

Zur Kenntnis der Salpetersäure. VIII.

Über die Lösungskurve des Systems $\text{HNO}_3\text{—NO}_2$ und
 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—NO}_2$.

Von

A. Klemenc und Th. Spiess.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen
Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Wir haben das System $\text{HNO}_3\text{—NO}_2\text{—H}_2\text{O}$ bis höchstkonzentrierter Säure untersucht¹ und bei den Dichtemessungen die Lage des Gebietes zunächst annähernd feststellen können, in dem zwei flüssige Phasen nebeneinander bestehen können. Vor diesen Arbeiten hat *W. R. Bousfield*² die ersten diesbezüglichen Angaben gemacht. Später, während der Zeit unserer ersten Bearbeitung, haben *T. W. Lowry*, *E. Lloyd* und *M. W. Lloyd*³ dazu Bemerkungen veröffentlicht, ohne über das System selbst eine eigene Untersuchung auszuführen. In dem von den letztgenannten Autoren untersuchten besonderen System $\text{H}_2\text{O—N}_2\text{O}_3\text{—N}_2\text{O}_5$ ergibt sich mit Benützung der *Bousfield*-Werte ein interessanter Verlauf der Kurve, die das Gebiet, zwei flüssige Phasen, abgrenzt.

Die Lage des Gebietes, in dem das Gleichgewicht der zwei flüssigen Phasen $\text{HNO}_3\text{—NO}_2$ besteht, ist nur für drei Temperaturen bestimmt worden (*Bousfield*, l. c.), es war notwendig, hier einen viel weiteren Temperaturbereich kennenzulernen und zu trachten, die Lage des *kritischen Punktes* zu finden, bei dem also das Gebiet der Existenz zweier flüssiger

¹ *A. Klemenc* und *J. Rupp*, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 51 (1930); **198**, 59 (1931).

² J. chem. Soc. London **115**, 45 (1919).

³ *T. M. Lowry* und *J. T. Lemon*, J. chem. Soc. London **1936**, **1**, 6. —
T. M. Lowry, *W. Lloyd* und *M. W. Lloyd*, J. chem. Soc. London **1936**, **10**.

Phasen *verschwindet* und *vollständige* Lösung beider Komponenten auftritt. Gleiches war auch im System $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—NO}_2$ anzustreben, das noch deshalb in der genannten Richtung untersucht wurde, weil es erst wenige Beispiele gibt, in denen die Komponenten vollständig zur anorganischen Körperklasse gehören.

Experimenteller Teil.

Die Lösungskurve ist nach der Methode von *Alexejeff*⁴ bestimmt. Es wurden bekannte Mengen beider Stoffe zusammengebracht und die Temperatur gesucht, bei der Trübung oder Aufhellung eintritt.

Die Herstellung der Lösung ist in einer besonderen Anordnung gemacht (Abb. 1).

In die Röhren *A* und *B* werden die gewogenen, mit Salpetersäure bzw. Stickstoffdioxid beschickten dünnwandigen Kölbchen *a*, *b* hineingebracht und die Röhren nach Einführung der im Glas eingeschlossenen Eisenkerne *E* zugeschmolzen. Die ganze Anordnung wurde nach Herstellung eines vollständigen Vakuums bei 1 abgeschmolzen. Zuerst ist das die Salpetersäure enthaltende Kölbchen tiefgekühlt und mit dem Eisenkern unter Anwendung eines Magneten in der Röhre zertrümmert worden. Der ganze Inhalt wurde nach Kühlung des Mischgefäßes *M* mit flüssiger Luft in dieses destilliert. Dann folgt in gleicher Weise die Einbringung des Stickstoffdioxides in das Mischgefäß, das schließlich bei 2 in der Flamme abgezogen wurde. Die Rückwägung der in *A* bzw. *B* vorhandenen Kölbchen ergibt die Gewichte der angewendeten Stoffe.

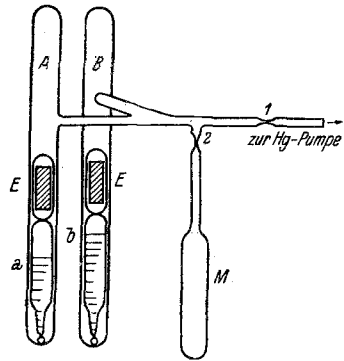


Abb. 1. Vorrichtung zur Herstellung einer bestimmten Mischung von Stickstoffdioxid und Salpetersäure im Hochvakuum.

1. Tiefere Temperatur. Die Messungen wurden in einem unversilberten, durchsichtigen Dewar ausgeführt, der mit Alkohol oder mit Ammonchlorid gesättigtem Wasser gefüllt war. Die von Luft durchgerührte Flüssigkeit ist mit Kohlensäure-Aceton oder Eis-Kochsalz gekühlt worden, Kühlflüssigkeiten, die sich in einer im Dewar befindlichen Aluminiumtasche befanden. Die erforderlichen Temperaturänderungen konnten beliebig gut reguliert werden. Die Ablesungen der unter 0° liegenden Temperaturen erfolgten an Tensionsthermometern (Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff) nach *A. Stock*

In den Dewar tauchte an einer Aufhängevorrichtung befestigt, mit

⁴ *Alexejeff Wied., Ann. Physik 28, 305 (1886).*

dem Hals nach abwärts gekehrt, das Mischgefäß *M*. Es wurde zur Vermeidung von Unterkühlungen (hauptsächlich unterhalb -10° auftretend) geschüttelt. Zur Beobachtung der Trübung oder Aufhellung ist das Mischgefäß von rückwärts mit einer 8-Volt-Lampe durchleuchtet worden. Es erforderte eine gewisse Übung, den Moment der Trübung zu erkennen oder bei tiefen Temperaturen die einzelnen sich bildenden Tröpfchen mit der *Lupe* zu finden. Ab -10° bis zum Erstarrungspunkt scheiden sich nämlich nicht, wie bei höheren Temperaturen, beide Schichten über einen Trübungspunkt aus, sondern ihr Auftreten vollzieht sich *allmählich*; es werden anfangs nur einzelne in der Lösung schwebende Tröpfchen sichtbar, deren Farbe sich um eine Nuance von der Lösung unterscheidet. Ist Salpetersäure der gelöste Stoff, waren die Tröpfchen *heller*, im anderen System dunkler als die Flüssigkeit, in der sie entstehen. Eine zu überwindende Schwierigkeit war folgende: Die homogene Lösung wird bei tieferen Temperaturen stark viskos, und Gasbläschen, die beim Schütteln hineingelangen, können eine zweite Phase vortäuschen. Dies war hauptsächlich bei Salpetersäure als Lösungsmittel (53 bis 54 Gew.-%) zu beachten.

2. Temperaturen von 10° bis 60° C. Es wurde ein Wasserthermostat mit gläsernen Wänden verwendet. Durch ein kleines Gasflämmchen konnte der für die Messung notwendige langsame Temperaturanstieg gut reguliert werden. Das Mischgefäß war auf einer kleinen drehbaren Scheibe befestigt und durch diese geschüttelt. Ein geeichtes, in Zehntelgrade geteiltes Thermometer gestattete die Temperaturablesung. Zwischen 50° und 60° erfolgt Trübung und darauffolgende Trennung der beiden Schichten momentan; man kann mit freiem Auge ohne *Lupe* beobachten.

a) *Wasserfreie Salpetersäure*. Die Lösungskurve wurde auf beiden Ästen bis zum Erstarrungspunkt der Flüssigkeit festgelegt. Es traten aber unter 0° starke Unterkühlungen ein, manchmal schieden sich in der Flüssigkeit zwei Kristallarten aus, zuweilen schien es nur eine Art zu sein, zuweilen schließlich erstarrte das ganze System auf einmal. Es hatte den Anschein, als ob das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase durch das Erstarren der gesamten Flüssigkeit überdeckt wird, dieser Erstarrungspunkt wurde als ein Punkt der Lösungskurve *angenommen*.

Der Aufhellungs- und Trübungspunkt bei steigender bzw. fallender Temperatur ist von 0° an ausgezeichnet zu beobachten. Beide Punkte sind für die Lösungskurve verwendet worden; bei tiefen Temperaturen kommt jedoch nur der Trübungspunkt in Betracht. Jedenfalls wurde stets von einer gegebenen Lösung nacheinander der Lösungspunkt bestimmt und als entsprechende Temperatur das Mittel genommen.

b) *21 n-Salpetersäure 88,60 Gew.-%*. Die Durchführung der Messungen erfolgte unter gleichen Umständen wie sub a).

c) *Reagentien*. Das verwendete Stickstoffdioxid ist nach dem Vor-

gang von *A. Klemenc* hergestellt, der sich an den von *M. Bodenstein* geübten anlehnt.⁵ Die Kontrolle der Reinheit erfolgte unter Anwendung aller entsprechenden Vorsichtsmaßregeln durch Titration nach zwei Methoden. Da von *G. Lunge* und *E. Berl*,⁶ ferner von *F. Raschig*⁷ angegeben wird, daß eine Gehaltsbestimmung von N_2O_4 nach ihrer Methode nur unter besonderer Vorsicht richtige Werte liefert, soll kurz unser Weg angegeben werden, der sich auch von dem unterscheidet, den *L. Marchlewski*⁸ und *T. M. Lowry*, *E. Lloyd* und *M. W. Lloyd*³ angeben.

1. Das zu untersuchende Stickstoffdioxyd wird in einem Röhrchen gewogen, die Spitze vorsichtig, nach Abkühlung mit flüssiger Luft, abgesprengt. Dann wird es möglichst rasch mit der Öffnung nach unten in einer wäßrigen Hydroperoxydlösung (45 ccm Perhydrol in 100 ccm Wasser) gebracht und der Schliffstöpsel des starkwandigen Gefäßes sofort aufgesetzt, das von außen mit Eis gekühlt wird. Nach Beendigung der Reaktion bringt man die Lösung in einen 500-ccm-Meßkolben, fügt 100 ccm 2 n-NaOH hinzu und erwärmt am Wasserbad bis zur Zerstörung des Hydroperoxydes. Nach dem Erkalten und Auffüllung bis zur Marke werden bekannte Volummengen mit 0,5n- H_2SO_4 zurücktitriert. Die Rückwägung des Röhrchens + Spitze gibt das Gewicht des Stickstoffdioxydes. Beträgt die Einwaage *E* g, der Verbrauch *Z* g NaOH, so ist der NO-Gehalt des Stickstoffdioxydes = $2,156 Z - 1,875 E$.

2. Gleich wie in 1 wird das abgewogene Röhrchen in die folgend zusammengesetzte Lösung gebracht: Eine 1-Liter-Schliffflasche beschickt man mit 1n- $KMnO_4$ (etwa 100 ccm Überschuß), die auf etwa 450 ccm verdünnt wird, fügt 100 ccm verdünnte Schwefelsäure dazu und kühlt mit Eis. Nach Beendigung der Oxydation wird die ganze Lösung mit dem abgeschiedenen Braunstein in einen Erlenmeyer-Kolben gespült, Oxalsäure hinzugefügt und nach Lösung des Braunsteines zurücktitriert. Wägung des Kölbchens wie in 1. Die nach beiden Methoden gefundenen Werte für den NO-Gehalt (fast reinem Stickstoffdioxyd) stimmen vollständig überein.

Das verwendete Stickstoffdioxyd war sehr rein, der NO-Gehalt betrug höchstens 0,4%, war aber meistens kleiner.

Die wasserfreie Salpetersäure ist nach dem Vorgang von *A. Klemenc* und *E. Ekl*⁹ hergestellt; die 2In-Säure durch Hinzufügung berechneter Mengen Wassers bei möglichst tiefer Temperatur. Namentlich erstere Säure wurde meist bei etwa -50° aufbewahrt, um Zersetzung zu verhindern

⁵ *A. Klemenc*, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Leipzig 1937, 1. Aufl., S. 167.

⁶ Z. angew. Chem. 19, 807 (1906).

⁷ Z. angew. Chem. 18, 1281 (1905).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 3271 (1891).

⁹ Mh. Chem. 39, 641 (1918).

Ergebnisse.

I. In den folgenden Tabellen sind die unmittelbaren Beobachtungen zusammengestellt und die entsprechenden Lösungskurven in der Abb. 2 gezeichnet.

Tabelle 1. Wasserfreie Salpetersäure.

Versuch Nr.	Zusammensetzung		NO ₂		Trübungs- punkt °C	Gasraum über der Flüssigkeit cm
	g HNO ₃ wasserfrei	g NO ₂	Gew.-%	Mol.-%		
	—	—	—	—	— 30	—
31	6,809	7,411	52,12	59,85	— 33	5
32	5,649	6,374	53,00	60,69	— 12	3
23	5,727	6,420	52,84	60,61	— 2,7	6
22	—	—	54,35	62,30	+ 27,5	—
27	5,761	7,347	56,05	63,53	+ 48,5	7
28	3,600	5,602	60,88	68,16	+ 57,6	2,5
25	4,465	7,294	62,03	69,06	+ 59,7	7
29	4,004	6,627	62,33	69,23	+ 59,0	7
30	2,620	4,909	65,28	71,81	+ 60,1	—
24	3,629	7,447	67,25	73,80	+ 60,9	6
21	2,135	4,403	67,34	74,09	+ 61,0	1
26	2,301	7,634	76,83	81,97	+ 58,5	8
20	1,607	6,282	79,63	84,26	+ 56,5	1,5
19	0,999	6,563	86,79	89,94	+ 43,6	1
15	0,656	5,040	88,50	91,33	+ 35,4	0,1
14	0,641	6,051	90,39	92,86	+ 26,6	0,1
5	0,415	7,618	94,83	95,93	+ 4,7	2
16	0,362	6,571	94,86	96,10	+ 6,4	0,7
17	0,246	6,534	96,37	97,26	— 6,5	0,6
18	0,131	5,143	97,52	98,14	— 21,8	2

Tabelle 2. 21,0 n-HNO₃.

Versuch Nr.	Zusammensetzung		NO ₂	Trübungs- punkt °C
	g HNO ₃	g NO ₂	Gew.-%	
9	4,888	3,819	43,86	— 23
15	2,637	2,151	44,92	— 10,9
8	4,364	4,564	51,12	28,8
11	3,615	4,162	53,52	34,8
10	3,641	4,338	54,37	36,2
12	3,209	4,211	56,75	39,7
14	2,364	4,297	64,52	42,4
3	1,845	4,624	71,48	42,1
2	1,304	4,504	77,54	40,7
4	0,992	4,183	80,83	38,6
5	0,577	3,866	87,00	29,5
6	0,310	4,490	93,54	9,9
7	0,026	4,556	99,43	— 20

2. *Genauigkeit der Messungen.* Die Ablesung der Trübungstemperatur ist nicht an allen Stellen der Lösungskurve gleich genau auszuführen, wie eine Betrachtung der Abb. 2 erkennen läßt. Eine genauere Abschätzung der Fehler verlangte eine noch viel reichlichere Versuchsfolge. Die Punkt-lage eines großen Teiles der Kurve dürfte auf einige Zehntel Grad sicher

Tabelle 3.

°C	Salpetersäure in NO ₂ gelöst				NO ₂ in Salpetersäure gelöst			
	Wasserfreie HNO ₃		21 n-HNO ₃		Wasserfreie HNO ₃		21 n-HNO ₃	
	Gew.-% HNO ₃ c	100 · Δc/Δt	Gew.-% HNO ₃ c	100 · Δc/Δt	Gew.-% NO ₂ c	100 · Δc/Δt	Gew.-% NO ₂ c	100 · Δc/Δt
—20	2,3	—	0,7	—	52,6	—	44,0	
		8		20				10
—15	2,7	12	1,7	18	52,8	4	44,5	10
—10	3,3	12	2,6	18	53,0	2	45,0	10
— 5	3,9	14	3,5	18	53,1	4	45,5	10
± 0	4,6	18	4,4	20	53,3	2	46,0	10
+ 5	5,5	16	5,4	22	53,4	4	46,5	12
+ 10	6,3	20	6,5	24	53,6	2	47,1	14
+ 15	7,3	18	7,7	30	53,7	2	47,8	18
+ 20	8,2	20	9,2	36	53,8	4	48,7	22
+ 25	9,2	20	11,0	44	54,0	2	49,8	32
+ 30	10,2	22	13,2	64	54,1	6	51,4	46
+ 35	11,3	24	16,4	108	54,4	8	53,7	106
+ 40	12,5		21,8	∞	54,8		58,0	∞
+ 45	13,9	28		Wende- punkt 42,6° C	55,4	12		Wende- punkt 42,6° C
+ 50	15,9	40			56,6	24		
+ 55	18,9	60			58,8	44		
+ 60	25,8	138			63,4	112		
+ 61		∞ Wende- punkt				∞ Wende- punkt		

sein. Größer ist der Fehler in der Nähe des kritischen Punktes K , dieser selbst wird auf $\pm 1^\circ$ sicher sein.

Bei höherer Temperatur ist der NO_2 -Druck der Lösung schon ziemlich groß. Es wäre zu beachten, ob die Lösung dadurch eine merkliche Gewichtsverminderung an Stickstoffdioxid erfahre. In jedem Versuch ist der über der Lösung des Mischgefäßes befindliche Gasraum bestimmt und in der einen Tabelle vermerkt. Er ist nicht überall gleich. In Versuch 27 (Tabelle 1) beträgt er 7 cm; bei 50° ist 3,4 Atm der Druck des reinen Stick-

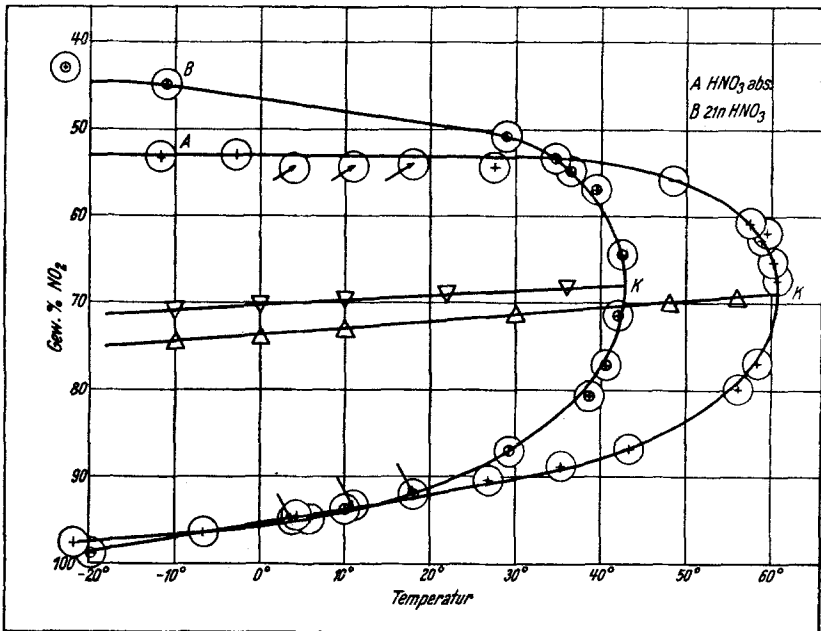


Abb. 2. Lösungskurve des Systems wasserfreie HNO_3 - NO_2 , 21 n- HNO_3 - NO_2 .

stoffdioxides, dies entspricht 24 cm (1 Atm, 50°). Beachtet man das Gleichgewicht $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, so wären im Gasraum $1,3 \cdot 10^{-3}$ Mole NO_2 ; abgewogen sind 0,159 Mole NO_2 , demnach beträgt in diesem einigermaßen ungünstigen Fall die Abnahme des NO_2 -Gehaltes in der Lösung sicher weniger als 0,8%. Aus diesem Grunde sind, da genaue Korrekturen nicht gemacht werden können, solche *nicht* berücksichtigt.¹⁰ Ihr Wert ist bei tieferen Temperaturen natürlich entsprechend geringer.

3. Der kritische Punkt. Mit Hilfe der Regel vom geraden Durchmesser¹¹

¹⁰ Die effektive Zusammensetzung der Lösung ist deshalb, vom Gasraume abhängig, etwas geringer als in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

¹¹ *Bakhuis Roozeboom*, Die heterogenen Gleichgewichte, I, Braunschweig 1901, S. 232.

läßt sich auf Grund der Beobachtungen an der gezeichneten Kurve der kritische Lösungspunkt *K* finden (Abb. 2). Für wasserfreie Salpetersäure liegt er bei $61^\circ (\pm 0,5)$ und 68,6 Gew.-% NO_2 , für 21 n-Salpetersäure bei $43^\circ (\pm 0,5)$ und 68,3 Gew.-% NO_2 . Demnach findet beim Zusatz von Wasser zur wasserfreien Salpetersäure praktisch *nur eine Verschiebung des kritischen Lösungspunktes parallel zur Temperaturachse* statt. Man kann den kritischen Lösungspunkt für Säuren von 88,6 bis 100 Gew.-% HNO_3 aus der Kurve durch Interpolation finden, auch eine kleine Extrapolation wird noch zulässig sein.

Die mit einem Pfeil in der Kurve bezeichneten Punkte entsprechen den *Bousfield*-Werten, sie stimmen nur für die Löslichkeit der Salpetersäure in Stickstoffdioxid mit unseren Messungen überein.

4. *Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur.* In der Tabelle 3 ist bis zum kritischen Punkte die Zunahme der Löslichkeit $\Delta c/\Delta t$ pro 1° ansteigend ab -20° angegeben. Man bemerkt, daß diese in der Nähe des kritischen Punktes für das System wasserfreie HNO_3 — NO_2 *kleiner ist als für das System* 21 n— HNO_3 — NO_2 .

Für die Lösung des Stickstoffdioxides in der wasserfreien Säure ist der Wert auffallend niedrig.

5. Aus dem Vergleich beider Löslichkeitskurven Abb. 2 ist abzulesen: Die gegenseitige Löslichkeit beider Komponenten, der Salpetersäure und des Stickstoffdioxides nimmt mit steigender Temperatur (bei zunehmendem Gesamtdruck) zu. Die Löslichkeit von Stickstoffdioxid in 21 n- HNO_3 ist bis 35° *höher* als in wasserfreier Säure, während nur bei etwa 2° 21 n- HNO_3 in Stickstoffdioxid löslicher ist. Letzterer Temperaturpunkt ist nicht genau ablesbar.

Bei den Temperaturen -2° mit 96 Gew.-% NO_2 und 36° mit 53 Gew.-% NO_2 ist die Löslichkeit von Salpetersäure in Stickstoffdioxid bzw. Stickstoffdioxid in Salpetersäure für beide Säuren *gleich groß*. Bei höherer als genannter Temperatur ist die gegenseitige Löslichkeit 21 n- HNO_3 — NO_2 durchwegs geringer als die mit wasserfreier Säure.