

Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II.¹

Das Nitrit-Ion und sein Gleichgewicht mit Nitrat und NO.

Nach der Dissertation² von HANS PICK

bearbeitet von R. ABEGG.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: I. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von AgNO_2 . — II. Gleichgewicht AgNO_2 mit Ag , NO , AgNO_3 . Stabilität der Nitrite. — III. Der Silbernitritkomplex. — IV. Quecksilbernitritkomplex. — Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Für die Anionen haben sich vielfach die Löslichkeitsverhältnisse und die Komplexbildung ihrer Schwermetallsalze als charakteristisch erwiesen. Den geeignetsten Ausgangspunkt für die Untersuchung des Nitrit-Ions bot sein einziges mäßig schwerlösliches Salz, das Silbernitrit.

I. Die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits.

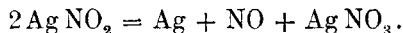
Über die Löslichkeit des Silbernitrits liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor. Die erste genauere Bestimmung wurde von NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI³ gemacht. Sie bestimmten die Löslichkeit bei 15°. Merkwürdigerweise erhielten sie, wenn sie zuerst bei 50° sättigten und dann die Temperatur auf 15° erniedrigten, einen kleineren Sättigungswert, obwohl die Löslichkeit mit der Temperatur beträchtlich steigt. Wir stellten daher neue Löslichkeitsversuche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 33° an und konnten konstatieren, daß das Verhalten des Silbernitrits ein völlig normales ist, d. h. daß sich die Werte für die Sättigungskonzentrationen bei Annäherung von höherer und tieferer Temperatur in gleicher Weise bis auf die Versuchsfehler reproduzieren lassen. Allerdings ist die Bestimmung der Löslichkeit, wie

¹ Siehe *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 293. Das Oxalat-Ion.

² Breslau 1906.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 145.

sich zeigte, nach oben hin begrenzt, denn bereits bei 40° zersetzt sich das Silbernitrit (vgl. Teil II) in erheblichem Maße unter Abscheidung von metallischem Silber gemäß der Gleichung



Beim Öffnen einer Flasche mit Silbernitritlösung, die auf 50° erhitzt worden war, entstand braunes NO₂, während die geschlossene Flasche kein gefärbtes Gas zeigte. Titrierte man eine solche Lösung, so fand man einen weit größeren Gehalt an Silber als an Nitrit.

Der Silbergehalt wurde durch Titration mit Rhodankalium und Ferrisulfat als Indikator, die Nitritbestimmung durch Titration mit Permanganat ausgeführt. Waren Lösungen mit hohem Nitritgehalt zu bestimmen, so mußte das Ansäuern der Lösung für die Oxydation durch Permanganat sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sonst N₂O₃ entwich. Es empfahl sich daher, erst eine ungefähre Bestimmung auszuführen, und dann bei einer weiteren Bestimmung zunächst die nahezu ausreichende Menge Permanganat zuzusetzen, darauf vorsichtig anzusäuern und erst dann die Titration zu Ende zu führen.

NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI geben ihre Bestimmungsmethode nicht an. Sollten sie jedoch den Gehalt an Silbernitrit nur durch Permanganattitration bestimmt haben, so wäre eine Erklärung für ihre merkwürdige Beobachtung leicht zu geben. Sie erhitzten ihre Lösungen vorübergehend auf 50°. Dabei bildete sich durch Zersetzung (die sie übrigens nicht bemerkt haben) Silbernitrat. Dieses muß als gleichioniger Zusatz eine Löslichkeitserniedrigung des Silbernitrits hervorrufen (s. u.). Erniedrigten sie also die Temperatur wieder auf 15°, so mußte zur Aufrechterhaltung des Löslichkeitsproduktes

$$[\text{Ag}'] \cdot [\text{NO}_2'] = L$$

die Konzentration der NO₂'-Ionen kleiner sein als für reine Silbernitritlösungen, in denen $[\text{Ag}'] = [\text{NO}_2']$.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Resultate dreier voneinander unabhängiger Löslichkeitsversuche bei 25°.

Da die Nitritlösungen sehr verdünnt waren und die Permanganattitration in diesem Falle zu keinem scharfen Umschlag führt, weil die Oxydation der letzten Spuren Nitrit durch verdünntes Permanganat nur sehr träge verläuft, wurde stets mit einigen Tropfen Permanganat über- und mit Oxalat zurücktitriert, wodurch sich gut übereinstimmende Resultate erzielen ließen. Wie man sieht, besteht

Tabelle 1.

Nr.	Silbergehalt Mol/l	Nitritgehalt Mol/l	Differenz
1	0.0267	0.0257	0.0010
2	0.0266	0.0257	0.0009
3	0.0266	0.0259	0.0007

aber stets eine kleine Differenz zwischen dem Nitrit- und Silbergehalt, die wir anfänglich für eine analytische Ungenauigkeit hielten. Da jedoch mit verschiedenen Titrationslösungen immer wieder eine Abweichung im gleichen Sinne gefunden wurde, müssen wir annehmen, daß auch bereits bei 25° die oben erwähnte Zersetzung des Silbernitrits, allerdings nur sehr langsam und in geringem Umfange, vor sich geht. In den Versuchen der Tabelle 1 liegen also eigentlich nicht Löslichkeiten von reinem Silbernitrit, sondern Löslichkeiten des Salzes unter Nitratzusatz vor, dessen Konzentration durch die kleine Differenz gegeben wird. Da später noch Versuche unter Silbernitratzusatz gemacht wurden, kann man die kleine Korrektur für nitratreie Lösung durch Extrapolation anbringen und erhält dann für die Löslichkeit des reinen Silbernitrits bei 25°

$$c = 0.0260 \text{ Mol/l.}^1$$

Für die Bestimmung der Löslichkeit bei anderen Temperaturen wurde von dieser Korrektur abgesehen, da sie, bereits bei 25° ihrem Betrage nach unwesentlich, für niedrigere Temperaturen noch geringer werden dürfte. Nur der Wert bei 33° ist von geringerer Zuverlässigkeit. Alle Gleichgewichte stellten sich nach etwa eintägigem Schütteln im Thermostaten gut ein.

Tabelle 2.

Temperatur	AgNO ₂ Löslichkeit Mol/l	Temperatur	AgNO ₂ Löslichkeit Mol/l
0°	0.0113	18°	0.0216
8°	0.0159	25°	0.0260
14°	0.0189	33°	0.0370
16°	0.0203		

¹ LEY und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1263, fanden neuerdings in guter Übereinstimmung mit unseren Wert 0.0263 Mol/l.

Da Silbernitrit ein ziemlich schwer lösliches Salz ist, lag die Vermutung nahe, daß es in Sättigungskonzentration vollständig in seine Ionen dissoziiert sei. Wenn dies der Fall ist, dann ist sein Löslichkeitsprodukt

$$L = [\text{Ag}^+]\cdot[\text{NO}_2^-]$$

gleich dem Quadrat seiner Löslichkeit. Das Produkt $[\text{Ag}^+]\cdot[\text{NO}_2^-]$ muß aber auch konstant bleiben beim Zusatz weiterer Ag^+ -Ionen, die man z. B. in Gestalt von Silbernitrat in die Lösung bringt. Dann müßte die Löslichkeit des Silbernitrits gemäß der NERNSTschen Theorie der Löslichkeitserniedrigung proportional dem Zusatz von dissoziiertem Silbernitrat sinken. Dies ist jedoch nicht der Fall.¹ Während NAUMANN und RÜCKER hieraus den Schluß zogen, daß die Theorie unzulänglich sei, gelang es uns, unter der Annahme unvollständiger Dissoziation des Silbernitrits die Konstanz des Löslichkeitsproduktes zu beweisen.

Es wurde zunächst durch Potentialmessung der Silber-Ionengehalt einer bei 25° mit AgNO_2 gesättigten, also 0.0265 Ag-normalen Lösung ermittelt.

Das Potential der gesättigten Silbernitritlösung gegen eine 0.0224 Ag^+ -Ionen-normale Silbernitratlösung ergab sich zu +0.011 V. Somit ist nach der NERNSTschen Formel

$$0.011 = 0.059 \log \frac{0.0224}{[\text{Ag}^+]_x},$$

woraus für den Silberionengehalt der gesättigten Silbernitritlösung

$$[\text{Ag}^+]_x = 0.0146$$

folgt. Demnach ist von 0.0265 Mol gelösten Silbers nur 0.0146 Mol als Ag^+ -Ion, daher 0.0119 Mol. undissoziiertes AgNO_2 vorhanden und der Dissoziationsgrad dieser Lösung beträgt $\alpha = 0.55$ d. h. die gesättigte Nitritlösung ist nur wenig mehr als zur Hälfte dissoziiert.² Auf dieses Resultat deuten auch Leitfähigkeitsmessungen von ROSZKOWSKI und NIEMENTOWSKI hin. Wie wir später (Teil III) sehen werden, müssen jedoch auch diese Zahlen wegen Komplexbildung noch eine kleine Korrektur erleiden.

¹ Vgl. NAUMANN und RÜCKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2292 und AEGG und PICK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2571.

² LEX und SCHÄFER berechnen aus Leitfähigkeitsmessungen $\alpha = 0.59$.

Zur Bestätigung des gefundenen Dissoziationswertes wurden nunmehr Löslichkeitsuntersuchungen bei Nitratzusatz gemacht. Durch Titration wurde der Silber- und Nitritgehalt ermittelt. Die Differenz gab das Silbernitrat. Die Dissoziation des letzteren wurde aus Leitfähigkeiten berechnet, wie sie KOHLRAUSCH und HOLBORN¹ nach Messungen von LÖB und NERNST angeben. Die Dissoziation des Silbernitrats wurde als unbeeinflusst durch das Silbernitrit angesehen, da der starke Elektrolyt AgNO_3 wohl kaum durch geringe Mengen des schwächeren Silbernitrits beeinflusst wird². Die Menge dissoziierten Silbernitrits wurde erhalten, indem man vom Gesamtnitrit die oben berechnete Menge undissoziierten Nitrits abzog, die in jeder gesättigten Lösung zugegen sein muß und im Sinne der NERNSTschen Theorie durch Zusätze nicht variiert wird. Die in dieser Weise berechneten Werte von L zeigen gute Konstanz, wie Tabelle 3 lehrt, dagegen zeigen die Werte der Spalte 4, welche das Produkt aus Gesamtsilber und Gesamtnitrit darstellen, naturgemäÙ keine Konstanz.

Tabelle 3.

Nr.	1. Silberkonz. durch Titration bestimmt	2. Nitritkonz. durch Titration bestimmt	3. AgNO_3 als Differenz	4. Silber \times Nitrit	5. $L_{250} =$ [Ag][NO ₂ ']
1	0.0260	0.0260	0.0000	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
2	0.0363	0.0209	0.0154	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
3	0.0510	0.0174	0.0336	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
4	0.0735	0.0156	0.0579	$11.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Somit verbindet sich das Resultat der Potentialmessung mit der rein chemischen Untersuchung zu einem befriedigenden Ergebnis.

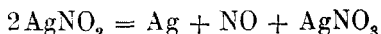
II. Das Gleichgewicht des Silbernitrits mit Silbernitrat, Stickoxyd und Silber.

Wie bereits im vorigen Teil gelegentlich der Löslichkeitsversuche mit Silbernitrit erwähnt wurde, zersetzt sich die Lösung dieses Salzes bei Temperaturen von etwa 40° an merklich unter Abgabe von Stickoxyd und Ausscheidung von metallischem Silber. Da über

¹ KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte (1898), Seite 162.

² Vergl. z. B. ABEGG, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, S. 46. Stuttgart 1903.

diese Zersetzung, wie überhaupt über die aller Nitrite, in der Literatur nur unbestimmte, zum Teil einander widersprechende Angaben vorlagen, untersuchten wir den Vorgang näher. Bei Abschluß der Luft war das entstehende Gas farblos, erst bei Berührung mit dem Luftsauerstoff entstand braunes NO_2 . Das abgeschiedene Silber war ein fast rein weißes, feines Pulver. Ferner reicherten sich die Lösungen an Silberion an, während Nitrit verschwand. Es war daher anzunehmen, daß Nitrat entstand, und die Reaktion nach der Gleichung



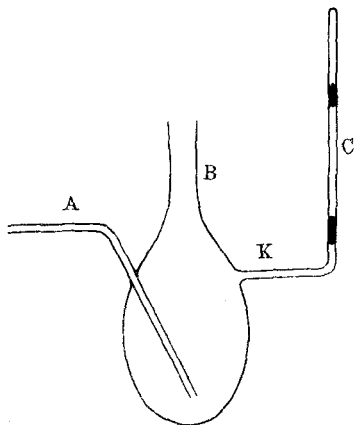
verlief. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde folgendermaßen verfahren: 3.0176 g Silbernitrit wurden in ein 100 ccm-Meßkölbchen gebracht, mit etwas Wasser versetzt und offen auf dem Wasserbade erhitzt. Es entwickelte sich Stickoxyd, und Silber schied sich ab. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich alles Nitrit zersetzt. Darauf wurde mit Wasser auf das Volumen 100 ccm aufgefüllt, 10.02 ccm in eine gewogene Platinschale abpipettiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 0.2626 g. Er wurde wieder gelöst, mit Cyankali versetzt und das Silber auf der Platinschale elektrolytisch abgeschieden. Das Gewicht des abgeschiedenen Silbers betrug 0.1659 g, somit 63.1 % des Lösungsrückstandes, während Silbernitrat 63.5 % Silber theoretisch enthält. Somit war der Übergang in Silbernitrat erwiesen. Ferner ergibt sich, daß die analysierte Lösung 0.1534 n. an Silber war, während sie 0.1960 n. gewesen wäre, wenn sich alles Silbernitrit darin ohne Abscheidung von Silber gelöst hätte. Somit sind 78.3 % Silber von der Gesamtmenge in Lösung geblieben. Wäre die Reaktion glatt nach der obigen Gleichung verlaufen, so hätten es nur 50 % sein dürfen. Somit war zu viel Nitrat entstanden. Durch weitere Versuche liefs sich nachweisen, daß bei Sauerstoffausschluß innerhalb der Versuchsfehler die Hälfte des Silbers metallisch abgeschieden wird.

Es scheint also, daß der Sauerstoff Nitrit direkt äußerst rasch zu Nitrat oxydieren kann. Nun wurde aber sonst bei Silbernitritlösungen oder Nitrit-Nitratgemischen stets beobachtet, daß sie recht beständig waren; eine Lösung, die an Silbernitrit gesättigt und in der festes Salz Bodenkörper war, blieb in ihrem Silbergehalt beim Stehen einige Zeit praktisch konstant. Blieb jedoch eine Lösung, in der sich der obige Zersetzungsvorgang abgespielt hatte und in der AgNO_2 und Silber Bodenkörper waren, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wuchs ihr Silbergehalt rasch. Demnach wirkt das fein

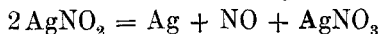
verteilte Silber, das bei jener Reaktion entstand, auf die direkte Oxydation des Silbernitrits zu Nitrat durch Luftsauerstoff katalytisch stark beschleunigend.

Weiter wurde festgestellt, daß die Zersetzung des Silbernitrits zu einem meßbaren Gleichgewichtszustande mit einem bestimmten NO-Druck führt.

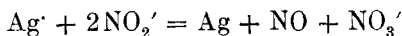
Nach einigen Vorversuchen¹ wurde folgende Versuchsmethode gewählt. Das Reaktionsgemisch wurde in Flaschen aus dickwandigem Glase untergebracht, welche die aus der Figur ersichtliche Gestalt hatten. Seitlich war ein oben geschlossenes Kapillarrohr *K* angeschmolzen, in dem sich zwei Quecksilberfäden befanden, die ein Luftvolumen *C* einschlossen². In die Flasche wurde Silbernitrit gebracht, und zwar in so großer Menge, daß es stets Bodenkörper blieb. Ein zweites Rohr führte bis auf den Boden des Gefäßes. Durch dieses wurde vor dem Beginn des Versuches NO eingeleitet, bis alle Luft ausgetrieben war, dann bei *B* und schließlich bei *A* abgeschmolzen. Alsdann wurde die Flasche in ein Wasserbad gebracht, das durch einen hohlen Mantel mit siedendem Aceton ziemlich genau auf 55° gehalten wurde. Aus der Verkleinerung des Raumes *C* konnte man unter Berücksichtigung des anfänglichen äußeren Barometerdruckes vor dem Zuschmelzen, sowie einiger kleiner Korrekturen den in der Flasche herrschenden Druck ziemlich genau messen. Nach etwa 8—10 Tagen stellte sich ein Gleichgewichtszustand ein.



Da die Reaktion nach der Gleichung



oder in Ionenschreibweise



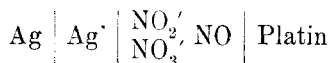
verlief, muß die Konstante des Gleichgewichtes

$$k = \frac{p_{\text{NO}}[\text{NO}_3']}{[\text{Ag}^+][\text{NO}_2']^2}$$

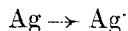
¹ Siehe Dissertation.

² Vergl. TAMMANN und NERNST, *Zeitschr. physik. Chem.* **9** (1892), 6.

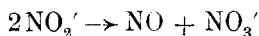
sein, wo unter p_{NO} der Druck des Stickoxyds im Gleichgewicht zu verstehen ist. Silbermetall ist fester Bodenkörper, also von invariabler Konzentration. Wie man sieht, handelt es sich hier um einen Oxydations-Reduktionsvorgang. Zwei dreiwertige Stickstoffatome werden in ein zwei- und ein fünfwertiges umgewandelt, haben also nach der Reaktion zusammen sieben Wertigkeiten, während sie vorher nur sechs hatten.¹ Diese eine Valenzladung muß das ionisierte Silber hergeben, welches dabei seinerseits in den metallischen Zustand übergeht. Wir können uns diese beiden Vorgänge getrennt denken, indem wir uns eine elektromotorische Kette



vorstellen. Ist die Kette geschlossen und geht z. B. der + Strom in der Kette vom Pt zum Ag, so treten positive Elektronen am Platin ein und jede oxydiert $2\text{NO}_2'$ zu NO_3' und NO, während in dem anderen Halbelement gleichzeitig Ag^+ -Ion zu Ag entladen wird. Fließt dagegen der Strom umgekehrt, so geht Silber in Lösung, und gleichzeitig wird NO_3' und NO in $2\text{NO}_2'$ übergeführt. Je nach den Konzentrationsverhältnissen wird das eine oder das andere Paar der galvanisch aneinander gekoppelten Vorgänge eintreten und erst dann ein Ende finden, wenn Gleichgewicht, d. h. solche Konzentrationen erreicht sind, daß die Tendenzen



und



einander gleich sind. Für diesen Zustand muß also

$$k = \frac{p_{\text{NO}} [\text{NO}_3']}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2']^2}$$

bestehen.

Da wir in unseren Versuchen Silbernitrit als Bodenkörper haben, so ist hier

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2'] = L,$$

dem Löslichkeitsprodukt bei der betreffenden Temperatur. Somit ist

$$k = \frac{p_{\text{NO}} [\text{NO}_3'] \cdot [\text{Ag}^+]}{L^2}.$$

Der NO-Druck ist somit noch nicht durch die Temperatur allein festgelegt, sondern hängt von der Ag^+ - und NO_3' -Konzentration

¹ Siehe ABEGG und HERZ, Chem. Praktikum, 2. Aufl., S. 41, Göttingen 1904.

ab. Natürlich läßt sich auch phasentheoretisch ableiten, wenn auch nur qualitativ, daß es sich hier nicht um ein „vollständiges“ Gleichgewicht handelt.¹

Wie wir sehen, hat die Berechnung von k die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes L bei 55° zur Voraussetzung. Da wir dieses L jedoch wegen der Zersetzbarkeit von AgNO_2 nicht direkt bestimmen können, so können wir es nur mit leidlicher Genauigkeit extrapolieren (s. w. u.), und wollen daher zunächst die Konstante

$$[\text{Ag}'] \cdot [\text{NO}_3'] \cdot p_{\text{NO}} = k L^2$$

auswerten.

Nachdem sich der NO-Druck in der Flasche konstant eingestellt und (unter Berücksichtigung des Wasserdampfdruckes) bei 55° zu 4.28 Atm. ergeben hatte, wurde der Apparat in ein Temperaturbad von 65° gebracht. In wenigen Tagen stieg der Druck auf 6.29 Atm., um dann konstant zu bleiben. Da der Temperatursteigerung ohne Gleichgewichtsverschiebung nur eine Drucksteigerung im Verhältnis der absoluten Temperaturen, also 338:328, entsprochen hätte, lag also eine erhebliche Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur vor. Darauf wurde der Apparat wieder in das Bad von 55° gebracht. Nach 10 Tagen war der Druck wieder auf den alten Wert 4.28 Atm. gesunken und blieb dort konstant. Das Gleichgewicht war somit reversibel. Gleichzeitig konnte man beobachten, wie sich in der Flasche Silbernitrit im Laufe der Tage in langen Nadeln neu bildete. Nunmehr wurde die Flasche geöffnet, in ein Temperaturbad von 25° gebracht und der Silbergehalt nach einiger Zeit bestimmt. Die Lösung war 0.1903 n. an Silber. Eine merkliche Verschiebung des $55^\circ\text{-NO, NO}_2', \text{NO}_3'$ -Gleichgewichtes war dabei nicht zu fürchten, da die Reaktion nur sehr langsam verläuft. Nur Silbernitrit kristallisiert beim Abkühlen aus, da ja seine Löslichkeit bei 25° viel geringer als bei 55° ist. Da nun eine bei 25° gesättigte Silbernitritlösung 0.0117 Mol/l undissoziiertes Silbernitrit enthält, wurde dieser Betrag vom gefundenen Silbergehalt abgezogen. Der Rest — 0.1786 Mol/l — mußte als Nitrat in Lösung sein, da die Ionenlöslichkeit des Silbernitrits weder bei 25° noch bei 55° gegen-

¹ Wie die letzte Formel zeigt, würde z. B. durch gleichzeitige Sättigung mit AgNO_3 das Gleichgewicht vollständig werden, da die Formel dann als einzige Variable $p_{(\text{NO})}$ als Funktion der Löslichkeitsprodukte von AgNO_2 und AgNO_3 enthielte.

über einem solchen Überschufs an Silbernitrat für die Genauigkeit des Resultates in Betracht kommt.

Diese Menge Silbernitrat ist jedoch nicht vollständig in ihre Ionen dissoziiert. Leitfähigkeitsmessungen, aus denen wir den Dissoziationsgrad für die angegebene Konzentration berechnen können, liegen nur für 18° vor (vgl. KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte). Für 55° dürften die Dissoziationsverhältnisse wohl etwas anders, aber doch nicht sehr verschieden sein, so daß wir uns mit dem so berechneten Werte der Ionenkonzentration — 0.137 — begnügen können. Es ist dann

$$k L^2 = 4.28 \cdot 0.1372^2 = 0.81 \cdot 10^{-1}.$$

In ähnlicher Weise wurde ein zweiter Versuch durchgeführt, nur wurde nicht von einer reinen wässerigen Lösung des Silbernitrits ausgegangen, sondern von vornherein 0.25 n. Nitrat in Gestalt von Kaliumnitrat zugesetzt. Der im Gleichgewicht bei 55° beobachtete NO-Druck betrug hier 3.64 Atm., die gefundene AgNO_3 -Konzentration 0.124 n. Der gemeinschaftliche Dissoziationsgrad der beiden starken Elektrolyte AgNO_3 und KNO_3 beträgt für die gemeinsame Lösung von den angegebenen Konzentrationen ca. 72.5% und es wird

$$k L^2 = 3.64 \cdot 0.725^2 \cdot 0.124 \cdot (0.124 + 0.250) = 0.89 \cdot 10^{-1}.$$

Die Übereinstimmung ist somit sehr befriedigend.

Um nun k selbst zu finden, müssen wir L_{55° berechnen. Da dies exakt nicht möglich ist, begnügen wir uns damit, einen ungefähren Wert in Anschlag zu bringen. Als Hilfsmittel hierfür bietet sich die unter Annahme konstanter Wärmetönung integrierte VAN 'T HOFFsche Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\log \frac{L_1}{L_2} = 219 q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

wo q in kg-Kalorien gemessen ist. Benutzen wir die Werte $L_0 = 0.6 \cdot 10^{-4}$ ¹ und $L_{25} = 2 \cdot 10^{-4}$, so ergibt sich $L_{55^\circ} = 6.6 \cdot 10^{-4}$.

¹ Diesen Wert ermittelten wir aus folgender Bestimmung der Molekularleitfähigkeit von Silbernitrit bei 0°:

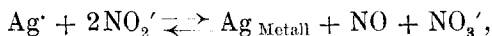
AgNO ₂ -Konzentration	Λ
0.0113 (gesättigt)	44.77
0.00565 ($\frac{1}{2}$ gesätt.)	53.28
0.00283 ($\frac{1}{4}$ gesätt.)	61.17
0.00141 ($\frac{1}{8}$ gesätt.)	63.01

$\Lambda_0 = \text{ca. } 65$

Damit wird

$$k = \frac{0.85 \cdot 10^{-1}}{L_{55^0}} = \frac{0.85 \cdot 10^{-1}}{6.6^2 \cdot 10^{-8}} = 1.9 \cdot 10^5.$$

Danach berechnet sich die freie Energie A der Reaktion bei Konzentrations- resp. Gasdruck (in Atm.)-Einheit der Reaktionsteilnehmer



da

$$A = R T \ln k$$

ist, in kalorischem Maße zu ¹

$$A = 33000 \text{ cal.}$$

und in elektrischem zu

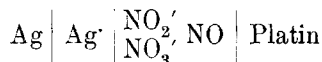
$$\varepsilon \cdot F = 7900 \text{ Voltcoul.},$$

wo F die Ladung eines Grammäquivalentes, ε die Spannung des Vorganges $\text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2' \rightarrow \text{Ag}_{\text{Metall}} + \text{NO} + \text{NO}_3'$.

Danach ist

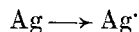
$$\varepsilon = 0.34 \text{ Volt.}$$

Unsere früher betrachtete elektromotorische Kette (vgl. S. 8)

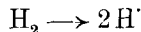


würde also diese Spannung (bei 55°) zeigen, wenn die Ionenkonzentrationen sämtlich 1 n. wären, und die Nitrit-Nitratlösung mit NO von 1 Atm. gesättigt ist.

Der Vorgang



verläuft, wie bekannt, bei Zimmertemperatur mit einer Kraft von — 0.77 Volt, wenn wir



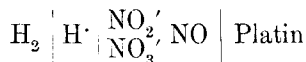
zum Nullpunkt setzen; die Abhängigkeit jener Größe von der Temperatur ist nicht bekannt; doch dürfte ihr Wert für 55° nicht

¹ Bzgl. der numerischen Werte der thermodynamischen Konstanten, vergl. *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 1.

allzusehr von dem genannten abweichen. Unter Benutzung desselben ergibt sich für 55°

$$\epsilon_h(2\text{NO}_2' \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_3') = -0.43 - RT \ln \frac{p_{\text{NO}} \cdot [\text{NO}_3']}{[\text{NO}_2']^2}$$

d. h. die Kette



liefert bei Einheit der Konzentrationen eine Spannung von 0.43 Volt, und zwar ist Wasserstoff negativer Pol, Wasserstoff tritt in den Ionenzustand; danach ist Wasserstoff noch immer ein um 0.43 Volt, also wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als Nitrit, doch kann diese gegenseitige Stellung ganz verschoben werden durch die geringen Partialdrucke, die NO im allgemeinen besitzen wird, und die dem logarithmischen Zusatzgliede sehr grofse positive Werte erteilen können.

Die Stabilität der Nitrite.¹

Das eben bestimmte Oxydationspotential

$$\epsilon_h = -0.43 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{NO}_2')^2}{p_{\text{NO}} \cdot (\text{NO}_3')}$$

ist für die Existenz der verschiedenen Nitrite von ausschlaggebender Bedeutung; denn der Übergang in $\text{NO}_3' + \text{NO}$ geht um so stärker vor sich, je leichter reduzierbar das mit NO_2' kombinierte Kation ist.

So erklärt sich die Tatsache, dafs nur die Nitrite der Alkalien und der stärksten Erdalkalien relativ beständig sind. Dagegen können die Nitrite der schwachen Kationen nicht oder nur dann bestehen, wenn durch starke Komplexbildung, wie z. B. bei Pt^{II} oder Co^{III} , diese Metalle erheblich unedler werden.

In wässerigen Lösungen ist ausserdem die Entladbarkeit des H^+ -Ions zu berücksichtigen, da der Wert von ϵ_h gewöhnlich positiv sein wird, wenn nämlich durch Diffusion und Oxydation von NO an der Luft nur äufserst kleine Werte von p_{NO} aufkommen können. Die Entladung von H^+ bewirkt aber weiter ein Anwachsen von OH' ge-

¹ S. Diss. I. Teil, woselbst die einschlägigen Einzeltatsachen und die zugehörige Literatur angeführt ist.

mäfs dem Wassergleichgewicht, und so scheiden sich entweder basische Salze resp. Hydroxyde (Zn, Cd, Cu usw.) ab, oder die Lösungen werden allmählich basisch, wie es bei den Alkalien tatsächlich beobachtet worden ist. Frische Lösungen der Alkalinitrite reagieren neutral, wie es der ziemlich grofsen Stärke¹ von HNO_2 entspricht.

Wie sich aus dem H_2/H^+ und unserem obigen Potential leicht ableiten läfst, mufs in allen wässerigen Lösungen (bei 55°) das Gleichgewicht

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2']^2}{\sqrt{p_{\text{H}_2}} \cdot [\text{NO}_3'] \cdot p_{\text{NO}}} = \text{ca. } 10^7$$

bestehen. Jeder der Stoffe NO , NO_3' , H_2 oder OH' erhöht durch seine Konzentration die Beständigkeit von Nitrit. Dies spielt eine wesentliche Rolle beim Ferronitrit, wo die spezifische Additionsfähigkeit von NO an Fe^{++} den Wert p_{NO} so stark erniedrigt, dafs momentane Zersetzung erfolgt.

Dafs Nitrite der schwachen Metallbasen wie Al, Fe^{III} , aus wässriger Lösung nicht darstellbar sind, beruht auf der starken Hydrolyse ihrer Salze und der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure.

BERZELIUS formuliert die Zersetzung von Nitritlösungen durch die Gleichung



oder in Ionenschreibweise



oder schliesslich, wenn wir den Wertigkeitswechsel des N zum Ausdruck bringen wollen:

$$3\text{N}^{\text{III}} = \text{N}^{\text{V}} + 2\text{N}^{\text{II}}. \quad (1)$$

Unsere für das Silbernitrit gültige Gleichung lautet dagegen:

$$2\text{N}^{\text{III}} = \text{N}^{\text{V}} + \text{N}^{\text{II}} - \oplus \text{ und } \text{Ag}' = \text{Ag} + \oplus. \quad (2)$$

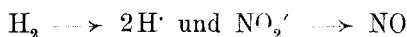
Der Unterschied wäre demnach, wenn wir die BERZELIUSsche Gleichung uns zusammengesetzt denken, aus

¹ Dissoz.-Konst. nach SCHÜMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 527, und nach BLANCHARD, *Ostw. Zeitschr.* **41** (1902), 681 gleich $4 \cdot 10^{-4}$, nach E. BAUER, *Ostw. Zeitschr.* **56** (1906), 215, gleich $6.5 \cdot 10^{-4}$, also ca. 30fach so stark als Essigsäure.



dafs das Reduktionsobjekt, in unserem Fall Silberion, vertreten wird durch ein weiteres Nitritstickstoffatom, welches aus seinem dreiwertigen Zustand in den zweiwertigen des NO übergeht, während wir im Fall der starken Kationen annehmen, dafs Wasserstoffion das Reduktionsobjekt und Wasserstoff das Reduktionsprodukt sei.

Da beide Vorgänge möglich sind, so müssen sie sich auch nebeneinander abspielen, und es ist nur die Frage, in welchem Mafse etwa einer den anderen überwiegt. Die Antwort wird sich ergeben, sobald man die Tendenzen der Reaktionen



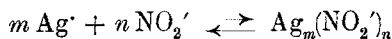
zahlenmäfsig kennt und dies ist für letztere Reaktion bisher nicht der Fall. Diese Kenntnis würde durch ein Gleichgewicht geliefert werden, das man zwischen NO und H_2 mit Nitrit und den Ionen des Wassers, d. h. in wässriger Lösung zu suchen hätte.

Wegen der Langsamkeit, mit der unser Gleichgewicht sich einstellt, ist es übrigens nicht wahrscheinlich, dafs es bei den Zersetzungen wesentlich mitspricht, die sich bei gewöhnlicher Temperatur und in saueren Lösungen abspielen, da sich hier schnell freie salpetrige Säure bildet.

II. Komplexbildung des Silbernitrits.

Während die Löslichkeit des Silbernitrits durch Zusatz von Silberion, wie wir sahen, erniedrigt wurde, findet durch Zusatz von Nitrition eine Erhöhung der Löslichkeit statt. Dies läfst auf eine Komplexbildung schliessen. In der Tat sind mehrere Silbernitritdoppelsalze in festem Zustande bekannt. Die folgenden Untersuchungen sollen den Nachweis eines Komplexsalzes in der Lösung bringen, sowie seinen Typus und seine Stabilität feststellen.

Der Komplex $Ag_m(NO_2)_n$, der sich aus seinen Einzelionen nach dem allgemeinen Schema



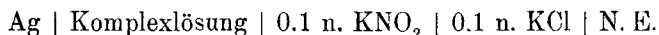
bildet, ist durch die Gleichgewichtskonstante

$$k_1 = \frac{[Ag']^m [NO_2']}{[Ag_m(NO_2)_n]} \quad (1)$$

charakterisiert.

Für die Bestimmung der Werte von m und n diene die von BODLÄNDER¹ angegebene Methode zur Ermittlung von Komplextypen durch Messung von Konzentrationsketten.

Die Messungen wurden gegen die $\frac{1}{10}$ n. Kalomelektrode unter Zwischenschaltung je einer reinen KCl- und KNO₂-Lösung ausgeführt. Die Anordnung war also stets die folgende:



Die so ermittelten Potentialwerte der einzelnen Lösungen wurden im Sinne der Methode miteinander kombiniert. Folgende beiden Tabellen fassen die erhaltenen Resultate zusammen:

Tabelle 4.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2 in Volt	Lösung 2		m (be- rechnet)
	Konz. KNO ₂	Komplex- konz.		Konz. KNO ₂	Komplex- konz.	
1	0.584	0.0500	0.0170	0.584	0.0250	1.04
2	0.584	0.0500	0.0345	0.584	0.0125	1.03
3	9.584	0.0500	0.0520	0.584	0.00625	1.03
4	0.584	0.0500	0.0685	0.584	0.00313	1.04
5	0.292	0.0250	0.0175	0.292	0.0125	1.01
6	0.292	0.0250	0.0350	0.292	0.00725	1.02
7	0.292	0.0250	0.0510	0.292	0.00313	1.05

Tabelle 5.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2 in Volt	Lösung 2		$\frac{n}{m}$ (be- rechnet)
	Konz. NO ₂ '-Ion.	Komplex- konz.		Konz. NO ₂ '-Ion.	Komplex- konz.	
1	0.379	0.0250	0.0295	0.219	0.0250	2.09
2	0.379	0.0125	0.0295	0.219	0.0125	2.09
3	0.379	0.00625	0.0295	0.219	0.00625	2.09
4	0.379	0.00313	0.0300	0.219	0.00313	2.11

Für die in Tab. 5 aufgenommenen Nitritkonzentrationen wurden die Dissoziationswerte für Kaliumnitrit aus Leitfähigkeitsmessungen (s. Diss. Tab. 1) benutzt. Der in der Lösung vorherr-

¹ Festschr. f. DEDEKIND, Braunschweig 1901; s. auch *Z. anorg. Chem.* **39** (1902), 597.

schende, wenn nicht überhaupt allein auftretende Komplex muß danach vom Typus $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$ sein. Er entspricht also dem in fester Form bekannten Doppelsalz $2\text{KNO}_2 \cdot 2\text{AgNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kennt man das Potential einer Lösung von bekanntem Silberionengehalt gegen die $1/10$ n.-Elektrode, so kann man nach der NERNST-schen Formel die Konzentration des Silberions in den Komplexlösungen berechnen und demnach auch die Konstante des Komplexzerfalls

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}'] [\text{NO}_2']^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}$$

finden. Nun ist die EMK einer 0.083 ionennormalen Silbernitratlösung gegen die $1/10$ n.-Elektrode 0.398 Volt¹ und zwar ist Silber Niederschlagselektrode, also positiv. Danach ergeben sich folgende Werte für die Komplexkonstante:

Tabelle 6.

Nr.	Konz. NO_2' - Ion	Konz. $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$	EMK gegen 0.1 N.-E.	Konz. Ag' -Ion (berechnet)	$k_1 =$ $\frac{[\text{Ag}'] [\text{NO}_2']^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}$
1	0.379	0.0500	0.2655	$4.71 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
2	0.379	0.0250	0.2485	$2.43 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$
3	0.379	0.0125	0.2310	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$
4	0.379	0.00625	0.2135	$6.20 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-3}$
5	0.379	0.00313	0.1970	$3.25 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
6	0.219	0.0250	0.2780	$7.68 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$
7	0.219	0.0125	0.2615	$4.03 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$
8	0.219	0.00625	0.2430	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
9	0.219	0.00313	0.2270	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$

Mittel $1.47 \cdot 10^{-3}$

Die für k_1 gefundenen Werte steigen ein wenig mit fallender Konzentration des Kaliumnitrits wie des Silbernitrits. Doch ist es schwer, aus dem geringen Gang einen bestimmten Schluß zu ziehen. Die mangelhafte Kenntnis des Dissoziationsgrades für Kaliumnitrit, wie sie Leitfähigkeitsbestimmungen mit sich bringen können, kann bereits für die Inkonzanz verantwortlich sein. Andererseits ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß in geringerem Maße noch andere Komplexe auftreten.

¹ Siehe ABECK und SCHÄFER, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 307.

Zwei weitere Vernachlässigungen sind 1. daß merkliche Konzentrationen von AgNO_2 neben dem Komplexe bestehen und 2. daß die Ionenkonzentration $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']$ geringer als seine hier eingesetzte Gesamtkonzentration ist. Demnach muß der wahre Wert von $k_1 \geq 1.47 \cdot 10^{-3}$ sein.

Die Gleichgewichtskonstante des Silbernitritkomplexes mit seinem Neutralteil AgNO_2 und NO_2' -Einzelnionen

$$k_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{AgNO}_2][\text{NO}_2']}$$

können wir aus der Löslichkeitserhöhung¹ bestimmen, die Silbernitrit in Nitritlösungen gegenüber reinem Wasser erfährt.

In jeder mit Silbernitrit gesättigten Lösung ist die aktive Masse des undissoziierten Silbernitrits, $[\text{AgNO}_2]$, konstant ($= b$). Demnach ist in silbernitritgesättigten Nitritlösungen auch konstant

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{NO}_2']} = k_2 b = k_2'.$$

Bestimmt man den Silbergehalt B solcher Lösungen, so muß man ihn stets um b verkleinern, um die Menge c des als Komplex vorhandenen Silbers zu finden, wobei man die Annahme macht, daß keine diesem Betrage gegenüber wesentlichen Mengen freier Silberionen vorhanden sind.

Es ist also

$$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] = B - b.$$

Die Gesamtnitritkonzentration A im Löslichkeitsgleichgewicht wurde durch Titration gefunden; sie setzt sich zusammen aus

$$[\text{AgNO}_2] + 2[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] + [\text{NO}_2'],$$

wenn man von der unvollständigen Ionisation der Salze absieht, oder

$$A = b + 2(B - b) + [\text{NO}_2'],$$

woraus folgt:

$$[\text{NO}_2'] = A - 2B + b.$$

Somit wird

$$k_2' = \frac{B - b}{A - 2B + b}.$$

¹ Vergl. SHERRILL, *Zeitschr. physik. Chem.* **43** (1903). 705.

Wir setzen das Komplexsalz und KNO_2 als binäre Elektrolyte hinsichtlich ihrer Ionisation als gleich und erhalten damit die Konstante k_2' in folgender Tabelle:

Tabelle 7.

Nr.	Titrationsbestimmungen		$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] =$	$[\text{NO}_2'] =$	$k_2' =$
	Nitrit A	Silber B	$B - b$	$A - 2B + b$	$\frac{B - b}{A - 2B + b}$
1	0.9921	0.0625	0.0506	0.8790	0.058
2	0.8609	0.0554	0.0435	0.7620	0.057
3	0.6810	0.0495	0.0376	0.7139	0.053
4	0.5822	0.0379	0.0260	0.5183	0.050
5	0.4876	0.0327	0.0208	0.4341	0.048
6	0.3089	0.0239	0.0120	0.2730	0.044
7	0.2020	0.0202	0.0083	0.1735	0.048
8	0.1134	0.0173	0.0054	0.0907	0.060
9	0 ¹	0.0260	—		Mittel: 0.052

Für b wurde der oben gefundene Wert 0.0119 benutzt. Die Konstanz von k_2' ist ziemlich befriedigend, jedenfalls besser als bei Annahme irgend einer anderen Komplexformel. Die immerhin nicht unerheblichen Schwankungen sind leicht verständlich: Unser Ausdruck für k_2' gilt um so exakter, je stabiler der Komplex ist; der vorliegende besitzt jedoch keine allzu grofse Stabilität. Das Ansteigen der Konstanten bei den kleinsten Nitritkonzentrationen ist sicher dadurch bedingt, dafs hier die Menge der freien Silberionen der Komplexkonzentration gegenüber merklich ins Gewicht fällt.

Die Löslichkeiten von AgNO_2 in KNO_2 führen also zu der gleichen Komplexformel, wie die EMK-Messungen.

Es war

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}'][\text{NO}_2']^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']} \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{NO}_2']}$$

Durch Multiplikation der beiden Gleichungen folgt für gesättigte Silbernitritlösungen:

$$k_1 \cdot k_2' = [\text{Ag}'][\text{NO}_2']$$

Das ist aber nichts anderes als das Löslichkeitsprodukt L des

¹ Es existiert also hier aus gleichen Gründen wie bei $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [s. ABEGG und SPENCER, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 406] ein Maximum der Löslichkeitserniedrigung. LEY und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29** (1906), 1264, wählten so verdünnte Nitritzusätze, dafs sie nur Löslichkeitsdepression fanden, und konnten daher keine Komplexbildung konstatieren.

Silbernitrits, und wir finden auf diesem Wege unter Benutzung der Mittelwerte der für die Konstanten k_1 und k_2' bestimmten Größen:

$$L = k_1 \cdot k_2' = 0.8 \cdot 10^{-4},$$

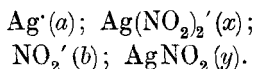
während die direkte Untersuchung

$$L = 2.0 \cdot 10^{-4}$$

ergab. Die Übereinstimmung ist nicht sonderlich, doch in Hinblick auf die komplizierte Ableitung des zweiten Wertes erträglich. Dazu kommt noch, daß für k_1 nur ein Mindestwert (s. S. 17) benutzt wurde, und daß $L = 2.0 \cdot 10^{-4}$ in der Tat ein etwas zu hoher Wert für das Löslichkeitsprodukt ist, wie wir jetzt zeigen wollen.

Wie wir sahen, befinden sich nämlich in jeder Lösung, die Ag' - und NO_2' -Ion enthält, auch komplexe Ionen vom Typus $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$, und zwar in einer Menge, wie sie der Konstanten k_1 entspricht. Als wir aber das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits direkt durch Potentialmessung und Löslichkeitsbeeinflussung ermittelten, legten wir die Annahme zugrunde, daß der gesamte Silbergehalt, der nicht als Ag' -Ion vorhanden war, als undissoziiertes AgNO_2 in Rechnung zu bringen sei. Das Vorhandensein von Komplexionen, also eine Selbstkomplexbildung des Silbernitrits, wurde nicht in Betracht gezogen. Wie wir jetzt wissen, kann dieses Verfahren nicht exakt sein, und seine Berechtigung wird sich nur dadurch erweisen lassen, daß die Selbstkomplexbildung in einer gesättigten Silbernitritlösung sehr klein ist.

In einer gesättigten AgNO_2 -Lösung befinden sich also nach unserer jetzigen Auffassung folgende Ionen- und Molekelarten, deren Konzentrationsbezeichnungen wir in Klammern beifügen:



Der gesamte Silbertiter sei zu c gefunden. Dann sind diese Konzentrationen, wie man leicht sieht, durch folgende Gleichungen verbunden:

$$\begin{array}{l} a + y + x = c \\ b + y + 2x = c, \end{array}$$

woraus

$$b = a - x$$

folgt. Schließlich erfordert das Komplexgleichgewicht

$$\frac{a(a-x)^2}{x} = k_1.$$

Nach dieser Gleichung berechnet sich die Menge der Komplexe in der gesättigten Silbernitritlösung, wenn in ihr a die durch Potentialmessung bekannte Ag^+ -Ionenmenge ist.

Unter Benutzung der früher gegebenen Zahlenwerte von a und k_1 findet man

$$x = 0.0017 \text{ Mol/l.}$$

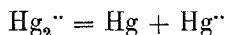
Danach bleibt die Konzentration der komplexen Ionen zwar dem absoluten Betrage nach recht klein und es ist erklärlich, daß unsere Vereinfachungsannahmen zu einem befriedigenden Resultate führten. Immerhin wird der Wert von L , wenn man in dieser Weise rechnet, etwas beeinflusst und ergibt sich nur zu

$$L = 1.6 \cdot 10^{-4}.$$

Diese Korrektur wurde jedoch oben nicht berücksichtigt.

IV. Der Quecksilbernitrit-Komplex.

Setzt man zu einer Merkuronitratlösung Nitrition hinzu, so fällt sofort Quecksilber aus, und in der Lösung ist nur noch Merkuriquecksilber analytisch nachzuweisen.¹ Dieser Vorgang der Selbstoxydationreduktion, für den in neuerer Zeit zahlreiche Analoga gefunden worden sind, verläuft nach der Gleichung:



und macht bei einem Gleichgewichtszustande Halt, wo neben dem metallischen Quecksilber das Konzentrationsverhältnis Merkuro: Merkurs, wie von ABEL² festgestellt,

$$[\text{Hg}_2^{++}] = 120 [\text{Hg}^{++}]$$

beträgt.

Nun zeigt die gewichtsanalytische Untersuchung, daß der obige Vorgang unter dem Einflusse des Nitritions (im Überschuß) praktisch quantitativ verläuft, indem aus einer Merkuronitratlösung durch Nitritzusatz genau die Hälfte des gelösten Quecksilbers abgeschieden wird. Dies wurde folgendermaßen nachgewiesen:

Gleiche Volumina, je 20 ccm, einer Merkuronitratlösung wurden auf 100 ccm aufgefüllt, einmal nur unter Wasserzusatz, das andere

¹ Vergl. auch RAY, *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 365.

² *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 377.

Mal unter Beifügung von Kaliumnitrit. Nachdem sich der Quecksilberniederschlag der zweiten Lösung abgesetzt hatte, wurde in gleichen Teilen beider Lösungen das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Die Fällung des Quecksilbers in Nitritlösungen machte anfangs Schwierigkeiten, da sich stets große Schwefelmengen abschieden. Um dem zu begegnen, wurde das Nitrit vor der Analyse durch Permanganat zu Nitrat oxydiert. Es wurden gefunden in

reine Lösung: $0.0340 = 2 \cdot 0.0170$ g

Nitrit-Lösung: 0.0173 g.

Dieser praktisch vollständige Verlauf der Reaktion



die sich übrigens ohne jede oxydierende oder reduzierende Teilnahme des Nitrits abspielt — der Nitritgehalt blieb unbeeinflusst —, legte die Ansicht nahe, daß das entstandene Merkuriquecksilber nicht als Hg'' -Ion, sondern als undissoziiertes Quecksilbernitrit oder als Bestandteil eines recht stabilen Komplexes vorliege. Der ersteren Annahme standen die Leitfähigkeitsmessungen am Quecksilbernitrit von LEY und KISSEL¹ entgegen, nach denen dieses Salz zwar wenig, aber doch merklich dissoziiert ist. Um den Nachweis eines komplexen Quecksilber-Nitritions in Lösung zu führen, wurde wiederum die BODLÄNDERSche Methode angewendet. Es konnten nur Lösungen mit recht geringem Quecksilbergehalt untersucht werden, da sich konzentriertere Lösungen nach kurzer Zeit unter Trübung zersetzen. Der Quecksilbergehalt der Lösungen war dadurch bekannt, daß sie aus konzentrierteren, gewichtsanalytisch untersuchten, durch Verdünnung hergestellt wurden. Die folgenden beiden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder, welche zur Bestimmung von m und n führten.

Die Messungen boten einige Schwierigkeit, da die Potentiale sich oft im Laufe einiger Tage um 1—3 Millivolt änderten. Trotzdem muß das Resultat als eindeutig bezeichnet werden, indem die Mehrzahl der Messungen für einen Komplex vom Typus $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''$ spricht. Damit im Einklang steht, daß ein festes Doppelsalz $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ bekannt ist. Die Tabellen 8 u. 9 enthalten nicht die direkt bestimmten Potentialwerte, sondern sind aus Messungen gegen die $\frac{1}{10}$ n.-Kalomel-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), 1363.

Tabelle 8.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2	Lösung 2		$\frac{n}{m}$ (be- rechnet)
	Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion		Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion	
1	0.0110	0.1097	0.0530	0.0110	0.280	4.4
2	0.0110	0.1097	0.0444	0.0110	0.252	4.2
3	0.0110	0.1097	0.0341	0.0110	0.212	4.0
4	0.0110	0.1097	0.0204	0.0110	0.166	3.9
5	0.00137	0.140	0.0323	0.00137	0.324	4.1
6	0.000549	0.160	0.0212	0.000549	0.240	4.1
7	0.000549	0.160	0.0108	0.000549	0.195	4.1
8	0.000275	0.156	0.0225	0.000275	0.240	4.1
9	0.000270	0.156	0.0145	0.000275	0.206	4.1

Tabelle 9.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2	Lösung 2		m (be- rechnet)
	Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion		Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion	
1	0.0110	0.229	0.0337	0.00137	0.229	0.8
2	0.0110	0.183	0.0335	0.00137	0.183	0.8
3	0.0110	0.1331	0.0350	0.00137	0.1331	0.8
4	0.000548	0.233	0.0145	0.000275	0.233	0.6
5	0.000548	0.1325	0.0090	0.000275	0.1325	1.0

Elektrode berechnet, und die so erhaltenen Werte sind in die Tabelle 10 aufgenommen. Da die Merkuri-Ionenkonzentration der Kalomelektrode bekannt ist, so läßt sich die Merkuri-Ionenkonzentration der Komplexlösungen gemäß der NERNSTschen Formel direkt ermitteln. In allen Fällen war die Normalelektrode negativ, also Lösungselektrode. Für die Konzentration der Merkuriiionen in der Normalelektrode wurde auf Grund der Messungen von LEY und und HEIMBUCHER¹ der Wert $1.7 \cdot 10^{-18}$ angenommen. Die damit ermittelten Zahlenwerte für die Konstante k , die Beständigkeitskonstante des komplexen Anions, sind relativ gut konstant in Anbetracht dessen, daß ein kleiner Fehler der Nitritkonzentration, wie ihn die ungenügende Kenntnis des Dissoziationsgrades leicht mit sich bringt, für die Konstante in der vierten Potenz wirksam wird.

Dieser Quecksilbernitralkomplex fügt sich mit seiner Beständigkeitskonstante einer Reihe von Merkurikomplexen des gleichen Typus an, die SHERRILL¹ untersucht hat. Die von SHERRILL angegebenen

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 301.

Tabelle 10.

Nr.	Lösung		Konz. NO ₂ '-Ion	Potential gegen 0.1 N.-E.	$k = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}'] \cdot [\text{NO}_2']^4}$
	Komplex- konz.	KNO ₃ - Konz.			
1	0.0110	0.4142	0.280	0.1319	$3.6 \cdot 10^{13}$
2	0.0110	0.3439	0.252	0.1405	$2.8 \cdot 10^{13}$
3	0.0110	0.2752	0.212	0.1508	$2.5 \cdot 10^{13}$
4	0.0110	0.2030	0.166	0.1645	$2.3 \cdot 10^{13}$
5	0.0110	0.1321	0.1097	0.1849	$2.4 \cdot 10^{13}$
6	0.00137	0.477	0.324	0.0947	$4.5 \cdot 10^{13}$
7	0.00137	0.166	0.140	0.1370	$4.8 \cdot 10^{13}$
8	0.000549	0.317	0.240	0.1008	$3.7 \cdot 10^{13}$
9	0.000549	0.244	0.195	0.1112	$3.8 \cdot 10^{13}$
10	0.000275	0.311	0.240	0.0890	$4.7 \cdot 10^{13}$
11	0.000275	0.251	0.206	0.0970	$4.6 \cdot 10^{13}$
12	0.000275	0.190	0.156	0.1115	$4.5 \cdot 10^{13}$
13	0.000549	0.195	0.160	0.1220	$3.6 \cdot 10^{13}$
14	0.0110	0.2995	0.229	0.1475	$2.4 \cdot 10^{13}$
15	0.00137	0.2995	0.229	0.1138	$4.1 \cdot 10^{13}$
16	0.0110	0.2269	0.183	0.1590	$2.4 \cdot 10^{13}$
17	0.00137	0.2269	0.183	0.1255	$4.0 \cdot 10^{13}$
18	0.0110	0.1557	0.1331	0.1755	$2.3 \cdot 10^{13}$
19	0.00137	0.1557	0.1331	0.1405	$4.4 \cdot 10^{13}$
20	0.000548	0.304	0.233	0.1056	$2.9 \cdot 10^{13}$
21	0.000275	0.304	0.233	0.0911	$4.5 \cdot 10^{13}$
22	0.000548	0.155	0.1325	0.1270	$2.8 \cdot 10^{13}$
23	0.000275	0.155	0.1325	0.1180	$2.8 \cdot 10^{13}$

Mittel: $3.5 \cdot 10^{13}$

Werte für die Konstanten bedürfen jedoch einer Korrektur, die wir in der folgenden Tabelle 11 angebracht haben, da seinen Werten eine andere Mercuri-Ionenkonzentration der Kalomelektrode zugrunde liegt, als die neuerdings von LEY und HEIMBUCHER bestimmte.

Tabelle 11.

Hg(CN) ₄ ''	$4.5 \cdot 10^{41}$
HgJ ₄ ''	$3.4 \cdot 10^{30}$
HgBr ₄ ''	$7.7 \cdot 10^{31}$
HgCl ₄ ''	$1.6 \cdot 10^{16}$
Hg(NO ₂) ₄ ''	$3.5 \cdot 10^{13}$

Die Stabilität der Komplexe sinkt vom Cyan über Jod und Brom zum Chlor, dem seinerseits wieder der Nitritkomplex an Beständigkeit unterlegen ist. Letzterer ist etwa 500 mal so wenig stabil als der Chloridkomplex.

¹ RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* **24** (1897), 39. — SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 705. — WEYL, Breslauer Arbeit, Diss. Karlsruhe 1905.

Diese Stellung des Nitritkomplexes zum Chloridkomplex gestattete eine weitere, unabhängige Bestimmung der Konstante k des ersteren. Bekanntlich ist Quecksilberchlorür in Chloridlösung löslicher als in Wasser, da unter Abscheidung von metallischem Quecksilber Merkuriion in Lösung geht, um den von SHERBILL bestimmten Chloridkomplex zu bilden. Setzt man daher Kalomel zu einer Kaliumchloridlösung, so schwärzt sich der Bodenkörper etwas, und in der Lösung läßt sich eine kleine, aber gewichtsanalytisch feststellbare Menge von Quecksilber nachweisen. Bringt man nun Kalomel in eine Nitritlösung, so werden in ähnlicher Weise die wenigen, durch die minimale Wasserlöslichkeit des Quecksilberchlorürs erzeugten Merkuroionen z. T. unter Quecksilberabscheidung Merkuriion bilden und diese wieder durch das Nitrit in den recht stabilen Komplex hineingezogen werden, infolgedessen wird sich mehr Hg_2Cl_2 lösen usf., bis das Komplexgleichgewicht, das Merkuri-Merkurogleichgewicht und das Löslichkeitsprodukt des Kalomels gleichzeitig erreicht sind. Der Vorgang ist ganz ähnlich der Kalomellösung im Kaliumchlorid, nur ist der Nitritkomplex wesentlich unbeständiger, also wird auch der lösende Einfluß des Nitrits ein geringerer sein. In der Tat muß man, wie der Versuch zeigte, recht starke Nitritlösungen und wenig Kalomel anwenden, um die Schwärzung des Bodenkörpers deutlich zu erkennen, die bei Chloridlösung auch in größerer Verdünnung stets gut wahrnehmbar ist. Gleichzeitig läßt sich in der Nitrit-Lösung eine kleine Menge von Chlorion nachweisen.

Dafs der Chloridkomplex in diesem Falle, trotz seiner größeren Stabilität, dem Nitritkomplex gegenüber völlig zu vernachlässigen ist, rührt daher, dafs Nitrition gegenüber Chlorion an Konzentration so weit überlegen ist. Die Stabilitätskonstanten seien k_{Cl} und k_{NO_2} . Dann ist, wie wir schon gesehen hatten, ungefähr

$$\frac{k_{\text{Cl}}}{k_{\text{NO}_2}} = 500.$$

Nun dürfte in allen diesen Lösungen die Konzentration der Cl' -Ionen kaum den Wert 0.001 Mol/l übersteigen, wie schon die schwache Chlorionreaktion, aber noch exakter die unten folgenden Messungen zeigen. Wenden wir eine 0.1 n. NO_2' -Ionenlösung an, so ist also

$$k_{\text{Cl}} = \frac{[\text{HgCl}_4'']}{[\text{Hg}''](0.001)^4} \text{ und } k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}''](0.1)^4}$$

somit

$$\frac{[\text{HgCl}_4''] \cdot 10^{-4}}{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]'' \cdot 10^{-12}} = \frac{k_{\text{Cl}}}{k_{\text{NO}_2}} = 500$$

und

$$\frac{[\text{HgCl}_4'']}{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]''} = 5 \cdot 10^{-6},$$

d. h., wenn der Nitritkomplex die Konzentration 1 hätte, so würde der des Chlorids nur $5 \cdot 10^{-6}$ n. in der Lösung auftreten. Somit ist diese Komplexbildung zu vernachlässigen.

In einer an Kalomel gesättigten Nitritlösung liegen also im wesentlichen folgende Gleichgewichte vor:

$$\frac{[\text{Hg}^{\cdot\cdot}]}{[\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}]} = 120 \quad (\text{a})$$

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}^{\cdot\cdot}][\text{NO}_2']^4} \quad (\text{b})$$

$$[\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}][\text{Cl}']^2 = L, \quad (\text{c})$$

wo L das Löslichkeitsprodukt des Kalomels bedeutet. Wir ersetzen in (b) nach (a) die Konzentration der Merkurionen:

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''] \cdot 120}{[\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}][\text{NO}_2']^4}.$$

Die Lösung war anfangs völlig von Chlorid frei. Mit jedem $\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}$ -Ion, das in Lösung ging, traten zwei Chlorionen gleichzeitig ein. Die $\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}$ -Ionen blieben z. T. $\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}$ -Ionen, teils setzten sie sich in Hg und $\text{Hg}^{\cdot\cdot}$ um, teils bildeten sie Komplex. Es ist also

$$\frac{1}{2}[\text{Cl}'] = [\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}] + [\text{Hg}^{\cdot\cdot}] + [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''].$$

Die beiden ersten Glieder der rechts stehenden Summe sind gegenüber dem dritten sehr klein, da das Löslichkeitsprodukt des Kalomels ($1.73 \cdot 10^{-18}$) eingehalten werden muß. Es ist also mit großer Annäherung:

$$\frac{1}{2}[\text{Cl}'] = [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''],$$

wenigstens solange Cl' in analytisch nachweisbarer Menge in die Lösung geht.

Setzen wir dies in unsere Gleichung für k_{NO_2} ein, so folgt

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Cl}'] \cdot 120}{2[\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}][\text{NO}_2']^4}.$$

Schließlich ist nach (c)

$$[\text{Cl}'] = \sqrt{\frac{L}{[\text{Hg}_2^{''}]}}$$

Somit ist

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{120 \cdot L^{1/2}}{2[\text{Hg}_2^{''}]^{1/2}[\text{NO}_2']^4} = \frac{7.9 \cdot 10^{-8}}{[\text{Hg}_2^{''}]^{1/2}[\text{NO}_2']^4}.$$

Die Konzentration der Merкуроionen läßt sich durch Messung gegen die N. E. ermitteln, und da man von bekannten Nitritlösungen ausgeht, sind alle Größen der rechten Seite bestimmt. Die Messungen wurden sämtlich doppelt angesetzt. Auch hier waren die Potentiale meist um 1—3 Millivolt inkonstant. Die aufgeführten Werte sind die Mittel aus mehreren Messungen.

Wie Tab. 12 zeigt, ist die Konstanz von k für höhere Nitritkonzentrationen eine recht gute. Dagegen tritt bei kleineren Konzentrationen (0.1 n.) ein starker Anstieg der Konstanten ein. Möglicherweise ist daran eine geringe Chloridverunreinigung des benutzten Wassers schuld.

Tabelle 12.
Kaliumnitritlösungen mit Kalomel gesättigt (25°).

Nr.	I Konz. KNO ₃	II NO ₂ '- Ion	III Pot. gegen 0.1 N. E.	IV Konz. Hg ₂ '' = 120 Hg'' (aus dem Potential)	V $k_{\text{NO}_2} =$ $\frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}^{''}][\text{NO}_2']^4}$	VI Konz. Cl' ber. aus IV und L _{Hg₂Cl₂}	VII Konz. Hg(NO ₂) ₄ '' ber. a. II, IV u. $k_{\text{NO}_2} = 3.5 \cdot 10^{13}$
1	0.2497	0.199	0.1114	$1.20 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
2	0.2425	0.194	0.1143	$1.50 \cdot 10^{-12}$	$3.0 \cdot 10^{13}$	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
3	0.1778	0.148	0.1215	$2.63 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{13}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
4	0.1520	0.131	0.1267	$3.95 \cdot 10^{-12}$	$3.4 \cdot 10^{13}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
5	0.1096	0.0985	0.1329	$6.40 \cdot 10^{-12}$	$5.2 \cdot 10^{13}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
6	0.0907	0.0835	0.1372	$8.95 \cdot 10^{-12}$	$6.1 \cdot 10^{13}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
7	0.0656	0.0630	0.1448	$1.62 \cdot 10^{-11}$	$7.7 \cdot 10^{13}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$0.74 \cdot 10^{-4}$
8	0.0581	0.0563	0.1473	$1.97 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{13}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-4}$

Jedenfalls aber sind die Messungen 1—4 für die Richtigkeit unserer Überlegung ein deutlicher Beweis. Der Mittelwert der Konstanten ist für diese Versuche $3.5 \cdot 10^{13}$, stimmt also mit dem auf S. 23 gefundenen genau überein.

Nimmt man die Konstante k als bekannt an, so hat man in der Potentialmessung solcher Lösungen offenbar ein Mittel zur Bestimmung von $[\text{NO}_2']$. Eine solche Elektrode wäre also, ähnlich

wie die sog. Elektrode zweiter Art (NERNST), eine für ein Anion umkehrbare Elektrode. Mit den LUTHERschen Elektroden dritter Art¹ hat die unserige gemeinsam, daß auch hier zwei gekoppelte Gleichgewichte die potentialbestimmende Konzentration der Elektrodenmetallkationen regeln. Während dies aber bei LUTHER zwei Löslichkeitsgleichgewichte sind, handelt es sich hier um ein Löslichkeits- und ein Komplexgleichgewicht. Solche Elektroden dürften u. a. zum Nachweis von Komplexen sehr geringer Beständigkeit allgemeinerer Anwendbarkeit fähig sein.

Eine Cl'-Konzentration der Größenordnung 10^{-4} n. könnte den Gang der Konstanten bereits erklären. Auch wäre es denkbar, daß die Potentiale nicht reine Quecksilberion-Potentiale sind, sondern die Elektrode zugleich durch die Reduktionstendenz des Nitrits beeinflusst wird, ein Einfluss, der um so größer geschätzt werden muß, je geringer die Konzentration des Quecksilberion liefernden Komplexes ist. Auch die Richtung eines solchen Einflusses stimmt mit unseren Abweichungen überein.

Zusammenfassung und Schlusfolgerungen.

Überblicken wir die wichtigsten quantitativen Ergebnisse der vorstehenden Arbeit, so können wir einige Schlüsse bezüglich der Elektroaffinität des Nitritions ziehen. Es wurde gezeigt, daß nicht nur Nitritkomplexe in festem, sondern auch in gelöstem Zustande existieren, und zwar wurde dies nachgewiesen für die komplexen Ionen $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$ und $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''$. Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe sind:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{Ag}^+][\text{NO}_2']^2} = 0.68 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}^{++}][\text{NO}_2']^4} = 3.5 \cdot 10^{13}.$$

Vergleichen wir die Stabilität des Nitritkomplexes des Quecksilbers mit den Halogenkomplexen vom gleichen Typus, so erweist sich die Komplexbildungstendenz der Halogene als größer, und zwar wächst sie bei ihnen mit abnehmender Elektroaffinität von J zu Br und Cl. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit müßte das Nitrition stärker als Cl' sein.

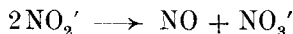
¹ *Zeitschr. physik. Chem.* 27 (1898), 364.

Auch das Studium der schwer löslichen Salze führt zu diesem Resultat. Die Silberverbindungen der Halogene verlieren mit fallender Elektroaffinität des Anions an Löslichkeit, Silbernitrit ist aber noch weit löslicher als das löslichste der Silberhaloide, als das Chlorid.

Nach all diesem ist NO_2' ein mittelstarkes Ion, dessen ziemlich häufige Komplexbildung, soweit untersucht, nur zu mäßig beständigen Komplexionen führt, und dessen Salze meist leicht löslich sind.

Die Stärke der Säure HNO_2 ¹, die scheinbar die Reihenfolge $\text{NO}_2' > \text{Cl}'$ usw. nicht bestätigt, kann aus bekannten Gründen² nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Es wurde das Gleichgewicht der Oxydationsreaktion



untersucht. Die Reaktion verläuft bei 55° mit einer Intensität von $\epsilon_h = -0.43$ Volt bei Einheit der Konzentrationen, resp. des Partialdruckes.

Die mit dieser Reaktion notwendig verbundene Reduktionswirkung ist ein für die merkwürdigen Zersetzlichkeitsverhältnisse der Nitrite wesentliches Moment. Ein anderes ist die Komplexbildungstendenz, die jenem zersetzenden Einfluß stabilitätsfördernd entgegenwirkt.

¹ Siehe S. 14.

² ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1890), 467 ff.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1906.