

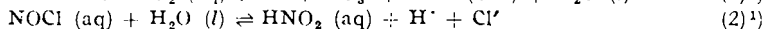
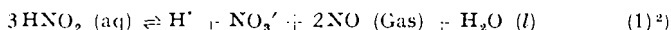
275. Hermann Schmid und Georg Lukk: Thermodynamische Untersuchungen an dem Säuresystem: Salzsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure.

Aus d. Institut für Physik. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.

(Eingegangen am 16. November 1942.)

Bei der Erschließung der Thermodynamik des Nitrosylchlorids¹⁾ waren wir vor die Aufgabe gestellt, Gleichgewichtsmessungen an dem Säuresystem: Salzsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure vorzunehmen. Diesem Dreisäure-System ist bei vielen technisch wichtigen Umsetzungen zu begegnen (z. B. bei den Reaktionen mit Königswasser, bei allen Diazotierungsprozessen in salzsaurer Lösung, bei denen bekanntlich als Nebenreaktion der Zerfall der Salpetrigen Säure in Salpetersäure vor sich geht).

Die thermodynamischen Messungen erstrecken sich zunächst auf solche Säurekonzentrationen, bei welchen praktisch nur nachstehende, eingehend untersuchte Gleichgewichte vorliegen und diese Gleichgewichte leicht in Rechnung zu setzen sind:



Dieser Konzentrationsbereich geht bis zu 5 Molen Salzsäure, 1 Mol Salpetersäure und 0.26 Molen Salpetrige Säure je Liter Lösung.

Das Gleichgewicht des Salpetrige Säure—Salpetersäure-Systems (1) läßt sich unter Zuhilfenahme der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante dieser Umsetzung für wäßrige Salpetersäurelösungen bekannter Aktivität berechnen, ebenso wie sich das Gleichgewicht des Salpetrige Säure—Salzsäure-Systems (2) für wäßrige Salzsäurelösungen bekannter Aktivität rechnerisch ermitteln läßt.

Zur Berechnung des Gleichgewichts zwischen den drei Säuren: Salpetrige Säure, Salpetersäure, Salzsäure ist die Kenntnis der Aktivitäten der Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure und die der Aktivitäten von Salzsäure bei Gegenwart von Salpetersäure erforderlich.

Aus der Gleichung für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1⁴⁾:

$$K = \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^-} \cdot f_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_2] \cdot p_{\text{NO}}^{\text{aH}_2\text{O}}}{f_{\text{HNO}_2}^3 [\text{HNO}_2]^3} = \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{NO}_3^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{HNO}_2}^3} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]p_{\text{NO}}}{[\text{HNO}_2]^3}$$

$$= \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{NO}_3^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{HNO}_2}^3} \cdot K_{\text{KI}}$$

ergibt sich für den Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure folgende Beziehung:

$$f_{\text{HNO}_3} = \sqrt{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{NO}_3^-}} = \sqrt{\frac{f_{\text{HNO}_2}^3}{a_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{KI}}}}$$

¹⁾ I. Mitteil.: H. Schmid u. A. Maschka, Ztschr. physik. Chem. [B] **49**, 171 [1941]; eine weitere Mitteil. von H. Schmid, K. Ableidinger u. G. Lukk erfolgt demnächst.

²⁾ E. Abel u. H. Schmid, Ztschr. physik. Chem. **136**, 430 [1928].

³⁾ H. Schmid, K. Ableidinger u. G. Lukk, Fußn. 1.

⁴⁾ K die thermodynamische, K_{KI} die „klassische“ Gleichgewichtskonstante, eckig geklammerte Symbole bedeuten Konzentrationen in Molen je l Lösung, f ist der Aktivitätskoeffizient, a die Aktivität, p der Druck.

Dabei sind der Aktivitätskoeffizient der Salpetrigen Säure, die Aktivität des Wassers und die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K Größen, die entweder berechenbar oder unmittelbar gegeben sind. Der Aktivitätskoeffizient der unionisierten Salpetrigen Säure ist in erster Näherung nur von der ionalen Konzentration der Lösung abhängig. Bis zur ionalen Konzentration $j = 4$ kann er aus der Kinetik der Salpetrigsäure-Zersetzung unter Zugrundelegung der Brönstedtschen Theorie berechnet werden⁵⁾:

$$f_{\text{HNO}_2} = \sqrt[3]{\frac{46,8 \cdot 11j}{46,8}}$$

Für höhere ionale Konzentrationen kann der Aktivitätskoeffizient der Salpetrigen Säure dem des Nitrosylchlorids gleichgesetzt werden, der von H. Schmid, K. Ableidinger und G. Lukk³⁾ bestimmt wurde. Daß dieses Verfahren gerechtfertigt ist, zeigen die Versuchsergebnisse von H. Schmid und A. Maschka⁶⁾, wonach das Gleichgewicht der Nitrosylchloridhydrolyse



auch bei hoher ionaler Konzentration durch die „gemischte“ Gleichgewichtskonstante

$$K' = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot a_{\text{HCl}}}{[\text{NOCl}] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

charakterisiert wird. Die Aktivität des Wassers in Salzsäure-Salpetersäure-Mischungen läßt sich der in reiner Salzsäure bzw. Salpetersäure gleicher ionaler Konzentration gleichsetzen. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1 (K) ist für verschiedene Temperaturen auf kinetischem Wege bestimmt worden²⁾⁵⁾.

Es kann daher durch Messung der klassischen Gleichgewichtskonstante der Umsetzung 1 in Gegenwart von Salzsäure der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure in Salzsäure-Salpetersäure-Mischungen nach obiger Formel ermittelt werden. In analoger Weise läßt sich aus der klassischen Gleichgewichtskonstante der Reaktion 2 in Gegenwart von Salpetersäure der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure in Salzsäure-Salpetersäure-Mischungen berechnen. Aufgabe vorliegender Arbeit ist die Messung der klassischen Gleichgewichtskonstante der Umsetzung (1) in Gegenwart von Salzsäure zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure in Salzsäure-Salpetersäure-Mischungen nach der hier beschriebenen Methode.

Die thermodynamischen Untersuchungen erfolgten in der Weise, daß eine gemessene Menge wäßrigen Natriumnitrits mit einer bestimmten Menge Salzsäure bzw. Salzsäure-Salpetersäure-Lösung in Stickoxydatmosphäre von bekanntem Druck vermischt wurde und die Änderung des Gasvolumens vom Reaktionsbeginn bis zum Gleichgewicht gemessen wurde. Volumkonstanz ist das Kriterium, daß sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Die Änderung des Gasvolumens wurde mit Hilfe einer Bürette gemessen, die durch einen Hahn mit dem Reaktionsgefäß verbunden war und deren Sperrflüssigkeit eine bei Zimmertemperatur nahezu gesättigte Kochsalzlösung war. Um eine Übersättigung der Reaktionslösung an Stickoxyd (1) und Nitrosylchlorid (3) aus-

⁵⁾ E. Abel, H. Schmid u. E. Römer, *Ztschr. physik. Chem.* **148**, 345 [1930]. Über den numerischen Betrag 46,8 siehe H. Schmid u. A. Maschka, *Ztschr. physik. Chem.* [B] **49**, 185 [1941], Anm. 3.

⁶⁾ H. Schmid u. A. Maschka, *l. c.*

zuschließen, wurde das Reaktionsgefäß in einem Thermostaten bestimmter Temperatur während der Umsetzung geschüttelt. Die Reaktionsauslösung erfolgte durch Zerschlagen der mit wäßriger Natriumnitritlösung beschickten Glaskugel und der mit wäßriger Salpetersäure gefüllten Phiole und Vermischung dieser Lösungen mit der im Reaktionsgefäß befindlichen Salzsäurelösung. Die apparative Anordnung ist im wesentlichen die gleiche wie sie von H. Schmid zur Untersuchung des Salpetrigsäure-Zerfalls in Anwendung gebracht wurde⁷⁾.

Die Auswertung der Ergebnisse sei an Hand zweier Versuche dargelegt.

Versuch Nr. 6.

Zerschlagkugel: 8.00 ccm NaNO_2 , $(\text{NaNO}_2) = 1.525$, 12.00 ccm H_2O .

Reaktionsgefäß: 62.9 ccm HCl , $(\text{HCl}) = 11.93$, 67.1 ccm H_2O .

Gesamtvolumen der Reaktionslösung: 150 ccm⁸⁾.

Anfangskonzentrationen: $(\text{NaNO}_2) = 0.0813$, $(\text{HCl}) = 5.00$.

Versuchstemperatur: 25.0°.

Temperatur des Wassermantels der Bürette: 19.9°.

Barometerstand: 751.7 mm.

Dampfdruck der Sperrflüssigkeit: 13.6 mm Hg.

Dampfdruck der 5-n. Salzsäurelösung: 14.1 mm Hg.

Entwickeltes Gasvolumen: 25.6 ccm.

Gesamtvolumen des Gasraumes: 270 ccm.

Die Reduktion des entwickelten Gasvolumens auf 0° und 760 mm ergibt: 23.2 ccm.

23.2 ccm entsprechen 1.04 M.M. Bei der Annahme, daß diese Menge Stickoxyd wäre, würden 1.55 M.M. Salpetrige Säure nach der Gleichung



zerfallen sein. Die Menge der Salpetrigen Säure am Anfang betrug 12.20 M.M. Somit wären an Salpetriger Säure und Nitrosylchlorid vorhanden: 10.65 M.M. Nach H. Schmid und A. Maschka⁶⁾ ist bei 5-n. HCl

$$\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NOCl}]} = 2.50,$$

daraus errechnet sich die Menge an gelöstem Nitrosylchlorid zu 3.04 M.M.

Nach H. Schmid, K. Ableidinger und G. Lukk³⁾ ist der Henrysche Verteilungskoeffizient von Nitrosylchlorid zwischen Gasraum und 5-n. Salzsäure $\alpha = 2.36$. Die im Gasraum befindliche Nitrosylchloridmenge würde dementsprechend 0.53 M.M. und die Menge an Stickoxyd 1.04 M.M. — 0.53 M.M. = 0.51 M.M. betragen. Es wären also nur 0.76 M.M. Salpetrige Säure zerfallen. Die Menge an Salpetriger Säure + Nitrosylchlorid in Lösung ist sonach: 12.2 M.M. — 0.76 M.M. = 0.53 M.M. = 10.91 M.M.

Die weitere Rechnung erfolgt ganz analog der beschriebenen ersten Näherung. Die sich dabei ergebenden Werte stimmen schon so gut überein, daß sich eine dritte Näherung erübrigt. Die aus der zweiten Näherung gewonnenen Gleichgewichtskonzentrationen sind:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 4.92 \\ [\text{NO}_2'] &= 0.0017 \\ [\text{HNO}_2] &= 0.052 \\ p_{\text{NO}} &= 0.92 \text{ atm.} \end{aligned}$$

Daraus errechnet sich die klassische Gleichgewichtskonstante

$$K_K = 51$$

⁷⁾ E. Abel u. H. Schmid, Ztschr. physik. Chem. **134**, 281 [1928].

⁸⁾ Das Gesamtvolumen der Lösung ist bei den vorliegenden Konzentrationen praktisch die Summe der Einzelvolumina.

und mit Hilfe der Werte

$$\begin{aligned} K &= 29.3^9) \\ f_{\text{HNO}_2} &= 1.47^3) \\ a_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.70 \end{aligned}$$

ergibt sich der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure

$$f_{\text{HNO}_3} = 1.61.$$

Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse für 25° und 15° findet sich in nachstehenden Tafeln 1 u. 2.

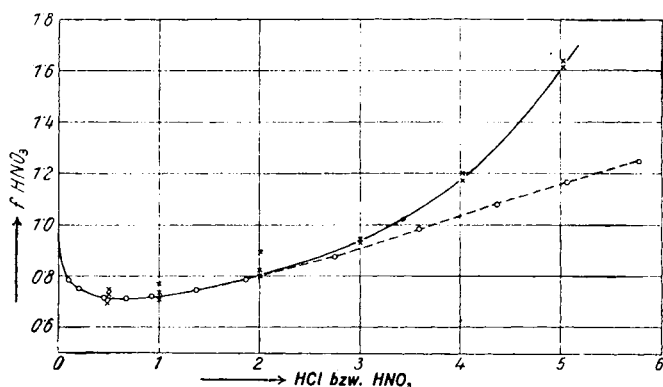
Die für die Auswertung der Versuche notwendigen Aktivitätskoeffizienten der Salpetrigen Säure und Henryschen Koeffizienten des Nitrosylchlorids sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich.

j*)	1	2	4	6	8	10
f_{HNO_2} **)	1.07	1.14	1.25	1.34	1.42	1.47
κ_{25}				2.16	2.28	2.36
κ_{15}				1.49	1.58	1.62

*) j ionale Konzentration.

**) f_{HNO_2} ist in dem Temperaturbereich 15—25° als temperaturunabhängig anzusehen.

Einen Überblick über die aus den Versuchen bei 25° gewonnenen Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration gibt Abbild. 1. In dieser graphischen Darstellung sind auch

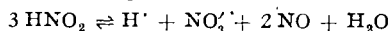


Abbild. 1. Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration bei 25°.

○ f_{HNO_3} in wäßriger HNO_3 . × f_{HNO_3} in wäßriger HCl .

zum Vergleich die Aktivitätskoeffizienten reiner Salpetersäure eingezeichnet. Aus diesen Kurven ist zu ersehen, daß bei niedrigen ionalen Konzentrationen der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure von den Ionen nicht spezifisch beeinflusst wird. Bei höheren ionalen Konzentrationen hingegen macht sich ein derartiger Einfluß dahingehend bemerkbar, daß der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure in Salzsäurelösungen stärker ansteigt als in den entsprechenden Salpetersäurelösungen.

Bei den Versuchen mit vorgelegter Salpetersäure wurden die Anfangskonzentrationen derart gewählt, daß sie dem Gleichgewicht der Reaktion



⁹⁾ Siehe H. Schmid u. A. Maschka, Ztschr. physik. Chem. [B] **49**, 185 [1941]

Tafel 1. 25°.

Vers.-Nr. *)	ccm NaNO ₂ **)	ccm HCl †)	ccm H ₂ O	Reduz. Gasvol.: ccm	Gesamtes Gasvol.: ccm ††)	$\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NOCl}]} \dagger \dagger$	Gleichgewichtsdaten			$\frac{K}{K_{\text{Kl}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$	i_{HNO_3}
							[H ⁺]	[NO ₃]	P _{NO} atm.		
1	7.62	6.29	136.1	84.4			0.435	0.0126	0.0398	0.936	0.69
2	8.00	12.58	129.4	74.0			0.93	0.011	0.0482	0.955	0.74
3	8.00	25.2	116.8	58.6			1.93	0.0087	0.0553	0.958	0.82
4	8.00	37.7	104.3	48.9	300	36.67	2.93	0.0071	0.0580	0.940	0.93
5	8.00	50.3	91.7	35.5	280	9.15	3.92	0.0047	0.0597	0.931	1.20
6	8.00	62.9	79.1	23.2	270	2.50	4.92	0.0017	0.0519	0.924	1.61

*) Reproduktionen von Versuchen sind in den Tafeln nicht aufgenommen. Ihre Ergebnisse sind in den graphischen Darstellungen wieder gegeben.

**) [NaNO₂] = 1.525.

†) [HCl] = 11.93.

††) Diese Größen sind dort angegeben, wo sie für die Berechnung notwendig sind.

†††) (Cl') bedeutet die analytische Chlorionkonzentration.

Tafel 2. 15°.

Vers.-Nr.	ccm NaNO ₂ *)	ccm HCl **)	ccm H ₂ O	Reduz. Gasvol.: ccm	Gesamtes Gasvol.: ccm	$\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NOCl}]}$	Gleichgewichtsdaten			$\frac{K}{K_{\text{Kl}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$	i_{HNO_3}
							[H ⁺]	[NO ₃]	P _{NO} atm.		
7	8.00	6.3	135.7	72.0			0.430	0.0107	0.0491	0.957	0.71
8	8.00	12.6	129.4	57.3			0.927	0.0085	0.0557	0.965	0.72
9	8.00	25.2	116.8	43.0			1.93	0.0064	0.0621	0.957	0.82
10	8.00	37.7	104.3	31.3	270	43	2.92	0.0046	0.0660	0.980	0.98
11	8.00	50.3	91.7	23.0	270	10.4	3.92	0.0030	0.0652	0.950	1.18
12	8.00	62.9	79.1	14.1	260	2.69	4.92	0.00087	0.0555	0.943	1.75

*) [NaNO₂] = 1.525.

**) [HCl] = 11.93.

†) K₁₅ = 14.5.

Tafel 3. 25°.

Vers.-Nr.	ccm NaNO ₂ *)	ccm HCl**)	ccm HNO ₃ ***)	ccm H ₂ O	Reduz. Gasvol. ccm	Gesamtes Gasvol. ccm	Gleichgewichtsdaten				PNO atm.	(Cl')	K _{Kl}	$\frac{K}{K_{Kl} \cdot a_{H_2O}}$	f _{HNO₃}
							$\frac{[HNO_2]}{[NOCl]}$	[H ⁺]	[NO ₂]	[HNO ₂]					
13	13.03	—	5.33	131.6	2.0			0.367	0.500	0.132	0.944	—	72	0.414	0.71
14	16.20	6.44	5.33	122.0	7.0			0.836	0.501	0.162	0.934	0.500	86	0.354	0.72
15	20.3	—	10.66	118.0	5.6			0.798	1.007	0.206	0.930	—	80	0.381	0.75
16	25.03	12.86	10.66	101.5	—6.8			1.746	1.001	0.258	0.958	1.000	92	0.348	0.82
17	24.0	32.1	5.37	88.5	6.8	400	45	2.756	0.504	0.237	0.933	2.496	91	0.377	0.95
18	26.0	47.1	3.54	73.4	29.1	450	10.32	3.726	0.333	0.233	0.904	3.658	80	0.469	1.16

*) Versuche 1, 16: [N₂O₂] = 1.525, Versuche 14, 15, 17, 18: [N₂O₂] = 1.528.**) Versuch 16: [HCl] = 11.67, Versuche 14, 17, 18: [HCl] = 11.65. *** [HNO₃] = 14.07.

nahezu entsprechen. Bis zur Gleichgewichtseinstellung erfolgt demnach eine geringfügige Entwicklung oder ein unbedeutender Verbrauch an Stickoxyd. Die in der Bürette abgelesene Volumänderung ist daher in erster Linie dem entwickelten Nitrosylchlorid zuzuschreiben. Bei der Auswertung dieser Versuche ist diesem Tatbestand Rechnung zu tragen. Zur Erläuterung soll das folgende Beispiel dienen.

Versuch 18.

Zerbrechkugel 1: 26.0 ccm NaNO₂, (NaNO₂) = 1.528, 4.0 ccm H₂O.

Zerbrechkugel 2: 3.54 ccm HNO₃, (HNO₃) = 14.07, 26.46 ccm H₂O.

Reaktionsgefäß: 47.1 ccm HCl, (HCl) = 11.65, 42.9 ccm H₂O.

Gesamtvol. der Reaktionslösung: 150 ccm.

Anfangskonzentrationen: (NaNO₂) = 0.265, (HNO₃) = 0.332, (HCl) = 3.66.

Versuchstemperatur: 25.0°.

Temperatur des Wassermantels der Bürette: 24.0°.

Barometerstand: 743.0 mm.

Dampfdruck der Sperrflüssigkeit: 17.1 mm Hg.

Dampfdruck der 3.66-n. HCl: 16.9 mm Hg.

Entwickeltes Gasvolumen: 33.1 ccm.

Gesamtvol. des Gasraumes: 450 ccm.

Reduktion des entwickelten Gasvolumens auf 0° und 760 mm: 29.1 ccm.

29.1 ccm entsprechen 1.30 M. NOCl (Gas). Die vorgelegte Menge an HNO₂ ist 39.8 M.M., daher ist die Menge an HNO₂ + NOCl (gelöst): 39.8 — 1.3 = 38.5 M.M.

Der Quotient $\frac{[HNO_2]}{[NOCl]}$ errechnet sich nach H. Schmid und A. Maschke*) zu $\frac{[HNO_2]}{[NOCl]} = 10.32$.

Daraus ergibt sich die Menge NOCl (gelöst) zu 3.4 M.M. und die Konzentration $[NOCl] = 22.68$ M.M./l.

Nach dem Henryschen Koeffizienten des Nitrosylchlorids für die gegebene Lösung³⁾

$$\alpha = 2.28$$

ergibt sich die Menge an gasförmigem Nitrosylchlorid zu 0.95 M.M., daher wurden 1.2 — 0.95 = 0.35 M.M. Stickoxyd entwickelt. Dem entsprechen 0.53 M.M. zersetzte Salpetrige Säure. Die Menge an Salpetriger Säure ist demnach 39.8 — 0.95 — 3.4 — 0.53 = 34.92 M.M. Die Gleichgewichtskonzentration der Salpetrigen Säure ist daher 0.233 Mole/l.

Die Gleichgewichtskonzentrationen sind:

$$[H^+] = 3.73, [NO_3'] = 0.333, [HNO_2] = 0.233, p_{NO} = 0.90.$$

Daraus ergibt sich:

und für $K_{KI} = 80$

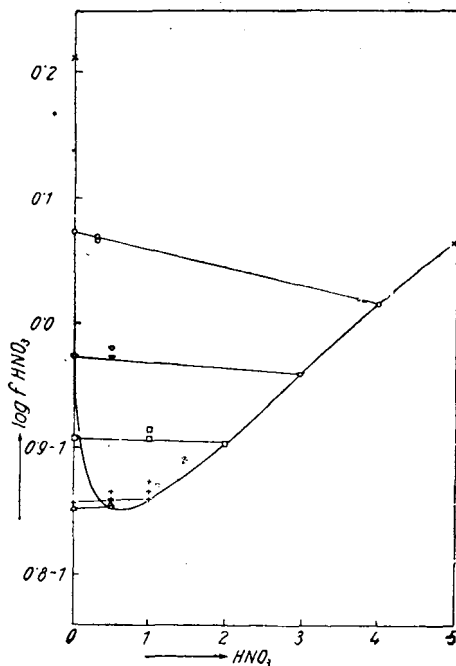
$K = 29.3$ und $f_{HNO_2} = 1.42$ und $a_{H_2O} = 0.78$

errechnet sich der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure zu:

$$f_{HNO_3} = 1.16.$$

Die Versuche mit vorgelegter Salpetersäure sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Abbild. 2 faßt die Ergebnisse der Versuche bei 25° mit und ohne vorgelegte Salpetersäure zusammen. Es wird der Briggsche Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration dargestellt. Dabei sind die Versuche mit der gleichen ionalen Konzentration, bei denen also Salpetersäure durch die gleiche Menge Salzsäure ersetzt ist, durch dasselbe Zeichen kenntlich gemacht. Sie sind durch Linien, die man mit „Isoionalen“ bezeichnen kann, miteinander verbunden. Die Kurve entspricht den Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der reinen Salpetersäure. Die Versuche bei höherer ionaler Konzentration zeigen deutlich den Anstieg der Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure beim Ersatz der Salpetersäure durch Salzsäure.

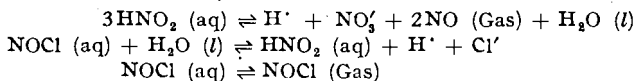


Abbild. 2. Briggscher Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration.

x	(HNO ₃ + HCl) = 5.0
o	„ = 4.0
v	„ = 3.0
□	„ = 2.0
+	„ = 1.0
Δ	„ = 0.5

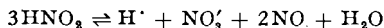
Zusammenfassung.

1) Es wurde das Dreisäuresystem: Salzsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure in einem Konzentrationsbereich untersucht, in welchem praktisch nur die Gleichgewichte:



vorliegen.

2) Es wurde die klassische Gleichgewichtskonstante der Reaktion



in salzsaurer Lösung bei 25° und 15° ermittelt.

3) Aus diesen Gleichgewichtsmessungen wurde der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure in salzsauren Lösungen berechnet.