ZUR KENNTNIS DES AMMONIUMNITRITS.

Von *Julius Meyer* und *Emil Trutzer*.

(Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Königl. Universität München.)

Bei einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung erwies es sich als notwendig, kleine Wasserstoffionen-Konzentrationen in mehr oder minder gefärbten Lösungen zu bestimmen. Nach dem Vorgange von Bredig¹⁾ wählten wir den kinetischen Weg und glaubten in der Zersetzung des reinen Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser, die durch Säurezusatz beschleunigt wird, eine geeignete Reaktion gefunden zu haben. Eine eingehendere Untersuchung ergab jedoch, daß sich diese sonst so bequeme Reaktion für den gewünschten Zweck nicht eignet. Es wurden ferner einige Resultate erhalten, die geeignet sind, auf widerspruchsvolle Punkte früherer Untersuchungen einiges Licht zu werfen.

Die Zersetzung der wässerigen Lösungen des Ammoniumnitrits ist schon mehrere Male von verschiedenen Forschern²⁾ in eingehender Weise experimentell und theoretisch untersucht worden. Das Resultat der verschiedenen Untersuchungen ist, daß in den wässerigen Lösungen nur die nicht dissoziierten Molekeln des Nitrits in Wasser und Stickstoff zerfallen, und zwar unter dem katalytischen Einflusse von Wasserstoffionen, die zum Teil von der hydrolytisch abgespaltenen salpetrigen Säure herrühren können. Wegen der Beteiligung der salpetrigen Säure an der Reaktion wurde dieselbe von einigen Forschern als bimolekular festgestellt. Da die hydrolytisch abgespaltene salpetrige Säure aber der Konzentration des Nitrits proportional ist, fanden andere Forscher einen monomolekularen oder auch einen kryptobimolekularen Verlauf der Reaktion. Ganz im Gegensatze zu den bisherigen, im allgemeinen gut übereinstimmenden Ergebnissen ist jüngst Everard Lamplough³⁾ zu dem Schlusse gekommen, daß die Zersetzung

des Ammoniumnitrits eine quadrimolekulare Reaktion sei, eine Angabe, die indessen auch durch unsere Versuche nicht im mindesten gestützt wird.

Für unsere Zwecke war es erforderlich, ein Präparat zu gewinnen, das stets reproduzierbare Resultate ergab. Indessen weichen die unter sonst gleichen Umständen dargestellten Ammoniumnitritprodukte in ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen häufig recht erheblich voneinander ab, so daß sich das Ammoniumnitrit zur Bestimmung von Wasserstoffionen-Konzentrationen nicht recht eignet. Vergleicht man in den früheren Untersuchungen die Zersetzungsgeschwindigkeiten unter gleichen Verhältnissen, so findet man auch hier bei verschiedenen Forschern recht beträchtliche Abweichungen. Gahl z. B. entwickelte bei 70° aus einer 0,6 n. Nitritlösung beim Beginn des Versuches in der Minute 0,77 ccm N₂, Arndt hingegen 1,1 ccm. Bei einer 0,4 n. Nitritlösung waren die entsprechenden Zahlen 0,6 und 0,31 ccm.

Es war also zu untersuchen, auf welche Ursachen diese großen Verschiedenheiten von Lösungen zurückzuführen sind, welche nach den Angaben ihrer Darsteller mit größter Sorgfalt gewonnen waren. Um zu vergleichbaren Resultaten zu kommen, wurde stets mit genau definierten Substanzen unter bestimmten Bedingungen gearbeitet. Großes Gewicht wurde daher auf die Reinheit der verwendeten Substanzen gelegt. Das verwendete Wasser besaß die Leitfähigkeit $\kappa = 0,8 \cdot 10^{-6}$ bei 25°, war also bedeutend reiner, und in erster Linie wohl auch kohlenstofffrei als das Arndtsche Wasser mit $\kappa = 3,3 \cdot 10^{-6}$. Die übrigen Forscher geben über die Reinheit des von ihnen benutzten Wassers nichts an. In welchem Maße aber das Wasser auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits einwirkt, zeigen die beiden folgenden Tabellen 1 und 2. Das in Versuch 2 verwendete Wasser entstammte einer Probe, in die einige Minuten ein Strom von Kohlendioxyd eingeleitet worden war. Die anwesende geringe Kohlensäure erhöhte die Zersetzungsgeschwindigkeit, und zwar, wie aus den, nach der monomolekularen Reaktionsgleichung berechneten Konstanten K_1 hervorgeht, um rund 33% unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, die weiter unten noch erörtert werden. Die beiden Versuche wurden nebeneinander ausgeführt, und

1) Vergl. z. B. Bredig und Fränkel, Z. f. Elektroch. **11**, 525 (1905).

2) Millon, Ann. Chim. Phys. [3] **19**, 253 (1874); Loew, Berl. Ber. **23**, 3018 (1890); Böhlig, Lieb. Ann. **125**, 25 (1863); Angeli und Boeris, Acad. Linc. [5] **1**, II, 70 (1892); Arndt, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 64 (1902); **45**, 570 (1903); Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 682 (1902); **51**, 117 (1903); Berger, Bull. Soc. chim. [3] **41**, 682 (1904); Veley, Journ. Chem. Soc. **83**, II, 736 (1903); Biltz und Gahl, Z. f. Elektroch. **11**, 409 (1905); Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie **III**, 3, 302.

3) F. E. Everard Lamplough, Proceed. Chem. Soc. **22**, 280 (1907).

zwar mit demselben Ammoniumnitritpräparate. Wie man sieht, ist der Einfluß der Reinheit des Wassers recht beträchtlich. Es wurde zu allen folgenden Versuchen stets das gleiche Wasser benutzt, so daß die minimalen Verunreinigungen desselben stets denselben, wahrscheinlich unmerklichen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit haben.

Tabelle 1.

0,653 g Ammoniumnitrit in 20 ccm reinem Wasser.
Latenter Stickstoff = 227,71 ccm. Normalität der Lösung = 0,510.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$
0	0	—	120	8,76	3,26
15	1,12	3,28	150	10,92	3,28
30	2,27	3,34	180	13,00	3,26
45	3,34	3,28	240	17,15	3,29
60	4,42	3,26	300	21,70	3,34
90	6,55	3,24			

Tabelle 2.

0,638 g Ammoniumnitrit in 20 ccm kohlendioxidhaltigem Wasser. Latenter Stickstoff = 222,48 ccm.
Normalität der Lösung = 0,498.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$
0	0	—	120	11,14	4,27
15	1,43	4,29	150	13,93	4,31
30	2,88	4,33	180	16,60	4,30
45	4,25	4,28	240	21,92	4,32
60	5,65	4,24	300	27,80	4,44
90	8,32	4,23			

Ebenso wie das in Anwendung gebrachte Wasser, suchten wir auch das Ammoniumnitrit zu definieren. Es wurde nach der Vorschrift von Sørensen-Gahl¹⁾ aus Natriumnitrit und Ammoniumsulfat dargestellt. Das so erhaltene, schon sehr reine Produkt wurde jedoch noch ein zweites Mal in Alkohol gelöst und durch Aether fraktioniert gefällt. Es wurden so 32 g Ammoniumnitrit erhalten, welche nach gutem Durcheinandermischen nur 0,42 % Natriumnitrit enthielten. Das frisch gefällte Salz war schneeweiß und behielt diese Farbe auch in der alkoholisch-ätherischen Lösung. Auch nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator konnte mehrere Stunden lang keine sichtbare Veränderung beobachtet werden. Allmählich trat jedoch eine schwache Gelbfärbung auf, und auch die Eigenschaften des Salzes änderten sich nach und nach. Während frisch dargestelltes Ammoniumnitrit gänzlich geruchlos ist, von etwas Aether abgesehen, trat beim Aufbewahren des Salzes im Exsikkator über Aetzkali allmählich ein deutlicher Geruch nach Stickoxyden und Ammoniak auf. Hand in Hand damit geht eine Vermehrung der

Zersetzlichkeit, die sich bis zum explosionsartigen Zerfall steigern kann. Während ein frisch dargestelltes Nitritpräparat sich in kaltem Wasser ohne jede Zersetzung auflöste, entwickelte ein Salz, das ungefähr $\frac{1}{4}$ Jahr über Aetzkali aufbewahrt worden war, in kaltem Wasser stürmisch Stickstoff, ein Zeichen, daß Säure zugegen war. Dieses Präparat verpuffte auch ziemlich energisch beim gelinden Erhitzen.

Nachdem sich so gezeigt hatte, daß das Alter des Ammoniumnitrits von wesentlichem Einfluß auf die Haltbarkeit des Salzes ist, wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits an einer Reihe von Präparaten verschiedenen Alters experimentell gemessen. Die Untersuchung der Ammoniumnitritzerersetzung erfolgte in dem von Walton¹⁾ angegebenen Apparate, der sich mit einigen Abänderungen auch bei anderen kinetischen Untersuchungen trefflich bewährte.

Die zuerst entwickelten Stickstoffmengen bleiben im Wasser gelöst und bilden bald eine übersättigte Lösung, die zu mehr oder minder großen Versuchsfehlern Anlaß geben kann. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, wird die Uebersättigung der Lösung an Stickstoff durch Schütteln rasch aufgehoben, so daß ihr Einfluß auf die Reaktionskonstanten nach kurzer Zeit unmerklich geworden ist. In Tabelle 3 sind drei Versuche mit demselben Präparate unter gleichen Verhältnissen nebeneinander gemacht, um den Einfluß des Schüttelns auf die monomolekulare Reaktionskonstante K_1 zu erkennen. Die Versuchsfehler und Abweichungen der K_1 -Werte bei der nicht geschüttelten Lösung sind recht beträchtlich. Es scheint jedoch allmählich eine Konstanz einzutreten. Bei dem zweiten und dritten Versuche liegt eine genügende Konstanz von K_1 vor. Jedoch ist die Reaktionskonstante im dritten Versuche im Durchschnitt etwas höher. Es er-

Tabelle 3.

Zersetzung von 0,500 g Ammoniumnitrit
in 20 ccm Wasser. Latenter Stickstoff = 174,30 ccm.
Normalität der Lösungen = 0,390.

Zeit in Min.	Nicht geschüttelt		Vor jeder Ablesung geschüttelt		Fortwährend geschüttelt	
	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	—	—
10	0,27	1,54	0,58	3,34	0,66	3,80
20	0,83	2,45	1,28	3,68	1,31	3,76
30	1,40	2,77	1,82	3,50	1,96	3,75
60	3,22	3,11	3,76	3,63	3,93	3,80
90	5,31	3,44	5,72	3,65	5,77	3,74
120	6,78	3,31	7,41	3,61	7,58	3,71
180	10,25	3,36	11,37	3,74	11,43	3,77
300	17,30	3,48	18,21	3,67	18,59	3,76
600	33,18	3,52	33,97	3,61	34,87	3,72
1440	70,41	3,59	71,08	3,79	72,14	3,71

1) W. Gahl, Dissert. Göttingen 1905; Sørensen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 33 (1894).

1) Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 185 (1904).

folgten hier ungefähr 120 Oszillationen des Zersetzungskölbchens in der Minute. Dies Ergebnis steht im Gegensatz zu dem Resultate Blanchards¹⁾, welcher beim Schütteln eine Verzögerung der Zersetzung feststellte. Die Nitritlösungen Blanchards scheinen indessen, worauf schon Arndt²⁾ hinwies, stark mit fremden Stoffen versetzt gewesen zu sein.

Die folgenden Versuche sind stets bei derselben Temperatur vorgenommen, $60 \pm 0,2^\circ$, und sind daher direkt miteinander vergleichbar. Zur Verwendung gelangte das oben beschriebene Ammoniumnitritpräparat, das über Aetzkali aufbewahrt wurde. Es wurden stets zwei Versuche mit verschiedenen Konzentrationen nebeneinander angestellt. Abgewogene Mengen des Salzes wurden in ein Gläschen von Fingerhutform gebracht und darauf in den Hals des Zersetzungskölbchens geschoben, wo sie durch eine Hemmung haften blieben. Nachdem die Temperatur im zusammengesetzten Apparate sich ausgeglichen hatte, wurde die Schüttelvorrichtung angelassen, wodurch das Gläschen mit dem Nitrit im Zersetzungskölbchen herabfiel und das Salz sich fast momentan auflöste. Die Rührbewegung im Kölbchen wird durch das leicht bewegliche Fallröhrchen noch verstärkt, so daß eine Uebersättigung an Stickstoff nicht zu besorgen ist. Die Oszillationen betrugten in allen Versuchen ungefähr 120 in der Minute. Die entwickelten Stickstoffmengen wurden auf 0° und 760 mm reduziert. Die Gesamtstickstoffmenge wurde aus der Einwage berechnet. Die Zeit ist stets in Minuten angegeben. Aus den entwickelten und korrigierten Stickstoffmengen wurden drei Konstante berechnet.

Die Konstante K_1 entspricht der Annahme, daß der Zerfall des Nitrits nach der Gleichung:

vor sich geht, daß also eine einfache monomolekulare Reaktion vorliegt. Es ist demnach

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{A}{A-x},$$

wo A die Anfangskonzentration des Ammoniumnitrits ist, und $A-x$ die Konzentration zur Zeit t , die sich aus der entwickelten Stickstoffmenge leicht berechnen läßt. Nach dieser Gleichung ist K in den ersten drei Tabellen berechnet worden. Da übrigens A proportional der Gesamtstickstoffmenge ist, und x proportional der zur Zeit t bereits entwickelten, so läßt sich $A:A-x$ sehr einfach berechnen.

Arndt und Blanchard sind zu dem Schluß gekommen, daß die Nitritzersetzung auf der Einwirkung von salpetriger Säure auf undissoziiertes Ammoniumnitrit beruht. Nach dieser

Ansicht läßt sich der Vorgang durch eine bimolekulare Reaktionsgleichung darstellen, und da die salpetrige Säure durch Hydrolyse aus dem Ammoniumsalze entstanden sein soll, muß ihre Konzentration proportional der Konzentration des Salzes sein, so daß eine äquibimolekulare Reaktion vorliegt. Es ist demnach

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A(A-x)}.$$

W. Biltz und Gahl haben nun noch in Betracht gezogen, daß die Konzentration der salpetrigen Säure gegen die des Ammoniumnitrits verschwindend klein ist, so daß eine „kryptobimolekulare“ Reaktion vorliegt. Unter Berücksichtigung der Proportionalität der Konzentrationen der salpetrigen Säure und des Ammoniumnitrits erhalten sie die Gleichung:

$$K_3 = \frac{2,303}{A \cdot t} \cdot \lg \frac{A}{A-x}.$$

Diese modifizierte bimolekulare Reaktionsgleichung steht in naher Beziehung zu der monomolekularen, aus der sie durch Division durch die Anfangskonzentration A entsteht. Es ist demnach

$$K_1 = A \cdot K_3$$

oder

$$K_3 = K_1 : A.$$

Tabelle 4a.

0,824 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser. Latenter Stickstoff = 287,44 ccm. Normalität der Lösung = 0,641. Frisch bereitetes Präparat.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^6$
0	0	—	—	—
300	0,44	5,14	1,81	8,02
600	0,91	5,30	1,84	8,27
1440	2,18	5,28	1,85	8,24
1800	2,74	5,32	1,86	8,30
2880	4,39	5,34	1,87	8,33
4320	6,65	5,42	1,90	8,45
5760	8,77	5,38	1,90	8,40
7200	11,00	5,42	1,92	8,45
11 520	17,15	5,34	1,92	8,33
14 400	21,31	5,35	1,93	8,34
Mittel: 0,000 005 329				0,000 008 331

Tabelle 4b.

0,584 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser. Latenter Stickstoff = 203,65 ccm. Normalität der Lösung = 0,909. Frisch bereitetes Präparat.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^6$
0	0	—	—	—
300	0,44	7,24	3,54	7,96
600	0,90	7,34	3,55	8,08
1440	2,16	7,40	3,66	8,14
1800	2,70	7,42	3,69	8,16
2880	4,30	7,40	3,68	8,14
4320	6,46	7,46	3,72	8,21
5760	8,49	7,39	3,70	8,13
7200	10,61	7,43	3,75	8,19
11 520	16,58	7,37	3,78	8,12
14 400	20,56	7,39	3,84	8,13
Mittel: 0,000 007 384				0,000 008 136

1) A. Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 687 (1902).

2) K. Arndt, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 571 (1903).

Versuche mit noch älteren Präparaten ließen sich bei der gewählten Temperatur nicht durchführen. Beim Auflösen in kaltem Wasser entwickelte ein 11 Wochen altes Ammoniumnitrit allmählich Stickstoff. Wurde dieses trockene

Salz im Fallröhrchen zum Temperatúrausgleich in den Hals des Zersetzungskölbchens gebracht, so zerfiel es schon dort. Mit der Wasserentwicklung wurde der Zerfall immer stürmischer, und bei zwei $\frac{1}{4}$ Jahr alten Präparaten trat ex-

Tabelle 5a.

0,794 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser. Latenter Stickstoff = 276,88 ccm. Normalität der Lösung = 0,618.
Alter des Präparates: 24 Stunden.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^7$	$K_3 \cdot 10^6$
0	0	—	—	—
30	0,49	5,92	2,13	9,57
60	0,99	5,98	2,16	9,68
90	1,50	6,03	2,18	9,77
120	1,98	6,01	2,16	9,74
180	3,01	6,07	2,20	9,82
300	5,04	6,12	2,23	9,89
600	9,92	6,08	2,24	9,83
1440	23,11	6,05	2,29	9,79
1800	28,66	6,07	2,32	9,82
2880	44,34	6,06	2,40	9,80

Mittel: 0,000 060 39 | 0,000 097 71

Tabelle 5 b.

0,576 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 200,86 ccm. Normalität der Lösung = 0,896.
Alter des Präparates: 24 Stunden.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^7$	$K_3 \cdot 10^6$
0	0	—	—	—
30	0,54	8,96	4,47	10,00
60	1,06	8,82	4,42	9,84
90	1,60	8,85	4,44	9,88
120	2,11	8,79	4,42	9,80
180	3,17	8,83	4,44	9,85
300	5,16	8,85	4,38	9,88
600	10,43	8,89	4,55	9,93
1440	24,13	8,88	4,73	9,92
1800	29,61	8,86	4,77	9,90
2880	45,24	8,86	5,02	9,90

Mittel: 0,000 088 59 | 0,000 098 90

Tabelle 6 a.

0,912 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 318,02 ccm. Normalität der Lösung = 0,710.
Alter des Präparates: 3 Tage.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^7$	$K_3 \cdot 10^6$
0	0	—	—	—
30	0,74	7,72	2,45	10,87
60	1,48	7,80	2,45	10,98
90	2,23	7,83	2,47	11,02
120	2,96	7,79	2,46	10,96
150	3,73	7,87	2,49	11,08
180	4,46	7,85	2,48	11,05
240	5,94	7,87	2,49	11,08
300	7,38	7,84	2,53	11,03
1440	34,19	7,90	2,64	11,13
1800	42,00	7,87	2,66	11,08

Mittel: 0,000 078 34 | 0,000 110 28

Tabelle 6 b.

0,592 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 206,44 ccm. Normalität der Lösung = 0,921.
Alter des Präparates: 3 Tage.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^7$	$K_3 \cdot 10^6$
0	0	—	—	—
30	0,61	9,67	4,28	10,50
60	1,20	9,62	4,62	10,45
90	1,79	9,64	4,62	10,47
120	2,36	9,58	4,63	10,41
150	2,94	9,57	4,65	10,40
180	3,54	9,61	4,65	10,46
240	4,67	9,52	4,65	10,35
300	5,84	9,55	4,68	10,38
1440	26,60	9,60	4,96	10,43
1800	32,64	9,56	5,04	10,39

Mittel: 0,000 095 92 | 0,000 104 24

Tabelle 7 a.

0,837 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 291,87 ccm. Normalität der Lösung = 0,651.
Alter des Präparates: 1 Woche.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
30	3,06	3,49	1,21	5,36
60	6,10	3,52	1,22	5,40
90	8,92	3,45	1,20	5,30
120	11,70	3,41	1,19	5,24
180	17,67	3,47	1,23	5,33
240	23,38	3,48	1,25	5,34
300	29,02	3,49	1,26	5,36
600	55,85	3,54	1,35	5,43
1440	115,80	3,51	1,56	5,39
1800	135,30	3,46	1,64	5,31

Mittel: 0,000 348 2 | 0,000 533 6

Tabelle 7 b.

0,638 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 222,48 ccm. Normalität der Lösung = 0,993.
Alter des Präparates: 1 Woche.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
30	3,62	5,48	2,47	5,53
60	7,21	5,50	2,52	5,55
90	10,68	5,47	2,51	5,52
120	14,32	5,56	2,58	5,60
180	21,11	5,54	2,62	5,58
240	27,41	5,49	2,63	5,54
300	34,17	5,56	2,72	5,60
600	63,29	5,58	2,98	5,62
1440	123,57	5,63	3,85	5,68
1800	141,43	5,61	4,36	5,66

Mittel: 0,000 554 2 | 0,000 558 8

plosionsartige Verpuffung ein, welche die Teile des Zersetzungsapparates auseinander trieb.

Vergleicht man nun in den Tabellen 4 bis 12 die Werte der drei Konstanten in jeder Versuchsreihe, so zeigt sich bei K_2 regelmäßig ein

kleiner Gang, der besonders im fortgeschrittenen Stadium der Zersetzung merklich wird. Beobachtet man den Reaktionsverlauf nicht genügend lange Zeit, wie es bisher fast sämtliche Forscher getan haben, so scheint auch K_2 konstant zu

Tabelle 8 a.

0,878 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 306,17 ccm. Normalität der
Lösung = 0,683.
Alter des Präparates: 2 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
15	2,25	4,92	1,61	7,20
30	4,42	4,84	1,59	7,09
45	6,54	4,80	1,58	7,03
60	8,75	4,83	1,60	7,07
90	13,06	4,84	1,62	7,09
120	17,49	4,90	1,64	7,18
150	21,74	4,91	1,66	7,19
180	25,75	4,88	1,66	7,15
240	33,97	4,90	1,69	7,18
300	41,94	4,91	1,72	7,19

Mittel: 0,0004873 | 0,0007137

Tabelle 8 b.

0,480 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 167,38 ccm. Normalität der
Lösung = 0,747.
Alter des Präparates: 2 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
15	1,33	5,31	3,18	7,12
30	2,66	5,34	3,21	7,15
45	3,93	5,28	3,19	7,09
60	5,23	5,29	3,21	7,10
90	7,71	5,24	3,20	7,03
120	10,31	5,30	3,28	7,11
150	12,90	5,36	3,32	7,18
180	15,36	5,35	3,35	7,17
240	20,27	5,38	3,43	7,21
300	25,77	5,34	3,61	7,16

Mittel: 0,0005319 | 0,0007132

Tabelle 9 a.

0,806 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 281,06 ccm. Normalität der
Lösung = 0,627.
Alter des Präparates: 3 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
15	2,49	5,92	2,12	9,45
30	4,99	5,96	2,15	9,52
60	10,03	5,92	2,20	9,45
90	14,51	5,89	2,15	9,40
120	19,02	5,84	2,15	9,34
150	23,42	5,80	2,16	9,27
180	27,73	5,77	2,16	9,20
240	37,64	5,82	2,29	9,30
600	82,84	5,82	2,46	9,30
1440	159,84	5,84	3,22	9,34

Mittel: 0,0005858 | 0,0009357

Tabelle 9 b.

0,535 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 186,56 ccm. Normalität der
Lösung = 0,832.
Alter des Präparates: 3 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
15	2,09	7,52	4,05	9,04
30	4,14	7,49	4,07	9,00
60	8,28	7,57	4,15	9,09
90	12,36	7,62	4,23	9,16
120	16,26	7,60	4,27	9,13
150	20,22	7,65	4,39	9,20
180	24,15	7,70	4,44	9,26
240	31,25	7,64	4,50	9,18
600	68,39	7,61	5,17	9,15
1440	123,93	7,58	7,32	9,10

Mittel: 0,0007598 | 0,0009131

Tabelle 10 a.

0,745 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 259,80 ccm. Normalität der
Lösung = 0,580.
Alter des Präparates: 4 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
10	1,77	6,84	2,64	11,78
30	5,30	6,88	2,67	11,86
60	10,49	6,87	2,70	11,84
90	15,69	6,92	2,65	11,92
120	20,55	6,87	2,66	11,84
150	25,23	6,81	2,67	11,74
180	30,10	6,84	2,71	11,78
360	56,12	6,76	2,85	11,65
600	86,93	6,79	3,10	11,70
1440	162,49	6,82	4,33	11,75

Mittel: 0,0006840 | 0,0011746

Tabelle 10 b.

0,612 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 213,41 ccm. Normalität der
Lösung = 0,952.
Alter des Präparates: 4 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^6$	$K_3 \cdot 10^4$
0	0	—	—	—
10	2,30	10,82	5,10	11,39
30	6,44	10,22	4,85	10,75
60	12,79	10,30	4,97	10,83
90	18,86	10,28	5,04	10,81
120	25,11	10,43	5,22	10,96
150	30,61	10,32	5,24	10,85
180	36,34	10,37	5,34	10,90
360	67,27	10,52	6,08	11,08
600	97,76	10,21	6,58	10,74
1440	164,45	10,29	10,92	10,82

Mittel: 0,0010376 | 0,0010913

sein. Da das Anwachsen von K_2 bei längerer Beobachtungsdauer, sich in sämtlichen 18 Versuchen wiederholt, so ist es ziemlich unwahrscheinlich, daß hier Versuchsfehler vorliegen. Vielmehr ist die Nichtkonstanz von K_2 ein Be-

Tabelle 11a.

0,792 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 276,19 ccm. Normalität der
Lösung = 0,616.
Alter des Präparates: 5 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^5$	$K_3 \cdot 10^3$
0	0	—	—	—
10	2,69	0,973	3,56	1,58
20	5,28	0,964	3,53	1,56
30	7,89	0,965	3,54	1,57
60	15,48	0,961	3,58	1,56
90	22,93	0,965	3,62	1,57
120	30,18	0,964	3,69	1,56
180	44,25	0,970	3,83	1,57
360	81,27	0,968	4,19	1,57
540	112,79	0,972	4,61	1,58
1440	208,04	0,971	7,30	1,57

Mittel: 0,000 9673 | 0,001 569

Tabelle 11b.

0,518 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 180,63 ccm. Normalität der
Lösung = 0,806.
Alter des Präparates: 5 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^5$	$K_3 \cdot 10^3$
0	0	—	—	—
10	2,31	1,29	7,18	1,60
20	4,71	1,32	7,38	1,64
30	7,01	1,32	7,46	1,64
60	14,05	1,35	7,81	1,68
90	20,09	1,31	7,72	1,63
120	26,09	1,30	7,84	1,61
180	38,71	1,34	8,38	1,66
360	70,33	1,37	9,81	1,70
540	93,97	1,36	11,21	1,68
1440	154,40	1,34	22,81	1,66

Mittel: 0,001 330 | 0,001 650

Tabelle 12a.

0,978 g Ammoniumnitrit in 20 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 341,05 ccm. Normalität der
Lösung = 0,761.
Alter des Präparates: 8 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^5$	$K_3 \cdot 10^3$
0	0	—	—	—
5	3,07	1,80	5,33	2,36
10	6,49	1,92	5,68	2,52
15	9,63	1,91	5,68	2,51
30	18,79	1,88	5,67	2,47
45	27,95	1,90	5,83	2,50
60	35,66	1,84	5,70	2,42
90	53,35	1,89	6,04	2,48
120	68,89	1,88	6,17	2,47
180	98,35	1,89	6,59	2,48
360	169,58	1,91	8,05	2,51

Mittel: 0,001 882 | 0,002 472

Tabelle 12b.

0,285 g Ammoniumnitrit in 10 ccm Wasser.
Latenter Stickstoff = 99,38 ccm. Normalität der
Lösung = 0,443.
Alter des Präparates: 8 Wochen.

Zeit in Min.	N_2 korrig.	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^5$	$K_3 \cdot 10^3$
0	0	—	—	—
5	0,50	1,02	1,02	2,30
10	0,97	0,98	0,99	2,21
15	1,47	0,99	1,01	2,23
30	3,00	1,02	1,05	2,30
45	4,41	1,01	1,04	2,28
60	6,18	1,07	1,12	2,42
90	8,96	1,05	1,10	2,37
120	11,76	1,05	1,13	2,37
180	16,67	1,02	1,12	2,30
360	31,53	1,06	1,30	2,39

Mittel: 0,001 027 | 0,002 317

weis dafür, daß die Ammoniumnitritzersetzung keine bimolekulare Reaktion ist.

Was die beiden anderen Konstanten anbetrifft, so zeigt sowohl K_1 wie K_3 eine recht befriedigende Konstanz innerhalb jeder Versuchsreihe. Ein Gang, wie bei K_2 , ist nirgends zu bemerken. Indessen fällt es auf, daß die Werte von K_1 stark von der Konzentration der Lösungen abhängen, wie die entsprechenden Parallelversuche a und b jedesmal beweisen. Einen solchen Einfluß der Konzentration läßt nun aber die einfache monomolekulare Reaktionsgleichung nicht voraussehen, so daß also der Zerfall des Ammoniumnitrits keine einfache monomolekulare Reaktion ist. Vergleicht man hingegen die K_3 -Werte der Parallelversuche a und b, so erhält man genügende Uebereinstimmung. Da sich soeben aus der Nichtkonstanz von K_2 ergeben hatte, daß die Zersetzung des Ammoniumnitrits keine bimolekulare Reaktion ist, so kann sie auch kein kryptobimolekularer Vorgang sein. Daß die Zersetzung des Ammoniumnitrits keine kryptobimolekulare Reaktion ist, läßt sich auch an den Versuchen von W. Biltz und W. Gahl zeigen. Wie H. Pick¹⁾ auf Grund einer Privatmitteilung von W. Biltz zeigt, muß $K_2 = 2 K_3$ sein, wenn der umgesetzte Teil x des Nitrits gegenüber der Gesamtmenge A klein ist. Mit Berücksichtigung der Umwandlung des natürlichen Logarithmus in den Briggschen ergibt sich aber, daß bei den Gahlschen Versuchen K_2 und K_3 fast zusammenfallen, was nach dem jetzt vorliegenden Tatbestand nur als Zufall aufzufassen ist. Die Gleichung für K_3 läßt jedoch noch eine andere Deutung zu. Sie entspricht ja auch einer monomolekularen Reaktion, welche katalytisch beschleunigt wird, und zwar durch einen Stoff,

1) Abeggs Handbuch der anorgan. Chemie III, 3, 302.

welcher der Anfangskonzentration A des Ammoniumnitrits proportional ist. Es muß also, wie oben, sein:

$$K_3 = K_1 : A.$$

Während nun die K_3 -Werte der beiden Parallelversuche meistens genügend übereinstimmen, ändern sie sich bedeutend mit dem Alter des verwendeten Ammoniumnitritpräparates, und zwar wächst K_3 mit dem Alter. Während demnach bei frisch dargestelltem Ammoniumnitrit der katalytisch wirkende Stoff nur in Spuren, vielleicht auch gar nicht vorhanden ist, nimmt seine Menge im Salze mit der Zeit allmählich zu.

In folgender Tabelle ist das Alter des verwendeten Präparates und das Mittel der zugehörigen K_3 -Werte angegeben.

Tabelle 13.

Versuch	Alter	$K_3 \cdot 10^6$	$\frac{K_3 \cdot 10^6}{\text{Alter}}$
4	Frisch dargestellt	8	—
5	24 Stunden	98	98
6	72 „	107	36
7	1 Woche	546	78
8	2 Wochen	713	51
9	3 „	924	44
10	4 „	1133	41
11	5 „	1609	46
12	8 „	2395	43

Aus der letzten Spalte geht hervor, daß die Konzentration des katalysierenden Stoffes ungefähr proportional mit dem Alter des Präparates wächst, denn die Quotienten aus K_3 und Alter zeigen dieselbe Größenordnung.

Es fragt sich nun zum Schluß noch, welches wohl der katalysierende Stoff ist. Wie wir oben angegeben hatten, tritt bei längerem Aufbewahren von Ammoniumnitrit über Aetzkali in steigendem Maße der Geruch nach Stickoxyden und Ammoniak auf. Da die Stickoxyde die Eigenschaft haben, sich von anderen Substanzen oft hartnäckig festhalten zu lassen¹⁾, so darf man wohl mit Recht vermuten, daß ein Teil des festen Ammoniumnitrits mit der Zeit eine geringe Dissoziation in Ammoniak und salpetrige Säure erleidet, daß die freie salpetrige Säure²⁾ in Stickoxyd und andere Produkte zerfällt und diese Zerfallsprodukte vom festen Ammoniumnitrit in stärkerem Maße festgehalten werden als das Ammoniak. Würde das feste Salz einen Ueberschuß von Ammoniak enthalten, so müßte die Zersetzung in wässriger Lösung entgegen den Beobachtungen immer langsamer werden, da NH_3 den Zerfall verlangsamt und verhindert.

Für den Ueberschuß an Stickoxyden spricht auch die gelbe Farbe des gealterten Salzes. Daß Nitrite geneigt sind, zu zerfallen, hat auch H. Pick¹⁾ am Silbernitrit gezeigt. Während die Zerfallsprodukte der salpetrigen Säure auf das feste Salz nur wenig einzuwirken scheinen und ihre Wirkung durch Anwesenheit einer sehr kleinen Menge Ammoniumkarbonat aufgehoben werden kann, bilden sich in wässriger Lösung eine oder mehrere Säuren daraus, vielleicht Salpetersäure und salpetrige Säure, die dann den Zerfall des Ammoniumnitrits bewirken. Diese Vermutungen werden noch durch folgende qualitativen Versuche gestützt. Zu einer ungefähr 0,5 n. Lösung eines 5 Wochen alten Ammoniumnitritpräparates wurden mehrere Tropfen einer äußerst schwach alkalischen Bredigschen Platinlösung von sehr dunkler Farbe gegeben. Obwohl ein Teil der katalysierenden Säure durch die Alkalispuren neutralisiert wurde, fand beim Erwärmen auf 60° eine ziemlich energische Stickstoffentwicklung statt. Bei Zusatz von mehr Platinlösung, wenn die Nitritlösung also alkalisch wurde, verminderte sich die Zerfallsgeschwindigkeit. Es geht hieraus hervor, daß kolloidales Platin die Zersetzung des Ammoniumnitrits beschleunigt, daß andererseits aber das vorhandene Alkali die katalytisch beschleunigend wirkenden Säuren neutralisiert und beseitigt und schließlich sogar verlangsamt wirkt.

In den Versuchen 4a und 4b ist die Zersetzungsgeschwindigkeit eine äußerst minimale, und es liegt der Schluß nahe, daß der Zerfall in einer genau neutralen Ammoniumnitritlösung unendlich lange Zeit erfordert, daß eine solche Lösung beständig ist. Andererseits darf man dann wohl annehmen, daß die Stickstoffentwicklung nicht von selbst eintritt, sondern Gegenwart von Säuren erfordert, die zum Teil durch freiwillige Zersetzung des festen Nitrits entstanden sein können, zum Teil aber als Verunreinigungen, wie CO_2 , anwesend sein können.

Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende:

1. Festes Ammoniumnitrit läßt sich nicht unverändert aufbewahren, sondern zersetzt sich allmählich unter Bildung von Ammoniak und Stickoxyden, die vom festen Salze festgehalten werden.

2. Die absorbierte Menge der Stickoxyde wächst mit der Zeit und bewirkt, daß die wässrigen Lösungen des Ammoniumnitrits sich mit der Zeit immer rascher in Stickstoff und Wasser zersetzen. Der Zerfall des festen Salzes kann allmählich explosionsartig werden.

3. Die kinetische Untersuchung des Verlaufes der Ammoniumnitritzersetzung in Wasser ergab, daß der Zerfall weder bimolekular, noch krypto-

1) Julius Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 284 (1905).

2) Saposchnikoff, Chem. Centralbl. 1900, II, 708; 1901, II, 1330.

1) H. Pick, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 1 (1906).

bimolekular ist, sondern monomolekular, wobei die absorbierten Stickoxyde unter Bildung von Säuren katalytisch beschleunigend wirken.

4. Absolut neutrales Ammoniumnitrit ist in wässriger Lösung wahrscheinlich beständig.

5. Kolloidale Platinlösung scheint auf den Zerfall beschleunigend zu wirken, die anwesenden geringen Mengen von Alkali verlangsamen häufig die Reaktion.

(Eingegangen: 10. Januar.)

ÜBER DIE REDUZIERENDE UND OXYDIERENDE KRAFT VON EISENSALZEN.

Von *Erich Müller*.

(Mit Versuchen von *Friedrich Kapeller*.)

I. Einleitung.

Durch die Möglichkeit des Ueberganges in Wasser gelöster Eisensalze aus dem zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand und umgekehrt ist bekanntlich auch die gegeben, Ferrosalze als Reduktionsmittel, Ferrisalze als Oxydationsmittel zu benutzen.

Von vornherein könnte man nun denken, daß eine Lösung von gegebenem Gehalt an Ferroeisen stets dieselbe reduzierende, eine solche an Ferrieisen stets dieselbe oxydierende Wirkung ausübt.

Dies ist aber bei näherem Zusehen keineswegs der Fall. Am bekanntesten ist es wohl, daß eine Lösung eines Ferrosalzes, die schwach sauer ist, gegen Luftsauerstoff ziemlich indifferent ist, sofort aber von diesem kräftig oxydiert wird, wenn man sie alkalisch macht, so daß Ferrohydroxyd ausfällt, obgleich doch dabei die in Lösung befindliche Menge des Ferroeisens auf ein Minimum reduziert wird. Bekannt ist ferner, daß Lösungen der Eisencyanalkalisalze andere Eigenschaften besitzen als an Eisen äquivalente Lösungen einfacher Eisensalze.

Interessant in dieser Hinsicht ist auch die von Herrmann¹⁾ mitgeteilte Beobachtung, daß in ammoniakalischer Lösung zweiwertiges Kupfer durch zweiwertiges Eisen zu einwertigem Kupfer reduziert wird, während in saurer umgekehrt Ferrisulfat Kuprosalz oxydiert.

Hierher gehören auch zwei Beobachtungen, die noch nicht bekannt zu sein scheinen und etwas näher verfolgt wurden.

Mischt man Kuprisulfat- und Ferrosulfatlösungen miteinander, so kann man auch bei längerem Zuwarten keine Veränderung, insonderheit keine Reduktion der Kuprerverbindung beobachten, weder in neutraler noch in saurer Lösung. Andererseits werden metallisches Kupfer und, wie schon erwähnt, Kuproverbindungen durch Ferrisalz oxydiert.

Löst man indessen in der gemischten Lösung des Kupri- und Ferrosalzes Fluorkalium, so entsteht Kuprohydroxyd, wenn die Lösung neutral, metallisches Kupfer, wenn sie schwach sauer

ist. Obgleich der Gehalt der Lösung an Ferroeisen durch das Fluorkalium unter Bildung eines schwerlöslichen Salzes vermindert wird (siehe S. 78), ist doch seine reduzierende Kraft sehr bedeutend erhöht worden.

Ferrisalzlösungen sind ferner bekanntlich befähigt, aus Jodkalium Jod abzuscheiden, eine Reaktion, die bei einem Ueberschuß von Jodkalium zur quantitativen jodometrischen Bestimmung des Ferrieisens ausgebeutet werden kann¹⁾.

Wird aber zu der Ferrisalzlösung Fluorkalium zugesetzt, so vermag sie nur einen Teil des Jodids zu oxydieren, und man kann beobachten, daß dann Ferrosalzlösungen Jod zu Jodid reduzieren.

Dieses an einigen Beispielen geschilderte so verschiedenartige Verhalten der Eisensalze läßt sich nun verhältnismäßig einfach verstehen. Wir haben uns nur vor Augen zu halten, daß das Verhalten einer Eisensalzlösung gegen oxydierende oder reduzierende Agentien nicht schlechthin bestimmt ist durch ihre Konzentration, auch nicht durch das Verhältnis von Ferro- zu Ferrisalz in Lösung, sondern lediglich durch das jeweilige Verhältnis von Ferro- zu Ferriion²⁾, das eben durch die wechselnden Bedingungen oft einer außerordentlichen Verschiebung fähig ist, selbst wenn das Verhältnis von Ferro- zu Ferrisalz unverändert bleiben sollte.

II. Die reduzierende Kraft des Ferrohydroxyds.

Das Potential einer Ferro-Ferrisalzlösung ist nach Peters³⁾ durch die Gleichung gegeben:

$$\epsilon_h = -0,743 + 0,058 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} \text{ Volt} \quad (1)$$

Die eckigen Klammern bedeuten Konzentrationen. Mit dem Anwachsen von ϵ_h steigt auch die reduzierende Kraft.

In einer noch so sorgfältig hergestellten, molaren Ferrosulfatlösung sind Ferriionen nicht auszuschließen. Nehmen wir die Ferrosulfat-

1) Die chemische Industrie 30, 152.

1) Mohr, Ann. d. Chemie u. Pharm. 105, 53; siehe Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie 2, 498, 3. Aufl.

2) H. C. Biddle, Amer. Chem. Journ. 26, 377, C. B. 1901, II, 1112.

3) Peters, Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 193 (1898).