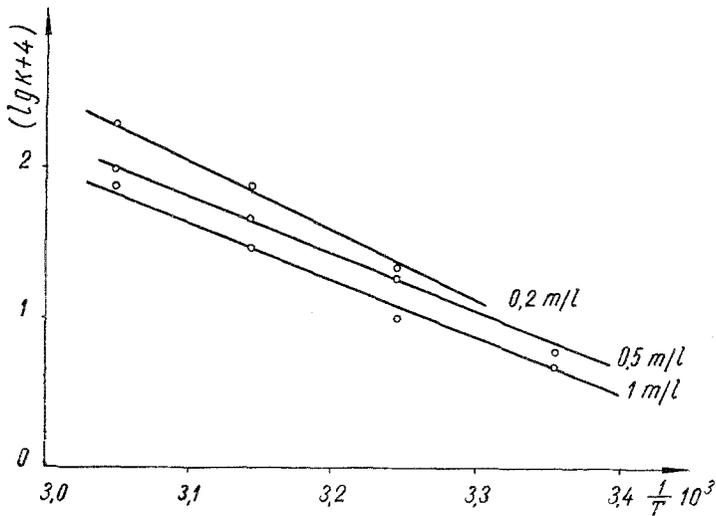


Abb. 8

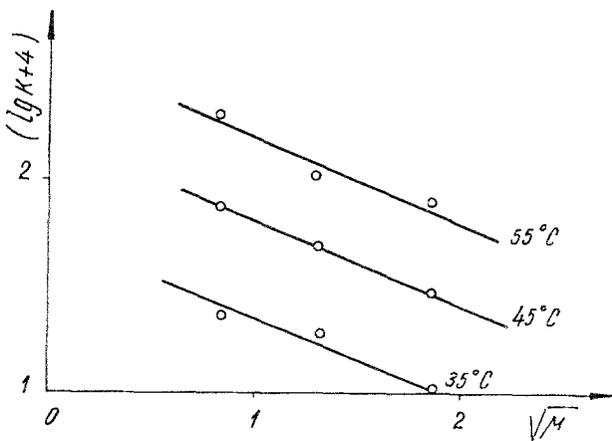


Abb. 9

net. Mit den Ergebnissen wurde nachgeprüft, inwieweit die Gleichung von Arrhenius bei der Abhängigkeit des k von T in der Form:

$$\lg k = B - \frac{A}{T} \quad (11)$$

befolgt wird.

Wie aus Abb. 8 hervorgeht, können die Ergebnisse in befriedigender Weise linear dargestellt werden, wobei die Geraden für m - und $0,5m$ fast parallel verlaufen.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion $\frac{k_t + 10}{k_t}$ ist für alle Temperaturen und Konzentrationen $2,7 \pm \text{max. } 0,6$, d. h. normal, und dem von anderen Autoren¹³ ermittelten Wert (2,9) ziemlich nahekommend.

Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß auch bei unseren Untersuchungen, ähnlich wie in den Arbeiten, die schon zitiert wurden^{13, 15}, eine Verminderung der Geschwindigkeitskonstante unter gleichzeitiger Erhöhung der Konzentration gefunden wurde. Ein solcher Effekt war zu erwarten, wenn man bedenkt, daß die beim Versuch bestimmte Geschwindigkeitskonstante k [Gl. (7)] durch den Aktivitätskoeffizienten $f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}$ von der Konzentration abhängig ist. Wenn man die einfachste Abhängigkeit dieses Koeffizienten $f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}$ von der Ionenstärke nach dem *Debye—Hückelschen* Gesetz⁸ annimmt, so erhält man nach Gl. (9) die Geraden auf Abb. 9. Die maximale Streuung liegt zwischen 4 und 6%. Eine derartige lineare Abhängigkeit darf aber keinesfalls als Beweis der Behauptung gedeutet werden, daß $f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}$ rein *Debye—Hückelscher* Natur ist, sondern eher als zufälliger Ausgleich der verschiedenen möglichen Effekte, die den Wert von $f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}$ bestimmen: beispielsweise der Solvatationseffekte und der Effekte der unvollständigen elektrolytischen Dissoziation. Jedenfalls gibt Gl. (7) wenigstens qualitativ den Einfluß der Elektrolyten, welche mit NH_4NO_2 keine gemeinsamen Ionen haben, auf die Geschwindigkeitskonstante, der auch von allen genannten früheren Autoren^{2, 3, 4} gefunden wurde.