

Bestimmung des Gleichgewichts der salpetrigen Säure mit Nitritacidium-Ion auf chemischem Wege

Von

Hermann Schmid und Peter Krenmayr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Eingegangen am 12. Dezember 1966)

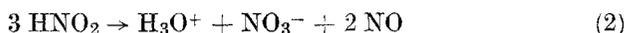
Die Struktur des Nitritacidium-Ions¹ kann nach einer Interpretation von *Seel* mit der Mesomerie zwischen zwei Grenzzuständen A und B (s. S. 428) erklärt werden. Es ist anzunehmen, daß sich bei einer Verminderung der Aktivität des Wassers der Resonanzzustand des Ions in Richtung von A nach B verschiebt. In sehr schwach perchlorsaurer, wäßriger Lösung läßt sich die Gleichgewichtskonstante der Bildung des Nitritacidium-Ions aus salpetriger Säure und Wasserstoffion aus kinetischen Daten von *Hermann Schmid* näherungsweise berechnen. In sehr stark perchlorsaurer, wäßriger Lösung läßt sich diese Gleichgewichtskonstante unter Verwendung der Säurefunktion J_0 aus Gleichgewichtsmessungen des Salpetersäurezerfalles ermitteln. (Der gefundene Wert stimmt mit den von *Seel* und von *Deno, Berkheimer, Evans* und *Peterson* aus optischen Untersuchungen erhaltenen Werten und mit dem kürzlich von *Gerhard Schmid* und *U. Neumann* mit Hilfe der NO/NO⁺-Elektrode gemessenen Wert großordnungsmäßig überein.) Der von *Challis* und *Ridd* gefundene „Mediumeffekt“ bei der Diazotierung aromatischer Amine in perchlorsaurer, wäßriger Lösung kann durch die oben erwähnte Verschiebung in der Resonanzstruktur des Nitritacidium-Ions erklärt werden.

Salpetrige Säure kann sich in sauren Lösungen wie eine Base (im *Brönstedtschen* Sinne) verhalten und unter Aufnahme eines Protons in ein positiv geladenes Ion (Nitritacidium-Ion) übergehen:



¹ Die Bezeichnung Nitritacidium-Ion entspricht den „Richtsätzen für die Nomenklatur der anorganischen Chemie“, Chem. Ber. 1959, XLVII—LXXXV (Sonderdruck vom Verlag Chemie, Weinheim, S. 14).

Um die Konzentration dieses Ions in perchlorsauren Lösung zu bestimmen, wurde der Zerfall der salpetrigen Säure nach der Gleichung



durch Messen der entstandenen Menge an Stickstoffoxid bis zur Einstellung des Gleichgewichtes verfolgt². Die Versuche wurden bei $25,0 \pm 0,05^\circ \text{C}$ durchgeführt.

Bezeichnet man mit (NO_2^-) die zu Beginn des Versuches vorhandene, analytische Konzentration an Nitrit und mit x die Anzahl der im Laufe des Versuches nach Gl. (2) zerfallenen Mole an salpetriger Säure (pro Liter Versuchslösung), so lassen sich folgende Beziehungen aufstellen³:

$$(\text{NO}_2^-) - x = [\text{HNO}_2] + 2 [\text{N}_2\text{O}_3] + [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] \quad (3)$$

$$(\text{HClO}_4) - (\text{NO}_2^-) + \frac{x}{3} = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] \quad (4)$$

Zusammen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten der Salpetrigsäure—Salpetersäure—Stickstoffoxid-Reaktion

$$\frac{[\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] f_{\text{HNO}_3}^2 p_{\text{NO}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HNO}_2]^3 f_{\text{HNO}_2}^3} = 31 \quad (25^\circ \text{C})^4 \quad (5)$$

und der Salpetrigsäure—Distickstofftrioxid-Reaktion

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_3] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HNO}_2]^2 f_{\text{HNO}_2}} = 0,16 \quad (20^\circ \text{C})^{5,6} \quad (6)$$

ergibt sich ein System von vier Gleichungen, aus dem sich eine kubische Gleichung in bezug auf die Unbekannte $[\text{HNO}_2]$ ableiten läßt. Aus dieser kubischen Gleichung wurde $[\text{HNO}_2]$ berechnet; die Unbekannten $[\text{N}_2\text{O}_3]$ und $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+]$ ergaben sich dann aus den Gl. (6) und (3). Der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure wurde der Beziehung

$$f_{\text{HNO}_2} = 1 + 0,067 j$$

² Über der Lösung befand sich eine NO-Atmosphäre. Durch ständige Schüttelung des Reaktionsgefäßes mußte für eine Gleichgewichtseinstellung des NO zwischen Gasraum und Lösung gesorgt werden. Es wurde eine Apparatur aufgebaut, wie sie im Prinzip schon von *Emil Abel* und *Hermann Schmid* beschrieben worden ist (*Z. physik. Chem.* **134**, 279 [1928]).

³ Runde Klammern bedeuten analytische Konzentrationen, eckige Klammern wahre Konzentrationen (Mol/l).

⁴ *G. N. Lewis* und *M. Randall*, „Thermodynamik“, Verlag Springer (1927), S. 524.

⁵ *Hermann Schmid* und *P. Krenmayr*, *Mh. Chem.* **98**, 417 (1967).

⁶ Eine thermodynamische Abschätzung zeigt, daß der Temperatureinfluß auf die Gleichgewichtskonstante der Salpetrigsäure—Distickstofftrioxid-Reaktion so gering ist, daß der vorliegende Wert für die Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse bei 25°C ohne weiteres angewandt werden kann.

entnommen ($j = \text{ionale Konzentration}$)⁵. Da zu Beginn der Reaktion keine Salpetersäure vorhanden war, gilt:

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

Es zeigte sich, daß auf diese Weise die Konzentration des Nitritacidium-Ions erst bei einem Perchlorsäuregehalt von mindestens 6 Mol/l bestimmt werden kann. (Bei geringerem Säuregehalt ist die Konzentration des Ions so klein, daß sie auch mit Hilfe der Ultravioletspektroskopie nicht mehr genau gemessen werden konnte^{7, 8}.) In verdünnten Perchlorsäurelösungen schließlich läßt sich das Ion nur mehr mit Hilfe der Ergebnisse der chemischen Kinetik nachweisen⁹.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) für die Versuche mit einem Perchlorsäuregehalt oberhalb von 6 Mol/l ist die Kenntnis der entsprechenden Säurefunktion¹⁰ in diesem Konzentrationsbereich erforderlich. Die Säurefunktion soll zunächst ganz allgemein mit S_0 bezeichnet werden ($S_0 = -\log s_0$):

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+]}{[\text{HNO}_2] s_0}; \quad (7)$$

$$\log K = \log \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+]}{[\text{HNO}_2]} + S_0. \quad (8)$$

Wenn man in einem Diagramm den negativen Wert der Säurefunktion J_0 , die von *Deno, Berkheimer, Evans* und *Peterson*¹¹ in wäßriger Perchlorsäure experimentell ermittelt worden ist, als Ordinate gegen die aus den Gleichgewichtsmessungen des Salpetrigsäurezerfalls ermittelten Werte von $\log ([\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+]/[\text{HNO}_2])$ als Abszisse aufträgt, so erhält man eine Gerade, die in guter Näherung die Steigung 1 besitzt ($\text{tg } \alpha = 1,09$). Dies zeigt, daß sich die salpetrige Säure in diesem Konzentrationsbereich wie eine Triphenylcarbinolbase (Säurefunktion J_0) und nicht wie eine Arylaminbase (Säurefunktion H_0) verhält, was mit den Ergebnissen der Untersuchungen von *Turney* und *Wright*⁸ und von *Deno, Berkheimer, Evans* und *Peterson*¹¹ in perchlorsauren Lösungen, sowie von *Seel* und *Winkler*¹² in schwefelsauren Lösungen übereinstimmt.

Tab. 1 zeigt die nach Gl. (8) berechneten Werte für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K . Um aus den Werten J_0 von *Deno* und

⁷ *K. Singer* und *P. A. Vamplew*, *J. chem. Soc.* **1956**, 3971.

⁸ *T. A. Turney* und *G. A. Wright*, *J. chem. Soc.* **1958**, 2415.

⁹ Siehe *Hermann Schmid*, *Chemiker-Ztg.* **86**, 809 (1962).

¹⁰ *M. A. Paul* und *F. A. Long*, *Chem. Rev.* **57**, 1 (1957).

¹¹ *N. C. Deno, H. E. Berkheimer, W. L. Evans* und *H. J. Peterson*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2344 (1959).

¹² *F. Seel* und *R. Winkler*, *Z. physik. Chem. [N. F.]* **25**, 217 (1960).

Mitarb. die Säurefunktion für die einzelnen Versuchslösungen zu erhalten, wurde für die jeweilige ionale Konzentration interpoliert und dann auf die entsprechende Wasserstoffionenkonzentration umgerechnet. Es wurde

Tabelle 1

(HClO ₄)	6,005	6,420	7,532	7,706
(NO ₂ ⁻)	0,2708	0,2911	0,2802	0,2585
<i>x</i>	0,1530	0,1666	0,0878	0,0579
<i>p</i> _{NO} (atm.)	0,9559	0,9609	0,9617	0,9638
<i>j</i>	12,112	12,951	15,123	15,451
[HNO ₂]	0,103	0,103	0,075	0,064
[N ₂ O ₃]	0,007	0,008	0,007	0,005
[H ₂ O · NO ⁺]	0,002	0,005	0,103	0,127
$\log \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}\Theta^+]}{[\text{HNO}_2]}$	0,30 — 2	0,70 — 2	0,14	0,30
<i>J</i> ₀	— 6,62	— 7,15	— 8,68	— 8,92
$\log K$	(— 8,32)	— 8,45	— 8,54	— 8,62

dabei vorausgesetzt, daß der Wert von *j*₀¹³ bei konstanter ionaler Konzentration direkt proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist.

Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) ergibt sich im Mittel

$$K = 2,9 \cdot 10^{-9} \quad (25^\circ \text{C}). \quad (9)$$

Tabelle 2

<i>K</i>	Temp. (°C)	Art der Bestimmung	Verwendete Säure	Autor
2,5 · 10 ⁻⁷	20	Spektroskopie	Perchlorsäure	Turney u. Wright ⁸
1,4 · 10 ⁻⁸	20	Spektroskopie	Schwefelsäure	Seel u. Winkler ¹²
7,8 · 10 ⁻⁹	25	Spektroskopie	Perchlorsäure	Deno, Berkheimer, Evans u. Peterson ¹¹
2,9 · 10 ⁻⁹	25	Gleichgewichtsmessung	Perchlorsäure	vorliegende Arbeit
8,0 · 10 ⁻⁹		Elektrochem. Messung		Gerhard Schmid u. U. Neumann ¹⁴

In Tab. 2 sind alle bisher gefundenen Werte für die Gleichgewichtskonstante *K* zusammengestellt. Wenn man für *K* das Mittel der vier einander am nächsten kommenden Werte annimmt, so erhält man

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+]}{[\text{HNO}_2]j_0} = 8 \cdot 10^{-9}. \quad (10)$$

Die Tatsache, daß der Anstieg der Konzentration des Nitritacidium-Ions mit dem Säuregehalt nicht durch die Säurefunktion *H*₀, sondern

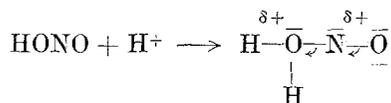
¹³ *J*₀ = — log *j*₀.

¹⁴ Gerhard Schmid und U. Neumann, Vortrag bei der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft am 20. Mai 1966 in Freudenstadt.

durch die Funktion J_0 bestimmt wird, zeigt, daß das Wasser nur durch eine lockere Bindung an die NO^+ -Gruppe gebunden ist. (Die Säurefunktion J_0 wurde an Triphenylcarbinolbasen ermittelt, welche bei Aufnahme eines Protons ein Molekül Wasser abspalten; die Säurefunktion H_0 an Arylaminbasen, bei welchen die Aufnahme eines Protons mit keiner Abgabe oder Lockerung eines Wassermoleküls verbunden ist.) Eine Bindung zwischen der NO^+ -Gruppe und einem Wassermolekül ist jedenfalls vorhanden, wie die Arbeiten von *Seel*^{15, 12} beweisen, welcher fand, daß beim Verdünnen einer Lösung von „blauer Schwefelsäure“ mit Wasser die Farbe schon in einem Konzentrationsbereich verschwindet, in welchem praktisch noch keine salpetrige Säure vorhanden ist. Da die Farbe der „blauen Schwefelsäure“ auf der Bildung des Stickstoffoxid-nitrosyl-Ions $\text{NO} \cdot \text{NO}^+$ beruht, muß angenommen werden, daß in diesem Bereich bereits ein Molekül Wasser in solcher Weise an NO^+ gebunden ist, daß es durch Stickstoffoxid nicht mehr verdrängt werden kann.

Während in konzentrierten Säurelösungen nur eine relativ lockere Bindung zwischen der NO^+ -Gruppe und einem Molekül Wasser besteht, ist diese Bindung in verdünnten Säurelösungen wesentlich stärker. Dafür sprechen sowohl Messungen der Austauschgeschwindigkeit von ^{18}O zwischen Wasser und salpetriger Säure in schwach saurer Lösung¹⁶ als auch kinetische Untersuchungen. So verläuft z. B. die Diazotierung aromatischer Amine in verdünnten perchlorsauren Lösungen unter entsprechenden Bedingungen über eine Reaktion des freienamins (beziehungsweise des Aminium-Ions) mit dem Nitritacidium-Ion⁹, wobei der Anstieg der Diazotierungsgeschwindigkeit mit dem Säuregehalt (bei konstanter Salpetrigsäure- und Amin-, beziehungsweise Aminium-Ionen-Konzentration) nicht durch die Säurefunktion J_0 bestimmt wird, sondern wesentlich geringer ist¹⁷.

Andererseits sprechen Gründe dafür, daß bei der Anlagerung eines Protons an die salpetrige Säure die zentrale Stickstoff—Sauerstoff-Bindung geschwächt wird, wobei sich die positive Ladung weitgehend über das ganze Molekül verteilen kann:



Würde es sich nämlich bei der Bildung des Nitritacidium-Ions um eine „einfache“ Protonenanlagerung handeln, so müßte sie ungewöhnlich rasch verlaufen (vgl. z. B. den Protonenaustausch zwischen Hydroniumion und

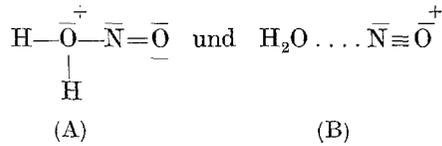
¹⁵ *F. Seel* und *H. Sauer*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **292**, 1 (1957).

¹⁶ *G. Stedman*, *J. chem. Soc.* **1959**, 3466.

¹⁷ *B. C. Challis* und *J. H. Ridd*, *Proc. chem. Soc.* **1960**, 245; **1961**, 173; *B. C. Challis*, Thesis, University of London (1960).

Alkohol). *H. Schmid* und *Woppmann* konnten jedoch die Geschwindigkeitskoeffizienten und die Aktivierungsgrößen dieser Reaktion experimentell bestimmen¹⁸, was dafür spricht, daß die Protonenanlagerung mit einer Lockerung der N—O-Bindung verbunden und daher die Aktivierungsenthalpie gegenüber einer „einfachen“ Protonenanlagerung erhöht ist.

Die vorstehenden Überlegungen stehen in Übereinstimmung mit der Ansicht von *Seel*¹⁹, daß die Struktur des Nitritacidium-Ions mit der Mesomerie zwischen den beiden Grenzzuständen



erklärt werden kann. Es ist anzunehmen, daß sich der Resonanzzustand des Ions bei Übergang von verdünnter zu konzentrierter Säurelösung allmählich in Richtung von Struktur A zur Struktur B hin verschiebt. Da mit dieser Verschiebung eine Lockerung des an die NO⁺-Gruppe gebundenen Wassers verbunden ist, geht das Verhalten der salpetrigen Säure immer mehr von dem einer Arylaminbase in das einer Triphenylcarbinolbase über. Bei mittlerem Perchlorsäure-(Schwefelsäure-)Gehalt und konstanter Salpetrigsäurekonzentration ist der Anstieg der Konzentration des Nitritacidium-Ions größer als der Anstieg von h_0 , jedoch kleiner als der Anstieg von j_0 . Daraus ergibt sich von selbst das Auftreten eines „Mediumeffektes“ bei der Diazotierung aromatischer Amine mittels Nitritacidium-Ion, welchen *Challis* und *Ridd*¹⁷ beobachtet haben. Die genannten Autoren untersuchten die Kinetik der Diazotierung von p-Nitroanilin und o-Chloranilin in perchlorsauren, wäßrigen Lösungen in einem Bereich, in welchem die Nitrosierung des freien Amins durch Nitritacidium-Ion geschwindigkeitsbestimmend ist (0,5 bzw. 0,1 Mol/l HClO₄). Bei gegebener Konzentration an salpetriger Säure und Aminium-Ion sollte entsprechend der Gleichung

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = k [\text{RNH}_2] [\text{H}_2\text{ONO}^+] = k' \frac{[\text{RNH}_3^+]}{h_0} [\text{HNO}_2] h_0$$

eine Erhöhung der ionalen Konzentration und deren Einfluß auf h_0 keine Veränderung der Geschwindigkeitskonstante k' bewirken (sofern sich die salpetrige Säure wie eine Arylaminbase verhält). Es zeigte sich jedoch, daß durch eine Zugabe von Perchloraten ein starkes Ansteigen des Wertes von k' bewirkt wird. *Challis* und *Ridd* versuchten diesen „Mediumeffekt“ zunächst durch einen primären Salzeffekt (Erleichterung der Abgabe von

¹⁸ *Hermann Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **90**, 903 (1959).

¹⁹ *F. Seel*, Angew. Chem. **68**, 279 (1956).

Wasser im Übergangszustand) zu erklären¹⁷. Da jedoch die Geschwindigkeit der Reaktion nahe an die Stoßgeschwindigkeit heranreicht und es daher sehr unwahrscheinlich ist, daß die Aktivitätskoeffizienten einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, glauben sie jetzt, daß es sich um einen sekundären Salzeffekt handelt (Anstieg der Gleichgewichtskonzentration des Nitritacidium-Ions)²⁰. Dies stimmt mit der oben angeführten Ansicht über die Entstehung des „Mediumeffektes“ überein.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Konzentration des Nitritacidium-Ions nicht im ganzen Konzentrationsbereich einer wäßrigen Säurelösung unter Anwendung der Säurefunktion H_0 oder J_0 aus ein und derselben Gleichgewichtskonstante berechnet werden kann. Die Gleichgewichtskonstante K [Gl. (10)] kann im Zusammenhalt mit der Säurefunktion J_0 eben nur in dem Bereich herangezogen werden, in welchem die Konzentration des Nitritacidium-Ions bei konstanter Salpetrigsäurekonzentration dem Anstieg von j_0 folgt. In verdünnten Säurelösungen muß die Konzentration des Nitritacidium-Ions durch eine andere Gleichgewichtskonstante (K') bestimmt werden:

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

Und zwar muß K' größer sein als K , weil im mittleren Säurebereich die Konzentration des Nitritacidium-Ions bei Verminderung des Säuregehaltes langsamer absinkt als j_0 . Eine direkte Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K' ist nicht möglich, da die Konzentration des Nitritacidium-Ions bei niederem Säuregehalt nicht mehr gemessen werden kann. Es können jedoch die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen von *Hermann Schmid* und *Woppmann*¹⁸ für eine näherungsweise Berechnung von K' herangezogen werden. Für die Geschwindigkeit der Diazotierung von Anilin in schwach perchlorsaure Lösung (Perchlorsäurekonzentration in der Größenordnung von 10^{-3} Mol/l) und bei verschwindender Nitrit-Ionen-Konzentration gilt das Zeitgesetz

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k'' [\text{HNO}_2]^2, \quad (11)$$

für welches *Hermann Schmid* und *Woppmann* bei 25° C die Geschwindigkeitskonstante

$$k'' = 9,48 \text{ pro Sekunde} \quad (12)$$

ermittelten¹⁸. Die zeitbestimmende Reaktion ist in diesem Falle der Umsatz

²⁰ *B. C. Challis* und *J. H. Ridd*, *J. chem. Soc.* **1962**, 5197.

zwischen Nitritacidium-Ion und Nitrit-Ion zu Distickstofftrioxid. Nach der *Brönstedtschen* Theorie des aktivierten Komplexes ergibt sich daraus:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] [\text{NO}_2^-]^2, \quad (13)$$

wobei κ den wirklichen Geschwindigkeitskoeffizienten der Distickstofftrioxidbildung darstellt. Durch Umrechnung erhält man die Gleichung:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa K' K_{\text{HNO}_2} [\text{HNO}_2]^2 \quad (14)$$

(K_{HNO_2} ist die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure). Ein Vergleich mit Gl. (11) ergibt schließlich:

$$k'' = \kappa K' K_{\text{HNO}_2} \quad (15)$$

*Eigen*²¹ konnte für eine Reihe von Reaktionen zwischen zwei entgegengesetzt geladenen, einwertigen Ionen die wahren Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmen und fand im Mittel einen Wert von etwa

$$\kappa' = 5 \cdot 10^{10}.$$

Dieselbe Größenordnung findet man auch, wenn man den Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Theorie von *Debye*²² für 25° C berechnet. Wenn man für κ den Wert $5 \cdot 10^{10}$ annimmt, erhält man nach Gl. (15) für die Gleichgewichtskonstante K' :

$$K' = 4 \cdot 10^{-7} \quad (25^\circ \text{C})^{23}.$$

Mit Hilfe dieses Zahlenwertes läßt sich die Konzentration des Nitritacidium-Ions bei sehr niedrigem Säuregehalt näherungsweise berechnen. Wenn es gelingen würde, für das Nitritacidium-Ion eine eigene Säurefunktion aufzustellen, welche zwischen H_0 und J_0 liegen müßte, so könnte man aus nur einer Gleichgewichtskonstante (K') die Konzentration des Ions für jeden beliebigen Säuregehalt der Lösung erhalten.

²¹ *M. Eigen*, Z. Elektrochem. **64**, 115 (1960).

²² *P. Debye*, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 265 (1942).

²³ Vgl. *Hermann Schmid*, Chemiker-Ztg. **86**, 811 (1962).