

Zur Kenntnis der Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure

Von

Alfons Klemenc und Erich Hayek

Aus dem I. Chemischen Laboratorium (Anorg. Abteilung) der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure ist bisher experimentell richtig anscheinend einmal von Schumann¹ gemessen worden, indem auf eine wässrige Lösung von NaNO_2 eine äquivalente Menge HCl einwirken gelassen wurde. Von der gefundenen Leitfähigkeit wurde dann die des NaCl abgezogen. K. Arndt² verwendet unter anderem ganz die Schumannsche Methode und kommt zu denselben Zahlenwerten für die Affinitätskonstante K . Die Methode jedoch, welche Blanchard³ verwendet, ist weniger klar und einwandfrei, liefert aber trotzdem einen Wert für die Affinitätskonstante, welcher den schon bestimmten gleich ist. Niementowsky und Roszkowsky⁴ machten Leitfähigkeitsmessungen, welche mit den obigen nicht ganz übereinstimmen. Es haben noch Reinders und Vles⁵ eine kolorimetrische Bestimmung durchgeführt, welche zu Resultaten führt, die denen von Schumann entsprechen.

Ferner hat E. Bauer⁶ die Dissoziationskonstante nach einer von Nernst und Sand⁷ angegebenen Methode bestimmt. Diese stützt sich bekanntlich darauf, daß die Salze schwacher Säuren in Wasser Hydrolyse erfahren und beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine solche Lösung mehr davon gelöst wird als bei gleicher Temperatur in der gleichen Menge reinen Wassers. Man bestimmt also die Gewichts-differenz, die sich ergibt, wenn man bis zum Gleichgewicht (Sättigung) CO_2 in die Lösung des Salzes (Lösungsvolumen V) einleitet, gegen die, welche sich auf Grund der bekannten Löslichkeit des Kohlendioxyds in reinem Wasser berechnen läßt, wenn auf dasselbe Volumen V und gleiche Temperatur Rücksicht genommen wird. Bei einer genauen Ausführung dieser Methode stößt man aber bei den Nitriten auf eine Bauer entgangene Tatsache, daß nämlich beim Durchleiten der Kohlensäure durch die Nitritlösung eine Konzentrationsabnahme der salpetrigen Säure eintritt, da die Reaktion nach der Gleichung

¹ Schumann, Ber. D. ch. G. 33, 1900, S. 532.

² Arndt, Z. physikal. Chem. 45, 1903, S. 571.

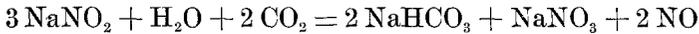
³ Blanchard, Z. physikal. Chem. 41, 1902, S. 631; 51, 1905, S. 122.

⁴ Niementowsky und Roszkowsky, Z. physikal. Chem. 22, 1897, S. 147.

⁵ Reinders und Vles, Rec. trav. chim. 44, 1925, S. 1.

⁶ Bauer, Z. physikal. Chem. 56, 1906, S. 215.

⁷ Nernst und Sand, Z. physikal. Chem. 48, 1904, S. 611.



abläuft, NO also durch das durchperlende CO₂ weggeführt wird, so daß eine wirkliche Gewichtskonstanz bei der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Nitritkonzentration nicht zu erreichen ist. Die Konzentration an Nitrit nimmt beständig ab, doch tritt diese Abnahme immer mehr zurück, je länger das Einleiten der Kohlensäure fortgesetzt wird, wie folgende Versuche zeigen.

Es wurde ein hoher Zylinder mit einer Nitritlösung gefüllt und in diesen CO₂ unter allen notwendigen Vorsichtsmaßregeln (Strömungsmanometer, Sättigung des Kohlendioxyds mit Wasserdampf durch Waschflaschen, die in dem gleichen Thermostaten standen usw.) eingeleitet und von Zeit zu Zeit die Nitritabnahme genau durch wiederholte Titration festgestellt. Er wurde so gefunden:

$t = 12^{\circ}5^{\circ}$. Konz. d. NaNO₂ 0·06 Mol/l,
Strömungsgeschwindigkeit d. CO₂ 0·17 l/min.

Tabelle 1.

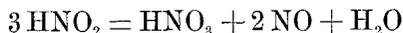
10 cm ³ Lösung brauchten cm ³ 0·02 n. KMnO ₄	Nach Stunden
I. 46·64	0
45·04	10
42·57	107
41·34	205
39·20	443
38·81	563
II. 58·71	0
57·68	24
55·97	48
55·17	72
54·29	96
53·92	120
53·13	168

N. B. Gibt man zur Nitritlösung von vornherein Bikarbonat dazu, so tritt beim Einleiten von Kohlendioxyd keine NO₂-Abnahme ein.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung also, daß nach einiger Zeit die Nitritabnahme so ziemlich zu einem Stillstand kommt. Die Ursache ist die, daß das gebildete Bikarbonation HCO₃' , dessen Konzentration sich beständig steigert, die Wasserstoffionkonzentration der Kohlensäure so stark heruntersetzt, daß die nach der Gleichung

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_2]}$$

berechenbare Konzentration der undissoziierten salpetrigen Säure so minimal wird, daß eine Zersetzung nach der Gleichung



nicht mehr beobachtet werden kann. Es folgt mithin, daß wohl nach längerer Zeit Konstanz des Gewichtes eintreten wird, aber man hat es mit einem durch obige Gleichung dargestellten irreversiblen Vorgang zu tun, der nicht mehr eine Bestimmung der Dissoziationskonstanten zuläßt. Tatsächlich haben auch sehr langwierige und genaue Messungen, die mit viel größeren Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurden, als sie Bauer verwendete, zu ganz unbrauchbaren Werten für die Dissoziationskonstanten geführt.

Daß das Vorgehen von Bauer, als er die Nernst-Sandsche Methode beim Nitrit verwendete, doch Zahlen ergeben hat, die mit denen von Schumann übereinstimmen, ist einem leicht auftretenden Zufall zuzuschreiben.

Nach dem Dargelegten schien es doch notwendig, eine Kontrolle der Bestimmung der Affinitätskonstanten der salpetrigen Säure durchzuführen und weiters bei dieser Gelegenheit auch den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen, der bisher nur schätzungsweise bekannt war. Von den zur Verfügung stehenden Methoden schien die von Schumann allein berufen zu sein, verlässliche Werte zu liefern. Sie wurde nur insofern von uns geändert, als nicht von NaNO_2 ausgegangen worden ist, sondern von reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, welches zu diesem Zwecke hergestellt wurde. Eine solche Lösung wurde mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt und es war also von der gefundenen Leitfähigkeit praktisch nichts zu subtrahieren, währenddem, wenn man von NaNO_2 ausgeht, die Leitfähigkeit des gebildeten NaCl abzuziehen ist.

Die Herstellung des $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Dieses ist im Prinzip nach der schon von Witt und Ludwig⁸ angegebenen Methode bereitet worden. Es wurde vom reinen NaNO_2 ausgegangen und mit BaCl_2 gefällt. Das $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ wurde mehrere Male unter sehr großen Verlusten umkristallisiert, die letzten hartnäckig zurückbleibenden Spuren Chlorid wurden durch berechnete Mengen Silberazetat aus der Lösung ausgefällt. Das Salz wurde im Exsikkator getrocknet; es hatte die Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, was durch eine Kristallwasserbestimmung festgestellt worden ist. Titration des Nitrits im geschlossenen Kolben [Klemenč⁹] ergab einen Reinheitsgrad von 99.72%. Von dem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ wurde eine Lösung gemacht und der Gehalt sehr genau, ebenfalls durch Titration, bestimmt.

Die Herstellung der salpetrigen Säure.

Eine der $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ -Lösung äquivalente, genauest gestellte H_2SO_4 -Lösung wurde nun zur Herstellung der salpetrigsauren Lösung bekannter Konzentration verwendet. Es sind zwei Kon-

⁸ Witt und Ludwig, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 4384.

⁹ Klemenč, Z. anal. Chem. 67, 1922, S. 448.

zentrationen für diese hergestellt worden, u. zw. ein Mol HNO_2 in 411.2 und 822.4 l. Die zweite Verdünnung wurde jedesmal im Leitfähigkeitsgefäß selbst durch Pipettieren hergestellt. Die Lösung 1 Mol/411.22 l wurde immer knapp vor der Leitfähigkeitsmessung bereitet, da ja die salpetrige Säure auch in diesen hohen Verdünnungen sich merklich rasch zersetzt.

Leitfähigkeitsmessung.

Es sind Leitfähigkeitsgefäße mit großen platinieren Elektroden von der üblichen Form verwendet worden. Die Zellenkonstante (Kapazität) wurde mit einer 1/100 n. KCl-Lösung bestimmt, sie betrug $C = 0.4300$ (12.5°). Bei der Messung an KNO_2 wurde ein anderes Gefäß mit ebenfalls großen Elektroden verwendet ($C = 0.1135$). Die Messungen bei 0° sind unter Verwendung eines mit Eis gefüllten Dewargefäßes unmittelbar nach den Messungen bei 12.5° ausgeführt worden. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers war $2.0\text{--}2.5 \cdot 10^{-6}$.

Die gewöhnliche Wheatstonesche Brücke ist mit einem richtigen Rheostaten geeicht worden.

Es folgen die gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten, die sich an immer neu bei zirka 18° hergestellten Lösungen ergeben haben.

Tabelle 2.

$t = 12.5^\circ$	$v = 411.2$	$t = 0^\circ$	$v = 411.2$
	$\kappa = 0.0002925$		$\kappa = 0.0002093$
	3020		2023
	3001		2035
Mittel:	$\kappa = 0.0002982$	Mittel:	$\kappa = 0.0002050$

Tabelle 3.

$t = 12.5^\circ$	$v = 822.4$	$t = 0^\circ$	$v = 822.4$
	$\kappa = 0.0001895$		$\kappa = 0.0001306$
	1902		1299
	1862		1281
Mittel:	$\kappa = 0.0001886$	Mittel:	$\kappa = 0.0001295$

Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{1}{\kappa_{12.5}}\right) \frac{d\kappa}{dt}$ ergibt sich für beide Verdünnungen übereinstimmend zu 0.0295.

Die durch die Temperaturänderung bedingte Volumkorrektur wurde wegen der Geringfügigkeit des Einflusses auf das Endresultat in der hier erreichbaren Genauigkeitsgrenze nicht berücksichtigt. Die äquivalente Leitfähigkeit der salpetrigen Säure ist dann:

Tabelle 4.

v	$c \cdot 10^3$	λ_{0°	$\lambda_{12.5^\circ}$
822.4	1.2	106.5	155.1
411.2	2.4	84.3	122.7

Die Leitfähigkeit des Kaliumnitrits.

Es wurde auch die Kontrolle dieser Leitfähigkeit vorgenommen, da zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten der salpetrigen Säure die Kenntnis der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung notwendig ist.

Das reinste KNO_2 „Kahlbaum“ wurde einige Male umkristallisiert und dann in der Lösung der Gehalt bestimmt. Es wurden Lösungen von verschiedenem Gehalt hergestellt, Verdünnungen im Leitfähigkeitsgefäß selbst sind hier nicht vorgenommen worden.

Tabelle 5.

v	$0 \cdot 10^3$	$\lambda_{12.5^0}$	λ_0	$\frac{1}{x_{25}} \frac{d\kappa}{dt}$
1336.5	0.748	113.5	82.1	0.0221
1113.8	0.897	113.1		
835.3	1.197	112.6	81.5	0.0220
668.3	1.496	112.2		
557.0	1.795	111.9		
417.7	2.394	111.4	80.6	0.0221
222.8	4.488	109.8		
133.7	7.480	108.6	78.7	0.0220
66.63	15.01	106.0		
33.31	30.03	103.5		

Auf runde Konzentrationen zurückgeführt hat man:

Tabelle 6.

$t = 12.5^0$	$c \cdot 10^3$	λ
	1	112.9
	2	111.7
	5	109.6
	10	107.6
	20	104.9
	30	103.5

Alle Werte ohne Korrektur wegen der Wassereigenleitfähigkeit.

Durch graphische Extrapolation der in der Tabelle 5 gegebenen Werte nach dem Quadratwurzelgesetz findet man gut die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\lambda_\infty = 115.7 (\pm 0.5)$ (12.5^0). Bei Kenntnis des Temperaturkoeffizienten $1/x_{25} d\kappa/dt$ läßt sich dann λ_∞ für 0 und 30^0 berechnen.

Da die neuen genauen Messungen der Überführungszahlen von H^+ und K^+ durch amerikanische Forscher (Mac Innes und Schüler¹⁰) keine bemerkenswerten Änderung gegen die alten Werte gezeigt haben, wurden die in den Tabellen zugänglichen Werte benutzt und die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionenarten für 0, 12.5 und 30.0^0 berechnet. Man hat dann folgende Tabelle:

¹⁰ Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1925, S. 997, 1009, 1013; 48, 1926, S. 1909.

Tabelle 7.

	KNO_2	$l_{K\cdot}$	$l_{\text{NO}_2'}$	$l_{H\cdot}$	$\lambda_{\infty} \text{HNO}_2$
0°	83·7 ($\pm 0\cdot5$)	39·5	44·0 ($\pm 0\cdot5$)	227	271
12·5°	115·7 ($\pm 0\cdot7$)	56·8	58·9 ($\pm 0\cdot7$)	287	346
30·0°	158 ($\pm 1\cdot0$)	81·1	77 ($\pm 1\cdot0$)	372	449

Kennt man nun die Leitfähigkeit der salpetrigen Säure bei unendlicher Verdünnung, so findet man für die Dissoziationskonstante derselben

$$K = \frac{[\text{H}'][\text{NO}_2']}{[\text{HNO}_2]}.$$

Tabelle 8.

v	$K (12\cdot5^\circ)$	$K (0^\circ)$
411·2	0·00048	0·00034
822·4	0·00044	0·00031

Mit Hilfe der berechneten Dissoziationswärme $\Delta H = 4480$ cal erhält man nun folgende Werte für die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei den drei Temperaturen mit der geschätzten Genauigkeit:

Tabelle 9.

0°	$K = 3\cdot2 (\pm 0\cdot3) \cdot 10^{-4}$
12·5°	$K = 4\cdot6 (\pm 0\cdot4) \cdot 10^{-4}$
30·0°	$K = 6\cdot0 (\pm 0\cdot6) \cdot 10^{-4}$

Wie man sieht, fallen die bisher in der Literatur für 25° angegebenen Werte für K ungefähr mit diesen neuen zusammen, welche wir als e n d g ü l t i g ansehen dürfen.
