

Zur thermischen Zersetzung der hochkonzentrierten Salpetersäure

Elmar-M. Horn*, **Helmuth Keiser**** und **Klaus Schoeller***

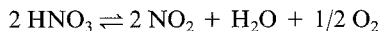
Bayer AG, IN-ATÜ Werkstofftechnik* bzw. ZF-T Verfahrenstechnik**,
D-5090 Leverkusen 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 28. Juli 1986. Angenommen 27. November 1986)

Thermal Decomposition of Highly Concentrated Nitric Acid

The thermal decomposition of highly concentrated nitric acid was observed at atmospheric pressure between 0 and 60 °C for up to 273 d.

The decomposition of highly concentrated nitric acid



is a second order reaction in nitric acid. The reversible reaction proceeds to equilibrium.

The velocity and equilibrium constants were obtained by kinetic evaluation of the readings for HNO_3 and NO_2 . The activation energy for decomposition was -134 kJ/mol .

(*Keywords: Highly concentrated nitric acid; Thermal decomposition; Kinetics*)

Einleitung und Problemstellung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Aluminium-Werkstoffen in hochkonzentrierter Salpetersäure wurde der thermische Zerfall dieser Säure betrachtet. Die Kenntnis des thermischen Verhaltens der hochkonzentrierten Salpetersäure ist hinsichtlich Lagerung, Transport, Umsetzungen und Korrosionsuntersuchungen von Bedeutung.

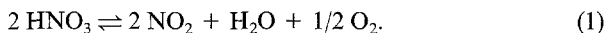
Aus dem Schrifttum ist zu entnehmen, daß sämtliche Messungen zum Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure nur bei Temperaturen oberhalb 50 °C durchgeführt wurden. Für den Salpetersäure-Zerfall unter drucklosen Bedingungen liegen bisher keine Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Zerfallgeschwindigkeitskonstanten vor.

Stand der Technik, Literatur

Bereits seit *Scheele* (1777) ist der thermische Zerfall der Salpetersäure bekannt [1]. Von *Berthelot* (1898 bis 1901) wurde festgestellt, daß sich reine Salpetersäure

auch bei Raumtemperatur sehr langsam zersetzt [2—4]. Dieser Befund wird von *Atroshchenko* [5] bestätigt. *Stern* u. a. [6] bringen eine Übersicht der bis 1959 bekannt gewordenen Literatur zum Zerfall der Salpetersäure in der Gasphase, der flüssigen Phase sowie unter Lichteinfluß.

Reine Salpetersäure zerfällt in der flüssigen Phase nach der summarischen Gleichung



Über den Reaktionsmechanismus liegen unterschiedliche Ansichten vor. Aufgrund von Untersuchungen des Salpetersäure-Zerfalls zwischen 50 und 80 °C stellten *Franck* und *Schirmer* [7] fest, daß die Zerfallsrate dem Konzentrationsverhältnis $[\text{HNO}_3]^2/[\text{H}_2\text{O}]$ proportional ist. Daraus folgt, daß die Salpetersäure in kleinen Anteilen in Distickstoffpentoxid N_2O_5 und Wasser



aufgespalten ist.

Der Salpetersäure-Zerfall wird somit durch den N_2O_5 -Zerfall gesteuert, der monomolekular, d. h. nach einer Reaktion 1. Ordnung verläuft. Aus dem Zerfall des N_2O_5 in der 100%igen Salpetersäure wurde bei 50 °C eine N_2O_5 -Ausgangskonzentration von 0.8% Massen-Anteilen errechnet. Demgegenüber wird von *Kazakov* u. a. [8] in einer Salpetersäure mit einem Stoffmengenanteil von 96.1% (Massen-Anteil von 98.9%* bei 108 °C ein N_2O_5 -Gehalt von 0.007% mitgeteilt. Die Aktivierungsenergie E_A des HNO_3 -Zerfalls wird mit -100 kJ/mol angegeben [7].

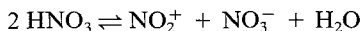
Robertson u. a. [9] und *Tait* u. a. [10] verfolgten den Zerfall der reinen Salpetersäure zwischen 54 und 88 °C. Sie bestimmten die Zerfallsrate innerhalb der ersten Stunde nach Versuchsbeginn durch Messen des Sauerstoffdruckes im abgeschlossenen System. Bestimmte, der Salpetersäure zugesetzte Stoffe veränderten die Zerfallsrate: Distickstoffpentoxid bewirkte eine massive Erhöhung, Wasser, Stickstoffdioxid, Schwefelsäure, Perchlorsäure, Nitrosyl-sulfat, Kalium-nitrat und -bisulfat führten zu einer Erniedrigung der Zerfallsrate.

Anfangs-Zerfallsraten der Salpetersäure bei 71 °C mit Zusätzen von je 10% Stoffmengenanteil:

| | HNO_3 | N_2O_5 | NO_2 | H_2O |
|------------------------------------|----------------|------------------------|---------------|----------------------|
| Massen-Anteil in % | 100 | 16.5 | 15.4 | 3.04 |
| Zerfallsrate in % Massen-Anteile/h | 2.42 | 19.7 | 0.95 | 0.13 |

Aus der Übersicht ist zu ersehen, daß Wasser den stärksten, NO_2 einen geringeren Einfluß auf die Inhibierung des Salpetersäure-Zerfalls ausübt. Die bei 55, 63 und 71 °C ermittelten Zerfallsraten der Salpetersäure in 10^{-5} mol/(l. s.) folgen einer *Arrhenius*-Beziehung. Gegenüber *Franck* und *Schirmer* [7] wurde eine erheblich höhere Aktivierungsenergie von -134 kJ/mol gefunden.

Es wurde ferner versucht, über die Ionengleichgewichte



und



* Berechnet unter der Voraussetzung, daß die Salpetersäure kein NO_2 enthält.

die monomolekulare Zersetzung des N_2O_5 als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Salpetersäure-Zerfalls nachzuweisen.

Tait u. a. [10] bestimmten die Zerfallsrate der Salpetersäure bei 65 und 70 °C in Abhängigkeit von der Konzentration zwischen 100 und 95% Massen-Anteilen durch Messung des gebildeten Volumens an Sauerstoff. Im Vergleich zu *Robertson* u. a. [9] wird eine etwas höhere Anfangs-Zerfallsrate, nämlich 2.85 Massen-%/h gefunden.

In Verbindung mit den Zerfallsmessungen führen theoretische Überlegungen dazu, daß N_2O_5 in der hochkonzentrierten Salpetersäure sowohl in ionisierter Form, $NO_2^+ + NO_3^-$, als auch in Molekülform vorliegen muß. Berechnungen aus dem N_2O_5 -Zerfall ergaben einen molekularen Massen-Anteil bei 65 °C von 3.2%, bei 70 °C von 5.4%.

Cordes u. a. [11] untersuchten den Salpetersäure-Zerfall bei 55, 65 und 75 °C. Die ermittelte Aktivierungsenergie lag mit -162 kJ/mol über dem von *Robertson* u. a. [9] gefundenen Wert. Das Verfahren der Sauerstoff-Messung entsprach der von *Tait* u. a. [10] beschriebenen Methode. Zusätze von NO_2 , KNO_3 , Nitroniumfluorosulfonat, NO_2SO_3F , und Kaliumfluorosulfonat ließen keinen Einfluß auf das Zerfallsverhalten der Salpetersäure erkennen; hinsichtlich des Stickstoffdioxids besteht damit ein Widerspruch zu *Robertson* u. a. [9].

Es wurde ferner versucht, den HNO_3 -Zerfall über freie Radikale, wie OH und NO_3 , zu erklären. *Fontana* [13, 14] und *Mason* u. a. [15] untersuchten den thermischen Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure in reiner Form sowie mit Anfangsgehalten an Stickstoffdioxid und Wasser. Bei Temperaturen von 71 bis 125 °C wurde der wesentlich durch O_2 im geschlossenen System erzeugte Gasdruck in Abhängigkeit von der Zeit und vom Anteil des Gasvolumens — 10 bis 80% — bestimmt.

Fontana [13] ermittelte für den HNO_3 -Zerfall bei 76, 85 und 107 °C bis zum Erreichen des Gleichgewichtsdruckes bei 22.4 bar folgende Versuchszeiten:

| Temperatur [°C]: | 76 | 85 | 107 | Gasvolumen-Anteil |
|---------------------|-------|-----|-----|-------------------|
| Versuchszeit [min]: | 2 000 | 750 | 125 | 53 bis 67% |

Bei 76 °C betrug der Gleichgewichtsdruck für 11.3% Gasvolumen-Anteil 88.3 bar.

Durch die gefundene lineare Abhängigkeit des Ausdrucks $\lg(P_{gl} - P_0)/(P_{gl} - P_t)$ von der Versuchszeit t wurde das Vorliegen der Reaktion 1. Ordnung (N_2O_5 -Zerfall) bestätigt. Hierbei bedeuten P_{gl} : Gleichgewichtsdruck, P_0 : Anfangsdruck, P_t : Druck zur Zeit t .

Für den Zerfall der Salpetersäure in N_2O_5 und H_2O wird ein bimolekularer Reaktionsmechanismus angenommen.

In Fortführung der Versuche von *Fontana* [13] wurden vom gleichen Bearbeiter [14] für den HNO_3 -Zerfall bei 115 und 125 °C Versuchszeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung bestimmt (Gasvolumen-Anteil: 55%):

115 °C: 60 min.

125 °C: 33 min.

Ferner wurde der Einfluß von 4.8% Massen-Anteilen Wasser in der reinen Salpetersäure auf deren Zerfall bei 85 °C geprüft: Nach 1 100 min Versuchszeit wurden durch die reine Säure 32.1 bar, durch die wasserhaltige Säure nur 12.4 bar (für 43% Anteil des Gasvolumens) erzeugt.

Durch Auswertung sämtlicher Versuchsergebnisse ergeben sich Zersetzungsgrade α von 0.147 (76 °C) bzw. von 0.263 (125 °C).

Mason u. a. [15] untersuchten ebenfalls den Einfluß von 1 bis 3% Massen-Anteilen Wasser auf die Druckentwicklung beim Zerfall NO_2 -haltiger Salpetersäure (2 bis 20% NO_2 ; 71 °C). Die Versuche wurden in Druckbehältern aus der Legierung AlMgSiCu zur Beurteilung der Lagerfähigkeit der Säure über Zeiträume von mehr als 150 h durchgeführt; Anteil des Gasvolumens: 10%. Bei einer Säure mit 12.5% Massen-Anteilen NO_2 wurden ohne Wasser 22 bar, mit 3% Massen-Anteilen Wasser dagegen nur 3.5 bar Zersetzungsdruck nach Ablauf der Lagerung festgestellt.

Kazakov u. a. [8] befaßten sich mit der Kinetik der Gleichgewichtseinstellung der Selbstionisierung der Salpetersäure und ihres Abspaltungsproduktes N_2O_5 . Bei der Auswertung von Untersuchungen über den Zerfall von Salpetersäuren mit Massen-Anteilen von 40 bis 99.6% bei 61 bis 202 °C wurden die Anfangszersetzungsraten in Abhängigkeit von der N_2O_5 -Konzentration untersucht. Aus den Geschwindigkeitskonstanten wurden bei 108 °C folgende N_2O_5 -Gehalte in Massen-Anteilen errechnet in 98.9%iger HNO_3 : $7 \cdot 10^{-3}\%$ N_2O_5 , in 41.7%iger HNO_3 : $8.6 \cdot 10^{-10}\%$ N_2O_5 .

Kazakov u. a. [16] verfolgten mikrokalorimetrisch den Zerfall von Salpetersäuren mit Massen-Anteilen von 84.9 bis 99.6% bei Temperaturen zwischen 61 und 129 °C. Im Vergleich zum Verlauf einer Reaktion 2. Ordnung vermindert sich die Zerfallsgeschwindigkeit langsamer. Unterhalb eines Massen-Anteils von 90% Salpetersäure wird eine Autokatalyse des Zerfalls beobachtet. Die Zerfallskonstante der 99.4%igen HNO_3 liegt um eine Größenordnung über der der 89%igen Säure.

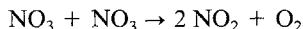
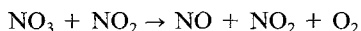
Kazakov u. a. [17] untersuchten analog [16] den Zerfall von Salpetersäuren mit Massen-Anteilen von 40 bis 82% zwischen 140 und 200 °C. Die Zerfallsreaktionen verlaufen autokatalytisch nach der Reaktion 1. Ordnung. Die Beschleunigung des Salpetersäure-Zerfalls wird einer Reaktion von Stickstoffdioxid mit Salpetersäure zugeschrieben.

Atroschenko u. a. [18] und Kutovoi u. a. [19] prüften den Zerfall der Salpetersäuren mit Massen-Anteilen von 68 bis 82% bei Temperaturen von 83 bis 95 °C. Der aus der zerfallenden Salpetersäure entweichende Sauerstoff wurde nach Abtrennung von Säuredämpfen und Stickoxiden gasvolumetrisch gemessen. Die Zerfallsgeschwindigkeiten nehmen sowohl mit der Temperatur als auch mit der Konzentration zu:

| Massen-Anteil: | °C | Massen-%/h |
|------------------------|----|----------------------|
| 68.4% HNO_3 : | 83 | $4.5 \cdot 10^{-2}$ |
| | 95 | $1.9 \cdot 10^{-1}$ |
| <hr/> | | |
| Massen-Anteil: | | |
| 82% HNO_3 : | 83 | $8.2 \cdot 10^{-2}$ |
| | 95 | $3.27 \cdot 10^{-1}$ |

Bei Zufügen von Stickstoffoxid vermindern sich die Zerfallsgeschwindigkeiten.

Zur Betrachtung des Salpetersäure-Zerfalls werden weitere Reaktionen des abgespaltenen Distickstoffpentoxids dargestellt:



Der Salpetersäure-Zerfall wird als Reaktion 2. Ordnung ausgewiesen. Für den Zerfall der 68,4%igen Salpetersäure wurde bei 90 °C nach einer Dauer von 480 s ein Zersetzungsgrad α von 0,583 ermittelt. Die Aktivierungsenergie E_A wird zu $-86,07 \text{ kJ/mol}$ angegeben [19].

Experimenteller Teil, Ergebnisse

Die nahezu 100%ige Salpetersäure wurde durch Vakuum-Destillation (18 °C, 55 mbar) aus p.a. Salpetersäure (96 bis 97%ig) gewonnen. Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung (Massen-Anteile in %):

HNO_3 : >99,9%.

NO_2 : 0,02 bis 0,05%.

In getrennten Versuchen wurde diese Säure bei Temperaturen von 0 bis 60 °C in Glasgefäßen gelagert.

Versuchsdurchführung

Für jeden Versuch wurden 500 ml destillierter hochkonzentrierter Salpetersäure in einem thermostatisierten Glaskolben bei Atmosphärendruck gelagert. Der Gasraum ($V = 800 \text{ ml}$) war durch einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Tropfenzähler abgeschlossen. Durchmischt wurde die Salpetersäure durch die aufsteigenden Sauerstoffbläschen nach Reaktion (1). Die Probenentnahme (10 ml) erfolgte bei Versuchen zwischen 0 und 30 °C in Abständen von jeweils 2 bis 7 d, bei den Versuchen zwischen 35 und 60 °C anfangs nach 6 h, danach täglich. Die Gesamtversuchsdauer betrug bis zu 273 d.

Die Bestimmung der Salpetersäure-Konzentration erfolgte durch potentiometrische Titration mit 0,1 mol/l NaOH. Das Ergebnis dieser Bestimmung ist zunächst als „Gesamtsäure a'' “ ausgewiesen. Der Massen-Anteil dieser Säure ist die Summe aus der aktuellen Konzentration und dem aus NO_2 durch Hydrolyse zusätzlich entstandenen Anteil HNO_3 und HNO_2 gemäß



Zur Bestimmung des NO_2 -Gehaltes in der Salpetersäure wurde eine Probenmenge (Glaskapsel) in einer Mischung aus 0,002 mol/l Permanganat und Schwefelsäure (auf 40 °C erwärmt) umgesetzt. Dabei wird der aus

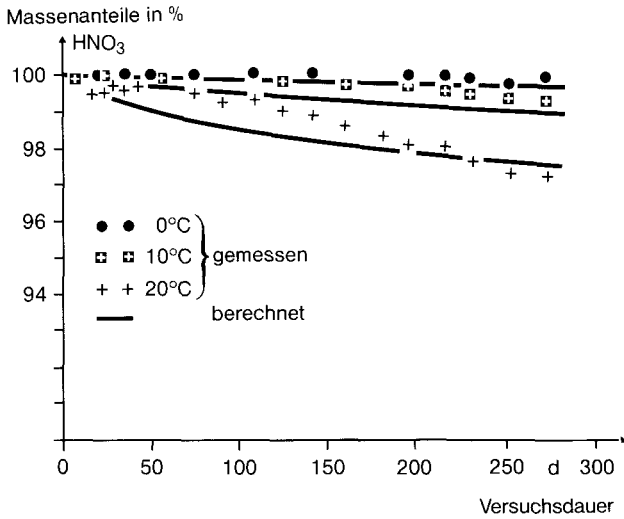


Abb. 1 a. Thermischer Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure; Abnahme der HNO_3 -Konzentration

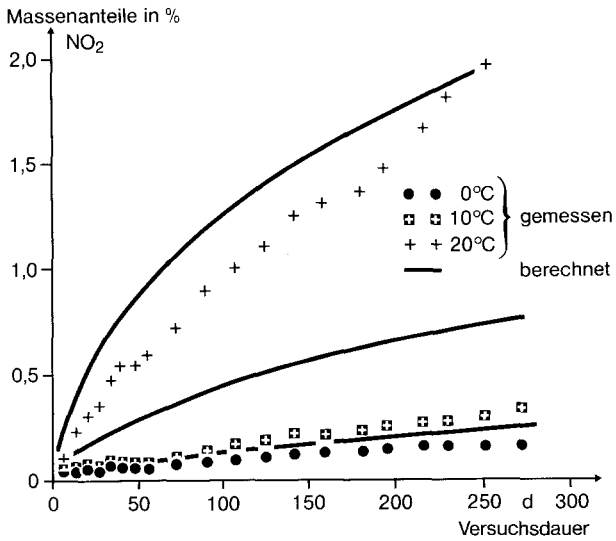


Abb. 1 b. Thermischer Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure; Bildung von NO_2

NO_2 entstandene Nitrit-Anteil durch Permanganat oxidiert [20] und liefert den Wert b .

Die Konzentrationen an Salpetersäure und Stickstoffdioxid ergeben sich daraus zu:

$$[\text{HNO}_3] = a - b; [\text{NO}_2] = 2b$$

Versuchsergebnisse

Abfall der Salpetersäure-Konzentration

Bei 0 bzw. 10 °C fallen die Massen-Anteile an Salpetersäure innerhalb von 273 d auf 99.8 bzw. 99.2% ab (Abb. 1 a).

Bei 20 °C nimmt die Salpetersäure-Konzentration schneller ab; nach 230 d ist der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht (Abb. 1 a).

Von 30 bis 50 °C wurde der Zerfall 66 bzw. 100 d lang verfolgt. Ausgehend von einem Massen-Anteil von 99.9% HNO_3 nahm die Salpetersäure-Konzentration innerhalb von 66 d wie folgt ab:

| | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| Temperatur °C | 30 | 35 | 40 | 50 |
| Massen-Anteil HNO_3 in % | 97.5 | 95.2 | 93.7 | 88.7 |

Bei 60 °C war die Salpetersäure-Konzentration nach 16 d auf einen Massen-Anteil von 89.8% abgefallen (Abb. 3 a).

Der Übergang in den Gleichgewichtszustand war bei 30 °C schwach, bei den höheren Temperaturen deutlich ausgeprägt.

Bildung von Stickstoffdioxid

Abbildung 1 b zeigt die Bildung von Stickstoffdioxid, bei Temperaturen von 0 bis 20 °C ausgehend von einem Massen-Anteil von 0.05%. Auffallend ist, daß selbst bei 0 °C (10 °C) innerhalb von 273 d Massen-Anteile von 0.14% (0.3%) entstehen. Die NO_2 -Bildung verläuft in etwa linear. Damit wird bestätigt, daß auch bei diesen Temperaturen ein — geringer — Zerfall der Salpetersäure zu beobachten ist.

Bei 20 °C ist der Übergang in einen Gleichgewichtszustand angedeutet.

Nach 66 d wurden bei Temperaturen von 30 bis 50 °C folgende Stickstoffdioxid-Konzentrationen gemessen:

| | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|
| Temperatur °C | 30 | 35 | 40 | 50 |
| Massen-Anteil NO_2 in % | 1.65 | 3.50 | 4.25 | 8.05 |

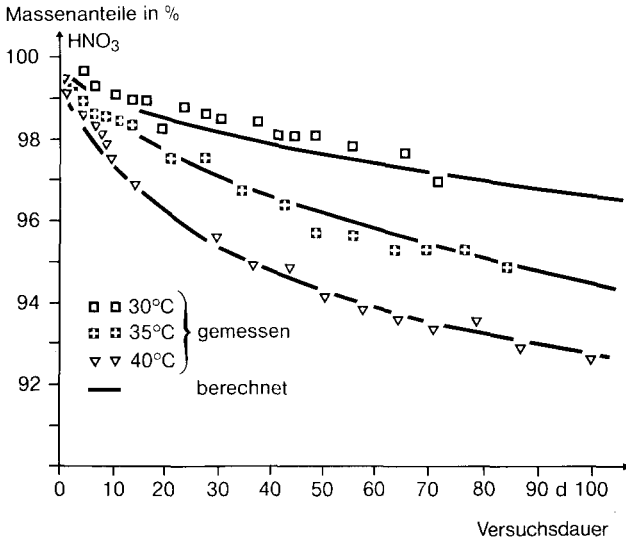


Abb. 2 a. Thermischer Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure; Abnahme der HNO₃-Konzentration

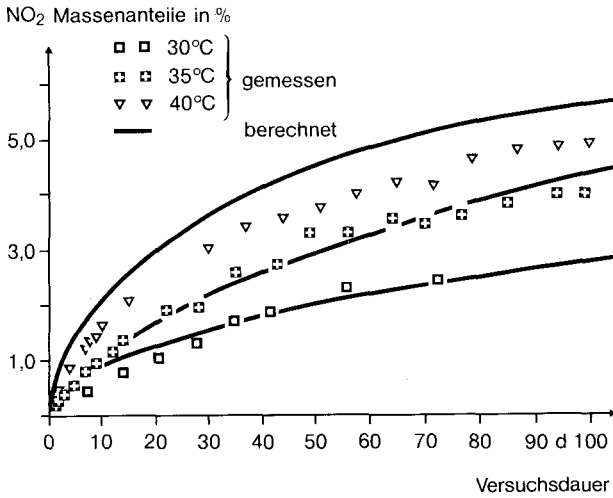


Abb. 2 b. Thermischer Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure; Bildung von NO₂

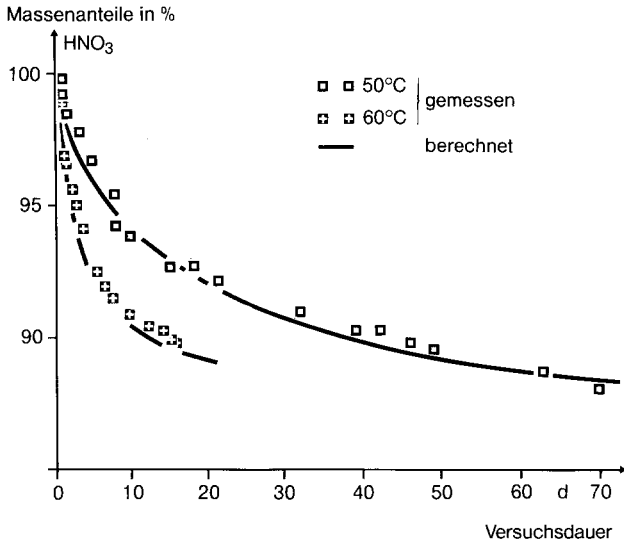


Abb. 3 a. Thermischer Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure; Abnahme der HNO₃-Konzentration

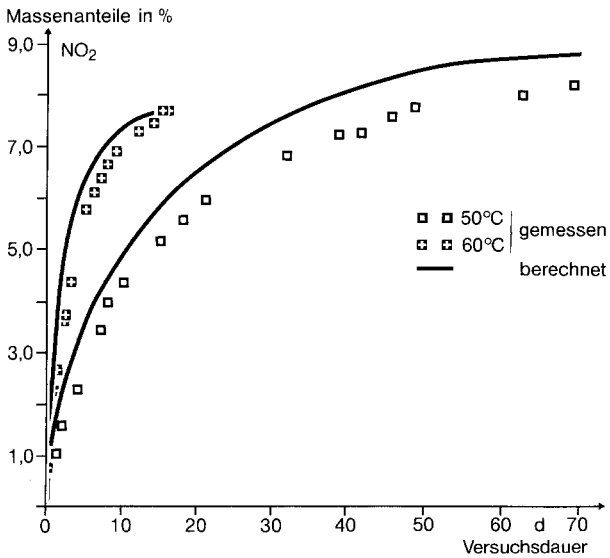


Abb. 3 b. Thermischer Zerfall der hochkonzentrierten Salpetersäure; Bildung von NO₂

Bei 60 °C wurde nach 16 d ein Massen-Anteil von 7.7% NO₂ nachgewiesen (Abb. 3 b).

Der Übergang in die Gleichgewichtskonzentration war bei allen Temperaturen erkennbar.

Auswertung der Meßergebnisse

Bei den gewählten Versuchsbedingungen (konstanter Gesamtdruck über der flüssigen Phase) entsprechen die so gefundenen Konzentrationen nicht der Stöchiometrie von (1). Der bei der HNO₃-Zersetzung gebildete Sauerstoff entweicht nach anfänglicher Sättigung der Lösung praktisch vollständig in den Gasraum, wobei er Stickstoffdioxid — entsprechend dem sich bei der jeweiligen NO₂-Konzentration einstellenden Partialdruck — mitreißt. In der Bilanzierung der Versuchsreihen und für eine daraus abzuleitende kinetische Analyse müssen der O₂- und NO₂-Verlust bei den Konzentrationen der Restlösung berücksichtigt werden. Dies ist ohne Gasanalyse und ohne Kenntnis der Kinetik möglich, wie im folgenden gezeigt wird.

Im Reaktionsgemisch liegt die Löslichkeit für Sauerstoff bei etwa 4 bar · kg/mmol mit nur geringer Temperaturabhängigkeit [9]. Für Stickstoffdioxid schwankt die Löslichkeit je nach Temperatur und Wassergehalt bzw. Zersetzungsgrad zwischen 1 und 5 bar · kg/mol [21]; diese Abhängigkeit ist in Abb. 4 dargestellt. Im vorliegenden Fall befindet sich über der Reaktionslösung eine offene ruhende Gasphase, in die Sauerstoff und Stickstoffdioxid gemäß ihrem Partialdruck übergehen. Bei eingestelltem Gleichgewicht an der Phasengrenze ergibt sich die Abhängigkeit von den Konzentrationen über die *Henry*-Koeffizienten *H* und *H'*

$$p_{\text{NO}_2} = H \cdot [\text{NO}_2] \quad (3 \text{ a})$$

$$p_{\text{O}_2} = H' \cdot [\text{O}_2] \quad (3 \text{ b})$$

$$p_{\text{NO}_2} + p_{\text{O}_2} = P \quad (4)$$

Bei steigendem Partialdruck p_{NO_2} nimmt wegen des konstant gehaltenen Außendrucks P die O₂-Konzentration in der Lösung ab, was bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für die Brutto-Reaktion (1) zu beachten ist. Die Grenzkonzentration an NO₂ ist erreicht, wenn p_{NO_2} nahezu P entspricht. p_{NO_2} in Abhängigkeit vom HNO₃-Umsatz, über H berechnet, ist in Abb. 5 dargestellt.

Der NO₂-Anteil im entweichenden Gas ist

$$\frac{d \text{NO}_2 \uparrow}{d t} = \frac{r \cdot p_{\text{NO}_2}}{4 p_{\text{O}_2}} = \frac{r \cdot H \cdot [\text{NO}_2]}{4 (P - H \cdot [\text{NO}_2])} \quad (5)$$

Dabei ist r die noch unbekannte totale Geschwindigkeit der Brutto-

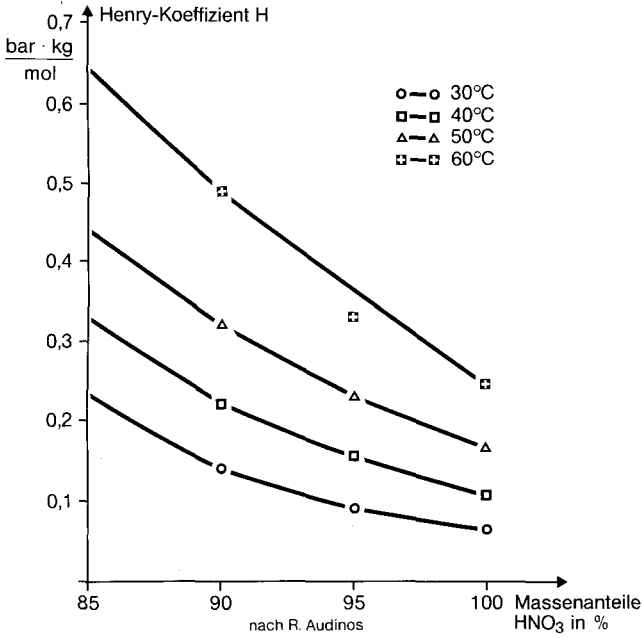


Abb. 4. Henry-Koeffizient H für NO_2 in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen

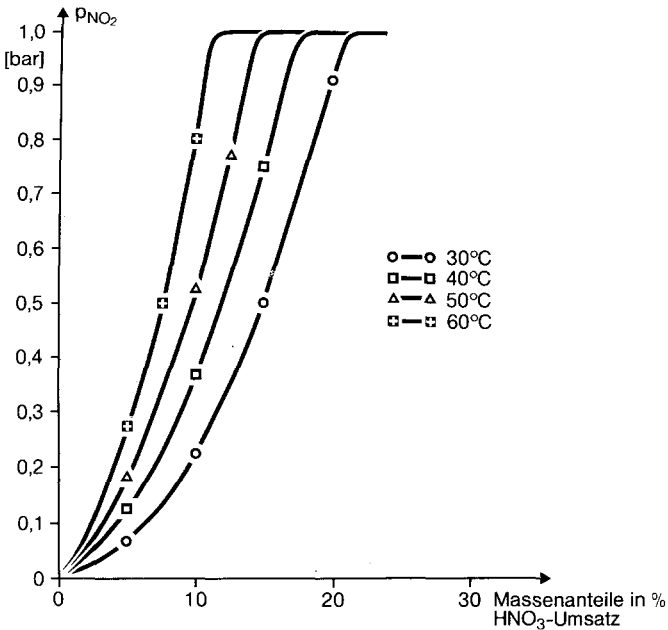


Abb. 5. Druckverlauf p_{NO_2} während des Zerfalls 100%iger HNO_3

Reaktion (1) im abgeschlossenen System (ohne Stoffaustausch mit der Umgebung); sie ist definiert als

$$r = d[\text{NO}_2]/d t = -d[\text{HNO}_3]/d t = 4 \cdot d[\text{O}_2]/d t \quad (6)$$

Für die Änderung von $[\text{NO}_2]$ in der flüssigen Phase des offenen Systems gilt daher

$$\frac{d [\text{NO}_2]}{d t} = r - r \cdot [\text{NO}_2]/4(P/H - [\text{NO}_2]) \quad (7)$$

Wegen des abgegangenen Gasanteils von O_2 und NO_2 sind die Konzentrationen der nicht flüchtigen Stoffe in der Lösung höher als im abgeschlossenen System.

Die zur Zeit t vorhandene Konzentration c_i nimmt entsprechend dem Massenverlust ΔM um

$$(d c_i/d t)_{\Delta M} = r \cdot c_i \cdot \Delta M \quad (8)$$

zu, wobei sich der Massenverlust von O_2 und NO_2 aus der Reaktionsgleichung (1) und aus Gleichung (5) ergibt zu

$$\Delta M = \frac{1}{4} \{M_{\text{O}_2} + M_{\text{NO}_2} \cdot H \cdot [\text{NO}_2]/(P - H \cdot [\text{NO}_2])\} \quad (9)$$

Da die Änderung von O_2 in der Lösung vernachlässigt werden kann, ergibt sich folgendes Differentialgleichungssystem zur Beschreibung der Versuche:

$$\begin{aligned} d[\text{HNO}_3]/d t &= -r + r \cdot [\text{HNO}_3] \cdot \Delta M \\ d[\text{NO}_2]/d t &= r + r \cdot [\text{NO}_2] \cdot \Delta M - r \cdot \frac{H}{4} [\text{NO}_2]/(P - H[\text{NO}_2]) \end{aligned} \quad (10)$$

$$d[\text{H}_2\text{O}]/d t = r/2 + r \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \Delta M$$

Die Geschwindigkeit r ist die im folgenden zu bestimmende Funktion der Aktivitäten der beteiligten Stoffe. Für das Zweistoffsystem $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ sind Aktivitäten tabelliert [22]; im vorliegenden Reaktionsgemisch mit NO_2 sind die Aktivitäten jedoch nicht bekannt. Da auch noch unklar ist, ob ionische Zwischenstufen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auftreten (für die andere Aktivitätskoeffizienten gelten) und inwieweit die nicht unmittelbar auftretende Wasserstoffionenaktivität auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirkt, werden die kinetischen Gleichungen zunächst in Konzentrationen formuliert.

Für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsreaktion (1) wählen wir einen Ausdruck der Struktur

$$r = k ([\text{HNO}_3]^a \cdot [\text{H}_2\text{O}]^b - K \cdot [\text{NO}_2]^c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^d \cdot [\text{O}_2]^e) \quad (11)$$

mit den variablen Exponenten a bis e , die die Ordnung der Reaktion in

der jeweiligen Konzentration angeben. Mit (11) wurde das System (10) numerisch nach *Runge-Kutta* integriert. Von den verschiedenen Ansätzen nach (11) beschreibt nur der folgende die Meßpunkte innerhalb der Meßfehler bis zum Erreichen des Gleichgewichts:

$$r = k([\text{HNO}_3]^2/[\text{H}_2\text{O}] - K \cdot [\text{NO}_2]^2) \quad (12)$$

Die Brutto-Reaktion verläuft danach hinsichtlich HNO_3 und NO_2 nach der 2. Ordnung. Die nur wenig variierende O_2 -Konzentration ist hier mit in die Gleichgewichtskonstante K gezogen.

Für die Parameter (Geschwindigkeitskonstante k , Gleichgewichtskonstante K , *Henry*-Konstante H) gelten als optimale angepaßte Werte im Temperaturbereich von 20 bis 60 °C:

$$k = 9.0 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-16\,160/T) \text{ s}^{-1} \quad \pm 15\%$$

$$K = 10 \text{ kg/mol} \quad \pm 30\%$$

$$H = 1.8 \cdot 10^4 \cdot \exp(-3\,500/T) \text{ bar} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad \pm 10\%$$

Die Aktivierungsenergie beträgt -134 kJ/mol (32 kcal/mol) $\pm 10\%$, in Übereinstimmung mit [7]. In den Abb. 1 a—3 a und 1 b—3 b sind die berechneten Konzentrationsverläufe zusammen mit den Meßpunkten für HNO_3 und NO_2 enthalten. Die Konzentrationen wurden dabei von c mol/kg auf g% in Massen-Anteilen umgerechnet nach (M ist die jeweilige Molmasse)

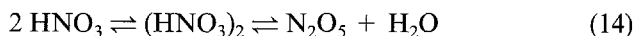
$$g = 0.1 \cdot M \cdot c \quad (13)$$

In Abb. 1 b liegen die Meßpunkte des Stickstoffdioxids zum Teil deutlich unterhalb der zugehörigen berechneten Bildungskurve.

Dieser Befund läßt sich damit erklären, daß bei der geringen NO_2 -Bildung das Gleichgewicht im Gasraum über der Salpetersäure infolge der lebhaften NO_2 -Absorption durch die absperrende Schwefelsäure ständig gestört wird.

Deutung der Ergebnisse

Gleichung (12) gibt Hinweise auf den Reaktionsmechanismus. Sie legt nahe anzunehmen, daß als Zwischenstufe N_2O_5 nach



$$[\text{N}_2\text{O}_5] = K_2 \cdot [\text{HNO}_3]^2/[\text{H}_2\text{O}] \quad (15)$$

gebildet wird und dann weiter nach einer Reaktion erster Ordnung zerfällt. Dies wird auch von verschiedenen Autoren [7, 9] angenommen. Es ist jedoch auch möglich, daß aus dem Addukt $(\text{HNO}_3)_2$ aus (14) noch kein Wasser abgespalten wird und eine andere Zwischenstufe vorliegt;

denn die Änderung des Aktivitätskoeffizienten der undissoziierten HNO_3 entspricht im Bereich von 85–100% HNO_3 in Massen-Anteilen gerade näherungsweise der Funktion $1/[\text{H}_2\text{O}]$.

Dank

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesminister für Forschung und Technologie im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprogrammes „Korrosion und Korrosionsschutz“ unter der Projektträgerschaft der DECHEMA gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt liegt allein bei den Autoren.

Literatur

- [1] *Scheele CW* (1777) Über Luft und Feuer. Leipzig
- [2] *Berthelot M* (1898) Ann Chim Phys 15: 325
- [3] *Berthelot M* (1898) Compt Rend 127: 27, 83
- [4] *Berthelot M* (1901) Compt Rend 133: 659
- [5] *Atroshchenko WI, Kargin SI* (1962) Technologie der Salpetersäure. Chimija, Moskau, S 188, 195
- [6] *Stern SA, Mullhaupt JT, Kay WB* (1960) Chem Rev 60: 185
- [7] *Franck HH, Schirmer W* (1950) Z Elektrochem 54: 254
- [8] *Kazakov AI, Andrienko LP, Rubtsov YuI* (1977) In: *Manelis G* et al (Hrsg) Khimicheskaya fizika protsessov goreniya i vzryva: Kinetika khimicheskikh reaktzii. Akad Nauk SSSR, Inst Khim Fiz, S. 71/74 [Chemical physics of combustion and explosion processes: kinetics of chemical reactions]
- [9] *Robertson GD, Mason DM, Corcoran WH* (1955) J Phys Chem 59: 683
- [10] *Tait CW, Happe JA, Sprague RW, Cordes HF* (1956) J Am Chem Soc 78: 2670
- [11] *Cordes HF, Fetter NR, Happe JA* (1958) J Am Chem Soc 80: 4802
- [12] *Robertson Jr GD*, (1953) Some physico-chemical properties of the system nitric acid—nitrogen dioxide-water. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena
- [13] *Fontana MG* (1954) Materials for handling fuming nitric acid and properties of FNA with reference to its thermal stability. AF Technical Report 6519, Part 3, Ohio State University, PB 137489
- [14] *Fontana MG* (1954) Materials for handling fuming nitric acid and properties of FNA with reference to its thermal stability. AF Technical Report 6519, Part 4, Ohio State University
- [15] *Mason PM, Taylor LL, Keller HF* (1953) Storability of fuming nitric acid. Report 3 PL-20-72, California Institute of Technology, Pasadena
- [16] *Kazakov AI, Andrienko LP, Rubtsov YuI* (1979) Zh Fiz Khim 53: 1054
- [17] *Kazakov AI, Andrienko LP, Rubtsov YuI* (1979) Zh Fiz Khim 53: 1055
- [18] *Atroshchenko VA, Moskovchenko SE, Kutovoi VV* (1979) Khim Prom-st [Azotn. Prom-st] 1: 15
- [19] *Kutovoi VV, Atroshchenko VI, Moskovchenko SE* (1980) Izv Kyssh Uchebn Zaved Khim Khim Tekhnol 23: 1111
- [20] *Fresenius W, Jander G* (1957) Handbuch der analytischen Chemie; Bd 5 Teil a/α: Springer, Berlin Göttingen Heidelberg, S 139/140
- [21] *Audinos R* (1969) Chim Phys 66: 489
- [22] *Davis W Jr, de Bruin HJ* (1964) J Inorg Nucl Chem 26: 1069