

Der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure und die Gleichgewichtskonstante der Distickstofftrioxidbildung

Von

Hermann Schmid und P. Krenmayr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Dezember 1966)

Es wurde der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure in wässriger HClO_4 bestimmt. Bis zu einer Konzentration von 6 Mol/l HClO_4 wurde eine lineare Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der ionalen Konzentration erhalten.

Unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure wurde aus den Versuchsergebnissen von *Turney* die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ neu berechnet.

Auf Grund der kinetischen Untersuchungen der Salpetrigsäure—Salpetersäure—Stickstoffoxid-Reaktion wurden von *Emil Abel* und *Hermann Schmid*^{1, 2} erstmals die Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure bestimmt. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz des Salpetrigsäurezerfalles ließ sich mit Hilfe der *Brönsted*schen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit³ die Beziehung

$$f_{\text{HNO}_2} = \sqrt[3]{\frac{k_j}{k_0}}$$

¹ *E. Abel* und *H. Schmid*, *Z. physik. Chem.* **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); *E. Abel*, *H. Schmid* und *S. Babad*, *Z. physik. Chem.* **136**, 135, 419 (1928); *E. Abel* und *H. Schmid*, *Z. physik. Chem.* **136**, 430 (1928).

² *E. Abel*, *H. Schmid* und *E. Römer*, *Z. physik. Chem.* **148**, 337 (1930).

³ *J. N. Brönsted*, *Z. physik. Chem.* **102**, 169, 202 (1922); *N. Bjerrum*, *Z. physik. Chem.* **108**, 82 (1924); *A. Christiansen*, *Z. physik. Chem.* **113**, 35 (1924); *J. N. Brönsted*, *Z. physik. Chem.* **115**, 337 (1925); *N. Bjerrum*, *Z. physik. Chem.* **118**, 251 (1925).

ableiten, wobei k_j und k_0 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Gleichung

$$-\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = k \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2}$$

bei der ionalen Konzentration j bzw. bei der ionalen Konzentration Null bedeuten⁴. Unter Verwendung experimentell gefundener Beziehungen zwischen k und j könnten für den Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure die beiden Gleichungen

$$f_{\text{HNO}_2} = \sqrt[3]{\frac{46 + 11j}{46}} \quad (1)$$

und

$$\log f_{\text{HNO}_2} = 0,026j \quad (2)$$

angegeben werden. Diese beiden Gleichungen geben in dem Bereich von $j = 0$ bis $j = 4$ (bis zu dieser ionalen Konzentration wurde die Geschwindigkeitskonstante k gemessen) den Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure mit guter Genauigkeit wieder.

Abel und *Neusser*⁵ bestimmten den Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure bis zu einer ionalen Konzentration von $j = 7$. Ihre Werte beruhen auf Messungen des Dampfdruckes von salpetriger Säure über einer wässerigen Lösung.

Um den Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure für noch höhere ionale Konzentrationen zu ermitteln, wurden Versuche ausgewertet, in denen das Gleichgewicht der Salpetrigsäure—Salpetersäure—Stickstoffoxid-Reaktion in wässriger Perchlorsäure bestimmt worden war. Der Zerfall der salpetrigen Säure nach der Gleichung $3 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- + 2 \text{NO}$ (3) wurde an Hand der Stickstoffoxidentwicklung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes verfolgt, wobei dafür gesorgt wurde, daß das Stickstoffoxid in der Lösung mit einer Stickstoffoxidatmosphäre von bekanntem NO-Partialdruck im Gleichgewicht stand.

Für diejenigen Perchlorsäurekonzentrationen, bei welchen die Bildung von Nitritacidium-Ion noch vernachlässigbar gering ist, läßt sich die Beziehung

$$(\text{HNO}_2) - x = [\text{HNO}_2] + 2 [\text{N}_2\text{O}_3] \quad (4)$$

aufstellen, wobei (HNO_2) die zu Beginn des Versuches vorhandene analytische Konzentration an salpetriger Säure (Nitrit) und x die Anzahl der im Laufe des Versuches nach Gl. (3) zerfallenen Mole an salpetriger Säure pro Liter Versuchslösung bedeuten.

⁴ Runde Klammern bedeuten analytische Konzentrationen, eckige Klammern wahre Konzentrationen (Mol/l).

⁵ *E. Abel* und *E. Neusser*, Mh. Chem. 54, 855 (1929).

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Salpetrigsäure—Salpetersäure—Stickstoffoxid-Reaktion beträgt:

$$\frac{[\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] f_{\text{HNO}_3}^2 p_{\text{NO}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HNO}_2]^3 f_{\text{HNO}_2}^3} = 31 \quad (25^\circ\text{C})^6. \quad (5)$$

Dabei gilt:
$$[\text{H}^+] = (\text{H}^-) - (\text{HNO}_2) + \frac{x}{3}$$

und
$$[\text{NO}_3^-] = \frac{x}{3}.$$

Für die Reaktion $2 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ wurde zunächst die thermodynamische Gleichgewichtskonstante von *Turney*⁷ verwendet:

$$K = 0,20 \quad (20^\circ\text{C}). \quad (6)$$

Unter der Annahme, daß die Aktivitätskoeffizienten der beiden elektrisch neutralen Moleküle HNO_2 und N_2O_3 auch bei hohen ionalen Konzentrationen nur unerheblich voneinander abweichen, ergibt sich daraus die Beziehung

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_3] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HNO}_2]^2 f_{\text{HNO}_2}} = 0,20. \quad (7)$$

Eine thermodynamische Abschätzung zeigt, daß diese Beziehung auch für 25°C angewandt werden kann, da der Temperatureinfluß in diesem Falle viel geringer ist als der mittlere Fehler bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K .

Aus den Gleichungen (4), (5) und (7) mit den Unbekannten $[\text{HNO}_2]$, $[\text{N}_2\text{O}_3]$ und f_{HNO_2} läßt sich der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure berechnen. Die Ergebnisse einiger Versuche sind in Tab. 1 angegeben. In der Abbildung ist die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der ionalen Konzentration in Form einer Kurve dargestellt. Die Steigung dieser Kurve sinkt bei einer Konzentration von etwa 6 Mol/l Perchlorsäure plötzlich ab. Von hier an ist also die Voraussetzung für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten aus den angeführten Gleichgewichten nicht mehr gegeben, da die Bildung von Nitritacidium-Ion bereits in Erscheinung tritt. (In Übereinstimmung damit stehen die spektroskopischen Ergebnisse sowohl von *Singer* und *Vamplew*⁸ als auch von *Turney* und *Wright*⁹, welche finden, daß die Umwandlung von HNO_2 in Nitritacidium-Ion bei einem Perchlorsäuregehalt von etwa 6 Mol/l deutlich merkbar zu werden beginnt.)

⁶ G. N. Lewis und M. Randall, „Thermodynamik“, Verlag Springer (1927), S. 524.

⁷ T. A. Turney, J. chem. Soc. **1960**, 4263.

⁸ K. Singer und P. A. Vamplew, J. chem. Soc. **1956**, 3971.

⁹ T. A. Turney und G. A. Wright, J. chem. Soc. **1958**, 2415.

Tabelle 1

(HClO ₄)	(HNO ₂)	<i>x</i>	^j (ionale Kon- zentration)	<i>f</i> _{HNO₂}	ⁱ <i>f</i> _{HNO₂} nach Gl. (1)	^f <i>f</i> _{HNO₂} nach Gl. (2)
1,004	0,1869	0,1174	2,086	1,17	1,15	1,13
2,001	0,2029	0,1154	4,079	1,24	1,26	1,28
3,004	0,1925	0,0985	6,074	1,38		
4,085	0,2053	0,1028	8,239	1,58		
5,174	0,3098	0,1841	10,471	1,74		
6,005	0,2708	0,1530	12,112	1,85		
6,420	0,2911	0,1666	12,951	(1,86)		
7,532	0,2802	0,0878	15,123	(1,00)		
7,706	0,2585	0,0579	15,451	(0,82)		

Turney berechnete die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Distickstofftrioxidbildung (6) ohne Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure. Er führte seine Versuche bei einer Perchlorsäurekonzentration unterhalb von 6 Mol/l durch, so daß die Bildung von Nitritacidium-Ion noch nicht störend in Erscheinung trat. Der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure weicht jedoch bei den angewandten Konzentrationen (ionale Konzentration zwischen 9 und 12) bereits stark von Eins ab. Es wurde daher die Konstante *K* aus den Versuchsergebnissen von *Turney*⁷ — unter Verwendung einer Rechenmethode, welche der von dem genannten Autor angewandten analog ist — mit Hilfe der von uns gefundenen Werte für den Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure neu berechnet.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen von *Turney* ergibt sich die Konstante *K* mit Hilfe der folgenden Beziehung:

$$\frac{(\text{HNO}_2)}{D} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon K}} \sqrt{\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{HNO}_2} D}} + \frac{2}{\varepsilon} \quad (8)$$

D ist hierbei die Extinktion bei 6563 Å (gemessen an einer 1-cm-Küvette) und ε der molare Extinktionskoeffizient des Distickstofftrioxides. Für die analytische Konzentration der salpetrigen Säure gilt:

$$(\text{HNO}_2) = [\text{HNO}_2] + 2 [\text{N}_2\text{O}_3].$$

Wenn man den Quotienten

$$y = \frac{(\text{HNO}_2)}{D}$$

in einem Koordinatensystem als Ordinate gegen den Ausdruck

$$x = \sqrt{\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{HNO}_2} D}}$$

als Abszisse aufträgt, erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Konstante K berechnet werden kann. Die Gleichung der Geraden, die sich den gegebenen Punkten am besten anpaßt, wurde durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Für die Konstante K wurde der Wert

$$K = 0,19 \quad (9)$$

erhalten.

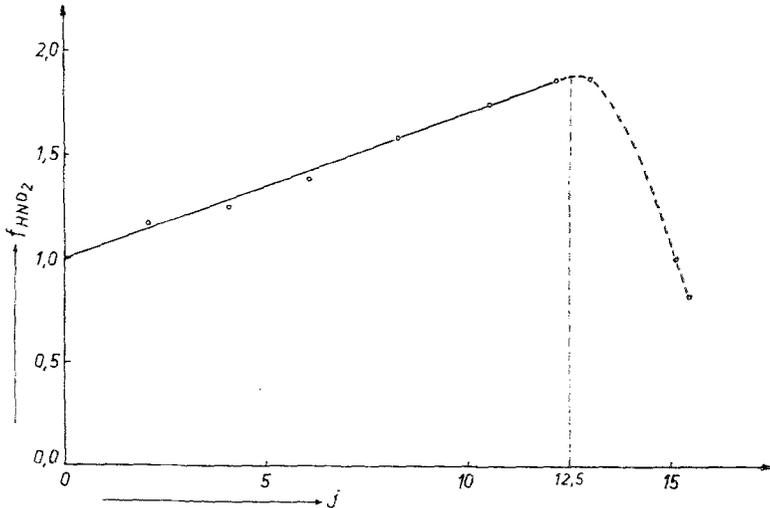


Abb. 1.

Im Falle der Verteilung von Distickstofftrioxid zwischen wässriger Perchlorsäure und Toluol ergibt sich der Wert für die Konstante K aus den Versuchsergebnissen von *Turney* nach der Beziehung

$$\frac{(\text{HNO}_2)_{\text{aqu.}}}{[\text{N}_2\text{O}_3]_{\text{Toluol}}} = \sqrt{\frac{C a_{\text{H}_2\text{O}}}{K f_{\text{HNO}_2}}} \frac{1}{V[\text{N}_2\text{O}_3]_{\text{Toluol}}} + 2C, \quad (10)$$

wobei

$$C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_3]_{\text{aqu.}}}{[\text{N}_2\text{O}_3]_{\text{Toluol}}}$$

ist. Die Beziehung (10) stellt die Gleichung einer Geraden dar, aus deren Steigung sich die Konstante K berechnen läßt. Es wurde der Wert

$$K = 0,13 \quad (11)$$

erhalten.

Als Mittel der beiden Werte (9) und (11) ergibt sich somit für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Distickstofftrioxidbildung

$$K = 0,16 \quad (20^\circ \text{C}) \quad (12)$$

Mit Hilfe dieses Wertes für die Konstante K wurde der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure nochmals berechnet und eine Korrektur der in Tab. 1 angegebenen Werte durchgeführt. Die Abhängigkeit des nach diesem Verfahren ermittelten Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure von der ionalen Konzentration ergibt sich als linear und läßt sich für den Bereich von $j = 0$ bis $j = 12$ durch folgende Gleichung darstellen:

$$f_{\text{HNO}_2} = 1 + 0,067 j. \quad (13)^{10}$$

In Tab. 2 sind die gefundenen Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure den nach Gl. (13) berechneten gegenübergestellt.

Tabelle 2

j	2,086	4,079	6,074	8,239	10,471	12,112
f_{HNO_2} (experimentell)	1,16	1,23	1,36	1,55	1,70	1,80
f_{HNO_2} (nach Gl. 13)	1,14	1,27	1,40	1,55	1,70	1,81

Die Versuche wurden bei 25°C durchgeführt, doch zeigten *Abel* und *Schmid*², daß der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure im Bereich von 0 bis 60°C praktisch von der Temperatur unabhängig ist.

¹⁰ Gleichung (13) führt für $j \ll 1$ in Analogie zu (2) zu: $\log f_{\text{HNO}_2} = 0,029 j$, Gleichung (1) hingegen zu: $\log f_{\text{HNO}_2} = 0,035 j$.