

Über den Dampfdruck der salpetrigen Säure

Von

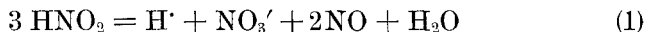
Emil Abel, korr. Mitglied d. Akad. d. Wissensch., und
E. Neusser

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

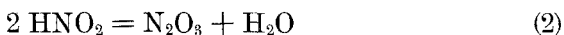
(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Daß wässerige Lösungen von salpetriger Säure bei ihrer Zersetzung nach der Bruttoreaktion



einen über den Stickstoffgehalt des sich entwickelnden Stickoxyds hinausgehenden Stickstoffverlust aufweisen, ist lange bekannt; Andeutungen hierüber finden sich bereits in den ersten, die genannte Zerfallsreaktion betreffenden Beobachtungen¹. Man hat mehrfach diese Nebenreaktion — denn es ist eine solche — dem Entweichen von N_2O_3 gemäß der Gleichung



zugeschrieben², ohne daß es bisher gelungen ist, eine klare Sachlage zu schaffen, die diesen Vorgang nach qualitativer, geschweige denn nach quantitativer Richtung sicherzustellen vermochte. Die Ursache hievon liegt wohl deutlich zutage: das Ausmaß der HNO_2 -Zersetzung nach (1) überwiegt im allgemeinen so sehr, daß einerseits — gemessen an der Veränderung der HNO_2 -Konzentration — Begleitvorgänge weitaus überdeckt erscheinen und anderseits die Zuordnung von HNO_2 -Verflüchtigung zu HNO_2 -Gehalt auf Schwierigkeiten stößt.

Unter diesen Umständen schien es geboten, den Verflüchtigungsverlust der salpetrigen Säure unter Verhältnissen zu untersuchen, die die Reaktion (1) weitgehend zurückzudrängen bzw. auszuschalten erlauben. Hiefür schien Setzung von (1) in die Gleichgewichtslage ein geeignetes Mittel zu sein, denn da nach den bisherigen Erfahrungen nur ein relativ geringfügiger Umsatz für den Verflüchtigungsverlust zu erwarten stand, so war bei Schaffung eines geeigneten Gleichgewichtsniveaus die Möglichkeit vorauszusehen, die in Rede stehende Nebenreaktion nicht nur in der Hauptsache herauszuschälen, sondern auch unter wohldefinierten Verhältnissen vor sich gehen zu

¹ Literatur siehe bei E. Abel und D. Harasty, Ztschr. anorg. u. allgem. Chemie 139, 1924, S. 1.

² Vgl. insbes. A. Jacob, „Das Verhalten der salpetrigen Säure in Wasser“, Diss., Dresden 1911; H. Liebmann, „Beiträge zur Kenntnis der salpetrigen Säure“, Diss., Dresden 1914.

lassen und so den Dampfdruck von HNO_2 zu ermitteln, mochte dieser nun in der Tat nach (2) oder auf andere Weise zur Ausbildung gelangen.

Gegenstand vorliegender Untersuchung ist mithin die Bestimmung des Dampfdruckes von salpetriger Säure in wässriger Lösung, wobei schon in Hinblick auf die zur Erhaltung des Gleichgewichtes notwendige NO -Atmosphäre die dynamische Methode zur Anwendung kommen mußte; daß unter diesen Umständen auch als Träger des Dampfes Stickoxyd zu dienen hatte, ergab sich fast zwangsläufig. Dies führte zur folgenden

I. Versuchsanordnung.

Sie mußte der Absicht Rechnung tragen, einen durch ein $\text{HNO}_2\text{-HNO}_3$ -Gemisch streichenden NO -Strom mit dem sich aus

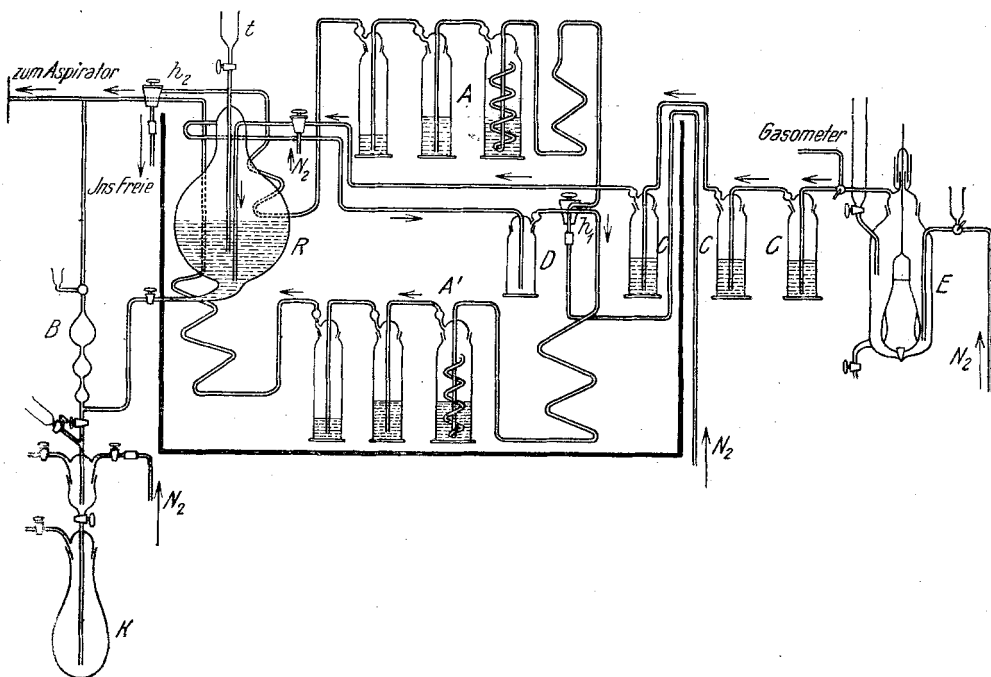


Fig. 1.

solchem Gemisch „Verflüchtigendem“ derart zu beladen, daß der Gasstrom hieran gesättigt sei, und das Flüchtige in geeigneter Weise der Bestimmung zuzuführen. Demgemäß bestand die Apparatur (Fig. 1) aus Reaktionsgefäß und aus Aggregaten zur Entwicklung und Auffangung des Stickoxyds, zur Absorption der flüchtigen Substanz und zur Bestimmung der letzteren. Daß sämtliche Maßnahmen unter sorgfältigstem Abschluß vor Luft

durchgeführt werden mußten, ist selbstverständlich; dafür sorgte Bombenstickstoff, in üblicher Weise von Sauerstoff weitestgehend befreit³. Das Reaktionsgefäß war ganz ähnlich jenem, das seinerzeit von E. A b e l und D. H a r a s t y⁴ zur Aufnahme ihrer Lösungen verwendet worden war; das in *E* aus Natriumnitrit, Ferrosulfat und Salzsäure entwickelte Stickoxyd wurde zur Erzielung eines gleichmäßigen Gasstromes zunächst in einem Gasometer über einer auf Wasser schwimmenden Schichte Paraffinöl aufgefangen⁵. Das Absorptionsaggregat bestand zur Erleichterung bzw. Beschleunigung der Versuchsdurchführung aus zwei parallel geschalteten Absorptionssystemen *A* und *A'*, von denen im Wege geeigneter Hahnstellungen (Vierweghahn *h*₁) jeweils nur eines in Verwendung genommen wurde; jedes der beiden Absorptionssysteme setzte sich aus drei hintereinander geschalteten Waschflaschen zusammen, deren erste eine Spiralwaschflasche war. Das der analytischen Bestimmung zugeordnete Aggregat war dem von E. A b e l und D. H a r a s t y⁴ verwendeten, das sich damals sehr gut bewährt hatte, nachgebildet. Zur Reinigung des dem Gasometer entströmenden NO-Gases waren dem letzteren drei mit 4n. KOH bzw. konz. H₂SO₄ gefüllte Absorptionsflaschen (*C*) angeschlossen, die allenfalls vorhandenes NO₂ restlos entfernten; zur Kondensation etwa aus dem Reaktionsgefäß *R* mitgerissener Flüssigkeitströpfchen diente das Gefäß *D*.

Reaktionsgefäß und Absorptionsaggregat (auch, soweit erforderlich, einige weitere Apparateile) standen in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf 0-1° konstant gehalten wurde; die Versuchstemperatur betrug 25° C. Auf diese Weise war jegliche Wasserdampfkondensation auf dem Wege von *R* zu den Absorptionsgefäßen *A* bzw. *A'* vermieden. Zur Erleichterung der Handhabung war jeder der beiden Absorptionsaggregate innerhalb des Thermostaten in einen Blechkasten eingesenkt, mittels dessen sie nach Lösung der bezüglichen Verbindungen aus dem Thermostaten vereint herausgehoben werden konnten. Sämtliche Anschlüsse und Verbindungen erfolgten selbstverständlich mittels Glasschliffe⁶; vielfache Zickzackführung der Glasrohrleitungen sicherte durch hinreichende Federung vor Bruch. An das Absorptionssystem schloß sich unter Vermittlung des Vierweghahnes *h*₂, der dem N₂- bzw. NO-Strom geeignete Wege ermöglichte, die Kugelpipette des Analysators *B*, an den auswechselbare Kolben *K* an-

³ Vgl. z. B. E. A b e l und D. H a r a s t y, l. c.

⁴ l. c.

⁵ Paraffinöl nimmt zwar im Anfang ziemliche Mengen Stickoxyd auf, sättigt sich aber alsbald daran und gibt dann eine recht brauchbare Sperrflüssigkeit für Stickoxyd; dadurch, daß es außerdem etwa vorhandenes Stickstoffdioxyd rasch absorbiert, dient es auch als erster Reinigungsbehelf für das Gas. Auf diese Weise wurde die lästige und zeitraubende Herstellung ausgekochten Wassers umgangen.

⁶ Die Führung des NO-Gasstromes erfolgte zur Vermeidung von Stauungen durchwegs in der Richtung vom engeren zum weiteren Schliffteil.

gesetzt werden konnten, die zur Aufnahme abgemessener Mengen der Lösung in R und zu deren Analyse dienten. Zwischen den beiden Vierweghähnen h_1 und h_2 war auch eine direkte Glasrohrverbindung einschaltbar, die das Füllen der ganzen Apparatur mit NO, des Reaktionsgefäßes R mit Lösung usw. erleichterte.

Dem Aggregat B parallel war mittels eines T-Rohres ein Aspirator in Form einer Mariotteschen Flasche von ca. 15 l Inhalt angeordnet, in dessen Hals ein Helm eingeschliffen war, durch den mittels eines Dreiweghahnes Füllung mit Stickstoff (zur Vertreibung der Luft), bzw. Zuführung des Stickoxyds erfolgte; ein durch den unteren Tubus des Aspirators führender Hahn ließ die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers und hierdurch die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes in der ganzen Apparatur bequem regeln; das Wasser war auch hier mit Paraffinöl überschichtet; die Messung des Ausflußwassers geschah volumetrisch.

II. Versuchsdurchführung.

Unbeschadet der speziellen Natur des Flüchtigen mußte Absorptionsflüssigkeit eine solche sein, die „dreiwertigen Stickstoff“ bzw. dessen Zerfallsprodukt NO_2 glatt aufzunehmen imstande ist; am geeignetsten hiefür erwies sich konzentrierte Schwefelsäure, mit der — nach Füllen des gesamten Apparates zunächst mit N_2 , dann unter dessen Verdrängung mit NO — jeweils die drei Flaschen des Absorptionssystems beschickt wurden (Füllung 100, bzw. 50, bzw. 25 cm^3); Hintereinanderschaltung dreier Gefäße erwies sich im Rahmen der erreichbaren Versuchsgenauigkeit (vgl. später) als hinreichend.

Die Beschickung von R (1 l) geschah bei passender Hahnstellung in NO-Atmosphäre mittels des Trichters t durch Einfließenlassen der auf Thermostatemperatur vorgewärmten, dosierten Komponenten, wobei in Hinblick auf die Unbeständigkeit der salpetrigen Säure auf geeignete Reihenfolge des Zuflusses zu achten war; Komponenten waren — abgesehen von Wasser, das zum Nachfüllen diente — $\text{KNO}_2 + \text{HNO}_3$, fallweise unter Hinzufügung von K_2SO_4 oder H_2SO_4 , bzw. $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; Durchmischung besorgte ein kräftiger NO-Strom, der selbstverständlich unter Ausschaltung des Absorptionssystems abgeleitet wurde.

Die Dosierung erfolgte aus bereits genannten Gründen im allgemeinen ⁷ derart, daß im Reaktionsgefäß Gleichgewichtslage zwischen den Partnern HNO_2 , HNO_3 und NO von vornherein angestrebt wurde. Da es für vorliegenden Zweck ersichtlicher-weise genügte, sich auch bloß in Nachbarschaft des Gleichgewichtes zu befinden, um die salpetrige Säure vor (allzu schneller) Zer-

⁷ Einige Versuche wurden beabsichtigtweise im Ungleichgewichte vorgenommen.

setzung hinlänglich zu schützen, erwies es sich als hinreichend, zunächst in Anlehnung an die von E. A b e l und H. S c h m i d⁸ kinetisch ermittelten Daten die Gleichgewichtslage zu schätzen⁹ und sie im weiteren Arbeitsverlaufe nach eigenen Erfahrungen zu interpolieren. Auf diese Weise war man sicher, dem Gleichgewichte zumindest benachbart zu sein; behufs seiner möglichst nahen Einstellung wurde in der Regel das System noch 1 bis 2 Tage unter sorgfältigstem Abschluß vor Luftzutritt und unter langsamem Durchleiten von NO bei strenger Temperaturkonstanz sich selbst überlassen, worauf nun erst unter Einschaltung des Absorptionssystems die eigentliche Messung ihren Anfang nahm.

Die verwendeten Reagenzien waren durchwegs K a h l b a u m s c h e r oder M e r c k s c h e r Herkunft reiner Art. Da das Nitrit in der Regel etwas feucht ist, wurde sein Gehalt gesondert ermittelt; sein Reinheitsgrad ergab sich im Durchschnitt zu 98%. Die Salpetersäure mußte salpetrigsäurefrei sein; dies wurde anfangs durch Vakuumdestillation erreicht, späterhin schneller und bequemer mittels 6—8stündigen Durchleitens eines Stickstoffstroms durch reinste, farblose, konzentrierte Salpetersäure; so behandelte Säure zeigt mit Jodkalium und Stärke keine Spur einer Verfärbung. — Als Lösungs- und Verdünnungswasser kam ausschließlich solches zur Verwendung, das aus Glasgefäßen doppelt destilliert war.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der Reaktionslösung in *R* geschah in Stickstoffatmosphäre nach der von E. A b e l und D. H a r a s t y¹⁰ beschriebenen Weise mittels des Analyseaggregates *B*, u. zw. einerseits an Hand der Bestimmung des Nitrit-Stickstoffes (Titration mit KMnO_4 , Rücktitration mit Oxalsäure¹¹), anderseits an Hand der Bestimmung der Azidität (W. M. F i s c h e r und N. S t e i n b a c h¹²).

War eine genügende Menge Stickoxyd durch die Apparatur gegangen, so daß ein angemessener Absorptionsbetrag in *A* bzw. *A'* zu erwarten stand, so wurden alle Hähne geschlossen und behufs Kenntnis des in der Versuchszeit durchgegangenen Gasvolumens die aus dem Aspirator ausgeflossene Wassermenge, die Gastemperatur (= Wassertemperatur) im Aspirator, der Barometerstand und der (geringfügige) Unterdruck des Gases im Aspirator (durch Ermittlung der Flüssigkeitssäule zwischen Ausfluß- und Füllniveau) gemessen und auf diese Weise die Strömungsgeschwindigkeit des Gases bestimmt.

Zur Gewährleistung des dauernden Vorhandenseins von Gleichgewicht zwischen Flüchtigem (Dampf) und Lösung

⁸ E. A b e l und H. S c h m i d, Z. physikal. Chem. 136, 1928, S. 430.

⁹ Die ionalen Konzentrationen mußten zur Erzielung gesicherter Ergebnisse so hoch gehalten werden (vgl. später), daß sie praktisch außerhalb des in der genannten Arbeit behandelten Bereiches fielen.

¹⁰ E. A b e l und D. H a r a s t y, l. c.

¹¹ Vgl. A. K l e m e n c, Z. anal. Chem. 61, 1922, S. 448; E. A b e l und H. S c h m i d, Z. physikal. Chem. 132, 1928, S. 55.

¹² W. M. F i s c h e r und N. S t e i n b a c h, Z. anorg. Chem. 78, 1912, S. 134.

mußte die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb solcher Grenzen gehalten werden, daß eine weitere Verlangsamung derselben in bezug auf den Absorptionsbetrag wirkungslos blieb; dies war bei Geschwindigkeiten unterhalb 5 l pro Stunde erfahrungsgemäß durchaus der Fall; bei niedrigerer Strömungsgeschwindigkeit war man daher sicher, den Gasstrom hinsichtlich der zu messenden Komponente gesättigt zu haben; demzufolge wurde in der Regel von zwei Parallelversuchen der eine mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 l, der andere von 3 l pro Stunde durchgeführt. — NO-Drucke unterhalb 1 Atm. wurden durch entsprechende Zumischung von Stickstoff erzeugt; der Partialdruck an NO ergab sich aus Analyse des Gasgemisches.

Nach Versuchsende wurde durch das betreffende Absorptionsaggregat N_2 durchgeleitet, u. zw. so lange, bis jede Spur NO nicht nur aus der Atmosphäre (was schnell der Fall ist), sondern auch aus der Absorptionsflüssigkeit vertrieben ist; aus der unerwarteten Langsamkeit, mit welcher letzteres erreichbar ist, ergaben sich anfangs Fehlergebnisse; NO wird von konz. H_2SO_4 äußerst hartnäckig zurückgehalten¹³, und man muß durch viele (mindestens 10) Stunden N_2 durchströmen lassen, um des Ausschlusses jeder Fehlerquelle von dieser Seite her sicher zu sein¹⁴.

Welcher Natur auch der Verflüchtungsverlust sein mochte, das Absorbat mußte wohl als Nitrosylschwefelsäure vorliegen, denn auch eventuell anwesendes NO_2 , als Zerfallsprodukt von N_2O_3 , wird in Gegenwart des NO-Stromes von Schwefelsäure in Form von dreiwertigem Stickstoff absorbiert. Die Bestimmung dieses letzteren erfolgte demgemäß durch Titration der Absorptionsschwefelsäure durch $KMnO_4$; unter die drei Absorptionsflaschen verteilte sich der Stickstoff im allgemeinen derart, daß in der ersten Flasche etwa 90%, in der zweiten etwa 10%, in der dritten etwa 1–2% absorbiert wurden, was in letzterer etwa einen Gesamtgehalt von 0.5–1 mg N_2O_3 entspricht, ein Betrag, der bereits innerhalb der Fehlergrenzen zu liegen kommt; gleichzeitig erkennt man, daß die Hintereinanderschaltung dreier Absorptionsgefäße notwendig, aber auch hinreichend war. Der unvermeidlichen Gegenwart geringfügiger organischer Substanzen, die einen Verbrauch an Permanganat bedingt, wurde durch Blindversuche und Anbringung einer entsprechenden Korrektur Rechnung getragen.

Kontrolle der Permanganattitration durch Nitrometerbestimmung ergab praktische Übereinstimmung¹⁵ und bewies gleichzeitig, daß, wie ja vorauszusehen, NO_2 , das sich nach be-

¹³ Nach G. Lunge (Ber. D. ch. G. 10, 1877, S. 1075) beträgt die Löslichkeit von NO in Schwefelsäure 46.9 mg pro Liter.

¹⁴ Wir überzeugten uns von der tatsächlichen Beseitigung dieser Fehlerquelle dadurch, daß ein weiteres stundenlanges Durchleiten die Titrationsergebnisse in keiner Weise mehr zu ändern vermochte.

¹⁵ Z. B. 95.75 mg N_2O_3 gegenüber 93.36 mg im Nitrometer; die Analyse mittels $KMnO_4$ ist der mittels des Nitrometers bei weitem vorzuziehen, weil letztere durch die Fehlerquelle der erheblichen Volumrechnung und der der Löslichkeit von NO in der Nitrometerschwefelsäure zuzuordnenden Korrektur belastet ist.

kannter Sachlage zur Hälfte der Erfassung durch KMnO_4 hätte entziehen müssen, als solches bei der Absorption nicht in Betracht kam¹⁶. Gelegentlicher Ersatz der Schwefelsäure in der dritten Absorptionsflasche durch KOH (4 n.) ließ daselbst geringfügige Absorption von HNO_3 -Dampf erkennen, größenordnungsgemäß zu einem Betrage, der dem Dampfdruck der Salpetersäure durchaus zugeordnet werden konnte. — Gelegentliche Bestimmungen des Gesamt- bzw. Nitratstickstoffes (nach Entfernung des Nitrit-N) nach der Nitrometermethode oder nach Dewar'da vervollständigten das Analysenbild.

Blindversuche wurden auch zur Kontrolle der gesamten Apparatur in der Weise angestellt, daß unter sonst unveränderten Verhältnissen der Reaktionskolben *R* lediglich mit ausgekochtem Wasser beschickt wurde; der Gesamtverbrauch an Permanganat belief sich dann regelmäßig auf weniger als 1 mg, gerechnet als N_2O_5 , ein Beweis für die geeignete Funktion der gesamten Anordnung. — Bei Abschätzung aller Fehlermöglichkeiten kann die Genauigkeit der Einzelmessungen auf 5–10% veranschlagt werden, was mit Rücksicht auf die erhebliche Kompliziertheit der Apparatur und auf die Schwierigkeit der vielfachen, Übung und Geschicklichkeit erforderlichen Maßnahmen wohl als eine recht entsprechende angesehen werden darf.

Zur näheren Veranschaulichung des Versuchsganges sei eines der Experimente ausführlich wiedergegeben.

Versuch Nr. 87 (88). ($p_{\text{NO}} = 1 \text{ Atm.}$)				
	$(\text{HNO}_2)^{17}$	(HNO_3)	(KNO_3)	j^{18}
Ursprüngliche Gehalte:	0·0800	0·0851	0·6149	1·40
Versuchsbeginn 14. März 17 ^h				
Messungsbeginn 16. März 11 ^h 10'				
Messungsende 16. März 14 ^h 30'				
Messungsdauer 3·33 Stunden.				
12 ^h 05'	0·0798			
13 ^h 47'	0·0799			
16 ^h 21' ¹⁹	0·0799			
$[\text{HNO}_2]$ Mittel	0·0799			
12 ^h 53'		0·0844		
15 ^h 31' ¹⁹		0·0845		
$[\text{H}']$ Mittel		0·0845		
	ber. ²⁰	0·0851		
$[\text{NO}_3']$			0·6994	

¹⁶ Vgl. später.

¹⁷ Rundgeklammerte Symbole bedeuten den analytischen, eckig geklammerte den tatsächlichen Gehalt in Molen (*g*-Formelgewichten) pro Liter.

¹⁸ $j = \text{ionale Konzentration} = \sum c_i z_i^2$.

¹⁹ Versuch Nr. 87 wurde unmittelbar nach seiner Beendigung unter Benützung des zweiten Absorptionsaggregates fortgesetzt (Nr. 88).

²⁰ Berechnet aus den ursprünglichen Gehalten und der Veränderung von (HNO_2) gemäß der Stöchiometrie der Reaktion (1).

$$cK_1 = \frac{[H] [NO_3] p_{NO}^{21}}{[HNO_2]^3} \sim \frac{0.0845 \cdot 0.6994 \cdot 1^2}{(0.0799)^3} = 115.$$

Volumen hindurchgeströmtes NO innerhalb der Versuchsdauer:

$$6.681 L (19^\circ, 757.9 - 24.9 = 733.0 \text{ mm Hg})$$

entsprechend

$$6.576 L (25^\circ, 760 \text{ mm Hg}^{22})$$

Strömungsgeschwindigkeit v :

$$\frac{6.576}{3.33} = 2 L \text{ pro Stunde.}$$

Absorptionsaggregat:

	KMnO ₄	H ₂ SO ₄	N ₂ O ₃
	0.01091 n		
Flasche I (100 cm ³ H ₂ SO ₄)	25.00 cm ³	22.45 cm ³	
		22.50 cm ³	
		22.51 cm ³	
Korrektur ²³	0.21 cm ³	22.47 cm ³	
	24.79 cm ³	Mittel 22.47 cm ³	
	entsprechend		22.88 mg;
Flasche II (50 cm ³ H ₂ SO ₄)	5.00 cm ³	14.71 cm ³	
Korrektur	0.14 cm ³	14.85 cm ³	
	4.86 cm ³	Mittel 14.78 cm ³	
	entsprechend		3.42 mg;
Flasche III (25 cm ³ H ₂ SO ₄)	2.00 cm ³	8.90 cm ³	
Korrektur	0.08 cm ³	8.80 cm ³	
	1.92 cm ³	Mittel 8.85 cm ³	
	entsprechend		1.12 mg
		zusammen	27.42 mg.

Konzentration n , g -Atome N pro L Dampf (25°):

$$n = \frac{27.42 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{76.02 \cdot 6.576} = 1.097 \cdot 10^{-4}.$$

III. Versuchsergebnisse.

Nachfolgende Tabellen (Nr. 1—9), geordnet nach steigender ionaler Konzentration ²⁴ (Kol. 10), enthalten in Kol. 2 und 3 (in runden Zahlen) den Partialdruck p_{NO} , unter dem Stickoxyd durchströmen gelassen wurde, und die Strömungsgeschwindigkeit v . Kol. 4, 6, 7, 8, 9 geben die analytischen Gehalte (Index 0), wie sie der Beschickung des Reaktionsgefäßes entsprachen; sie stimmen — abgesehen von den Versuchen mit SO₄''-Zusatz —

²¹ Da nicht die Erzielung exakter Gleichgewichtslage, vielmehr bloß hinlängliche Stabilität der salpetrigen Säure auf dem Wege der Schaffung annähernder Gleichgewichtsbedingungen angestrebt wurde, können die so erhaltenen cK_1 -Werte naturgemäß nicht mehr beanspruchen, als informativen Charakters zu sein (vgl. S. 868).

²² Der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß R wurde einheitlich zu 760 mm Hg angenommen, was nicht nur im Hinblick auf die Genauigkeitsgrenzen zugänglich ist, sondern auch den tatsächlichen Verhältnissen nahe entsprachen haben mochte.

²³ Siehe S. 860.

²⁴ Berechnet aus den experimentell ermittelten Gehalten unter Voraussetzung vollständiger Dissoziation. Bei der geringfügigen Rolle, die die ionale Konzentration im vorliegenden Falle spielt, ist dieser Vorgang statthaft.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	$j = 0.4$		11	12	13	14	15
	p_{NO} Atm.	$v_{L/l}^{\text{h}}$	$(\text{HNO}_2)_0$	$[\text{HNO}_2]$	$(\text{H}^*)_0$	$(\text{K}^*)_0$	$(\text{NO}_3)_0$	$(\text{SO}_4'')_0$	j	cK_1	$n \cdot 10^4$	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$	$p_{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{\text{HNO}_2} \cdot 10^3}{[\text{HNO}_2]} \right)_M^{25}$
112	1	3	0.150	0.1276	0.050	0.150	0.200	—	0.40	— ²⁶	1.89	1.48	1.48	4.62	
113	1	3	0.150	0.1165	0.050	0.150	0.200	—	0.40	—	1.78	1.54	1.54	4.39	
105	1	3	0.079	0.0886	0.121	0.079	0.200	—	0.45	47	1.29	1.50	1.50	3.16	
103	1	3	0.079	0.0830	0.121	0.079	0.200	—	0.41	45	1.30	1.57	1.57	3.19	
102	1	2.5	0.079	0.0744	0.121	0.079	0.200	—	0.41	62	1.16	1.56	1.56	2.84	3.85
107	1	3	0.025	0.0376	0.0036	0.196	0.200	—	0.40	—	0.71	(1.90)	1.75	1.75	
106	1	2.5	0.025	0.0334	0.0036	0.196	0.200	—	0.40	—	0.77	(2.31)	1.89	1.89	
109	0.17	2.5	0.028	0.0363	0.172	0.028	0.200	—	0.40	— ²⁷	0.63	1.73	1.73	1.54	
108	0.17	2.5	0.028	0.0327	0.172	0.028	0.200	—	0.40	—	0.57	1.75	1.75	1.41	
											Mittel 51		Mittel 1.57		

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	$j = 1.3$		11	12	13	14	15
	p_{NO} Atm.	$v_{L/l}^{\text{h}}$	$(\text{HNO}_2)_0$	$[\text{HNO}_2]$	$(\text{H}^*)_0$	$(\text{K}^*)_0$	$(\text{NO}_3)_0$	$(\text{SO}_4'')_0$	j	cK_1	$n \cdot 10^4$	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$	$p_{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{\text{HNO}_2} \cdot 10^3}{[\text{HNO}_2]} \right)_M$
12	1	1	0.200 ²⁸	0.1785	0.635	—	0.635	—	1.32	—	2.15	2.15	1.21	5.28	
13	1	1	0.200	0.1696	0.635	—	0.635	—	1.29	—	2.41	2.41	1.42	5.90	3.38
11	1	3	0.200	0.1660	0.635	—	0.635	—	1.31	—	2.48	2.48	1.49	6.08	
14	1	1	0.200	0.1600	0.635	—	0.635	—	1.30	102	2.25	2.25	1.41	5.52	
											Mittel 51		Mittel 1.38		

²⁵ M = Mittel.²⁶ Versuch wurde im Ungleichgewicht durchgeführt.²⁷ Berechnung zu ungenau.²⁸ Hergestellt aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Tabelle 3.

 $j = 1-4.$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	p_{NO} Atm.	$v_{\text{LiI}}^{\text{h}}$	$(\text{HNO}_2)_0$	$[\text{HNO}_2]$	$(\text{H}^+)_0$	$(\text{K}^+)_0$	$(\text{NO}_3)_0$	$(\text{SO}_4^{''})_0$	j	eK_1	$n \cdot 10^4$	$\frac{\eta}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$	$p_{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p_{\text{HNO}_2} \cdot 10^2}{[\text{HNO}_2]}\right)_M$
92	1	3	0.400	0.2968	0.300	0.400	0.700	—	1.49	— ²⁹	4.55	1.53	11.13	
93	1	3	0.250	0.2243	0.450	0.250	0.700	—	1.42	—	2.94	1.31	7.21	
94	1	3	0.250	0.2165	0.450	0.250	0.700	—	1.42	— ²⁹	3.14	1.45	7.67	
89	1	2	0.161 ³⁰	0.1653	0.700	—	0.700	—	1.40	108	2.10	1.27	5.15	
90	1	3	0.161	0.1653	0.700	—	0.700	—	1.40	—	2.16	1.31	5.27	
78	1	3	0.146	0.1522	0.554	0.146	0.700	—	1.41	112	2.02	1.33	4.95	
80	1	3	0.146	0.1491	0.554	0.146	0.700	—	1.39	115	1.94	1.30	4.50	
81	1	2	0.146	0.1488	0.554	0.146	0.700	—	1.39	116	2.05	1.39	5.06	
68	1	2	0.100	0.1141	0.260	0.460	0.700	—	1.44	125	1.47	1.29	3.60	
69	1	3	0.100	0.1136	0.260	0.460	0.700	—	1.43	126	1.49	1.31	3.66	
75	1	2	0.100 ³⁰	0.1090	0.570	—	0.300	0.135	1.42	137	1.57	1.44	3.85	
74	1	3	0.100	0.1070	0.570	—	0.300	0.135	1.43	155	1.53	1.43	3.74	
72	1	2.5	0.100	0.1061	0.490	0.100	0.360	0.115	1.32	118	1.31	1.24	3.21	
73	1	3	0.100	0.1061	0.490	0.100	0.360	0.115	1.32	—	1.53	1.44	3.75	
66	1	2	0.100	0.1059	0.260	0.460	0.700	—	1.45	162	1.51	1.43	3.70	
70	1	3	0.100	0.1030	0.490	0.100	0.360	0.115	1.40	156	1.48	1.47	3.62	
71	1	2	0.100	0.1030	0.490	0.100	0.360	0.115	1.40	—	1.61	1.56	3.95	
87	1	2	0.080	0.0799	0.085	0.615	0.700	—	1.40	116	1.10	1.36	2.68	
88	1	3	0.080	0.0799	0.085	0.615	0.700	—	1.40	—	1.11	1.39	2.72	
97	0.28	2	0.068	0.0680	0.632	0.680	0.700	—	1.42	112	0.90	1.32	2.21	
98	0.28	3	0.068	0.0680	0.632	0.680	0.700	—	1.42	—	0.84	1.24	2.05	
99	0.17	3	0.030	0.0339	0.143	0.557	0.700	—	1.41	(80)	0.48	1.41	1.18	
100	0.16	3	0.030	0.0297	0.159	0.541	0.700	—	1.40	114	0.38	1.28	0.93	
										Mittel 126	Mittel 137			

²⁹ Versuch wurde im Ungleichgewicht durchgeführt.³⁰ Aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Tabelle 4.

 $j = 1 \cdot 9$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	$p_{\text{Atm.}}^{\text{NO}}$	$v_{L/l}^{\text{h}}$	$(\text{HNO}_2)_0$	$[\text{HNO}_2]$	$(\text{H})_0$	$(\text{K})_0$	$(\text{NO}_3)_0$	$(\text{SO}_4'')_0$	j	eK_1	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$	$p_{\text{Atm.}}^{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$	$\left(\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^2 \right)_M$
7	1	3	0.200	0.1511	0.650	0.200	0.650	0.100	1.94	—	2.06	1.37	5.06	0.0305
8	1	3	0.200	0.1463	0.650	0.200	0.650	0.100	1.94	—	1.73	1.18	4.24	
6	1	3	0.200	0.1433	0.650	0.200	0.650	0.100	1.94	152	1.75	1.22	4.30	
20	1	3	0.200	0.1418	0.635	0.200	0.635	0.100	1.81	—	1.79	1.26	4.40	
19	1	3	0.200	0.1411	0.635	0.200	0.635	0.100	1.81	132	1.78	1.25	4.38	
5	1	3	0.200	0.1402	0.650	0.200	0.650	0.100	1.94	161	1.65	1.17	4.04	
Mittel 148											Mittel 1.24			

Tabelle 5.

 $j = 2 \cdot 5$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	$p_{\text{Atm.}}^{\text{NO}}$	$v_{L/l}^{\text{h}}$	$(\text{HNO}_2)_0$	$[\text{HNO}_2]$	$(\text{H})_0$	$(\text{K})_0$	$(\text{NO}_3)_0$	$(\text{SO}_4'')_0$	j	eK_1	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$	$p_{\text{Atm.}}^{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$	$\left(\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^2 \right)_M$
124	1	3	0.300	0.2674	0.950	0.300	1.250	—	2.50	—	3.75	1.41	9.21	0.0378
126	1	3.5	0.300	0.2123	0.950	0.300	1.250	—	2.50	— ³¹	3.46	1.63	8.48	
120	1	3	0.200	0.2120	0.1050	0.200	1.250	—	2.51	139	3.34	1.57	8.18	
121	1	2	0.200	0.2120	0.1050	0.200	1.250	—	2.51	—	3.32	1.56	8.15	
129	1	3	0.200	0.1709	0.894	0.200	0.894	0.100	2.43	168	2.85	1.67	7.00	
130	1	3.5	0.200	0.1709	0.894	0.200	0.894	0.100	2.43	—	2.87	1.67	7.02	
122	1	2	0.100	0.0972	0.1145	1.136	1.250	—	2.51	160	1.61	1.71	4.08	
123	1	3	0.100	0.0972	0.1145	1.136	1.250	—	2.51	—	1.69	1.74	4.14	
61	0.062	2	0.040	0.0399	1.165	0.040	1.165	0.020	2.47	(85)	0.47	1.21	1.16	
62	0.062	3	0.040	0.0399	1.165	0.040	1.165	0.020	2.47	—	0.49	1.24	1.20	
Mittel 156											Mittel 1.54			

³¹ Versuche wurden im Ungleichgewicht durchgeführt.

Tabelle 6.
 $j = 2:9$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	$p_{\text{Atm.}}^{\text{NO}}$	$v_{1,1}^{\text{h}}$	$(\text{HNO}_2)_0$	$[\text{HNO}_2]_0$	$(\text{H}^*)_0$	$(\text{K}^*)_0$	$(\text{NO}_3)_0$	$(\text{SO}_4'')_0$	j	cK_1	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_3]} \cdot 10^3$	$p_{\text{Atm.}}^{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$	$\left(\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_3]} \cdot 10^2\right)_M$
51	0.245	2	0.100	0.0905	1.278	0.100	1.278	0.050	2.8	—	1.49	1.65	3.68	
52	0.245	3	0.100	0.0905	1.278	0.100	1.278	0.050	2.8	—	1.59	1.75	3.90	
54	0.245	0.75	0.100	0.0872	1.278	0.100	1.278	0.050	2.8	130	1.44	1.65	3.52	
63	0.153	2	0.070	0.0693	1.405	0.070	1.405	0.035	2.96	133	0.86	1.23	2.10	0.0351
64	0.156	5	0.070	0.0725	1.405	0.070	1.405	0.035	2.94	120	0.82	1.14	2.02	
65	0.156	8	0.070	0.0720	1.405	0.070	1.405	0.035	2.94	120	0.88	1.22	2.16	
										Mittel	126	1.44		

Tabelle 7.
 $j = 4 \cdot 8$.

[illegible]

Tabelle 8.

$j = 5.0.$																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
Nr.	$p_{\text{Atm.}}^{\text{NO}}$	$v_{L/1^h}$	$(\text{HNO}_3)_0$	$[\text{HNO}_2]$	$(\text{H}^+)_0$	$(\text{K}^+)_0$	$(\text{NO}_3')_0$	$(\text{SO}_4'')_0$	j	eK_1	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$	$p^{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$ Atm.	$\left(\frac{p^{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^2 \right)_M$			
131	1	2	0.281	0.3112	2.211	0.281	2.492	—	5.08	190	5.78	1.85	14.17				
132	1	3	0.281	0.3112	2.211	0.281	2.492	—	5.08	—	5.84	1.88	14.32				
35	1	2	0.300	0.2841	2.153	0.300	2.153	0.150	5.17	199	5.65	1.99	13.84				
36	1	3	0.300	0.2841	2.153	0.300	2.153	0.150	5.17	—	5.89	2.07	14.44				
37	1	2	0.300	0.2834	2.153	0.300	2.153	0.150	5.12	—	5.75	2.02	14.84	0.0474			
133	1	2	0.200	0.1863	0.640	1.860	2.500	—	5.07	264	3.43	1.84	8.44				
134	1	3	0.200	0.1863	0.640	1.860	2.500	—	5.07	—	3.67	1.97	8.99				
135	1	3	0.100	0.0929	0.100	2.400	2.500	—	5.01	(320)	1.68	1.82	4.13				
136	1	4	0.100	0.0929	0.100	2.400	2.500	—	5.01	—	1.82	1.96	4.46				
										Mittel 218	Mittel 1.92						

Tabelle 9.

		$j = 7.0$														
		9	8	7	6	5	4	3	2	1	10	11	12	13	14	15
Nr.	$p_{\text{Atm.}}^{\text{NO}}$	$v_{L/1^h}$	$(\text{HNO}_3)_0$	$[\text{HNO}_2]$	$(\text{H}^+)_0$	$(\text{K}^+)_0$	$(\text{NO}_3)_0$	$(\text{SO}_4'')_0$	j	eK_1	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$	$p_{\text{Atm.}}^{\text{HNO}_2} \cdot 10^3$	$\left(\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^2 \right)_M$		
23	1	3	0.150	0.1280	2.050	0.430	0.280	1.100	7.18	310	2.19	1.71	5.38			
24	1	3	0.150	0.1280	2.050	0.430	0.280	1.100	7.18	—	2.03	1.58	4.98			
25	1	3	0.150	0.1235	2.050	0.430	0.280	1.100	7.00	350	2.01	1.63	4.94	0.0397		
26	1	3	0.150	0.1235	2.050	0.430	0.280	1.100	7.00	—	1.96	1.58	4.80			
										Mittel 330	Mittel 1.62					

mit den tatsächlichen praktisch überein. Kol. 5 gibt den Gehalt an salpetriger Säure, wie er sich jeweils während der Meßdauer im Mittel ergab; hiebei zeigten die Einzelwerte in Hinblick auf den Umstand, daß der eigentlichen Meßdauer die lange, für möglichste Annäherung an das Gleichgewicht sorgende Vorperiode vorausging, untereinander hinreichende Übereinstimmung; dieser letzteren Konzentration $[\text{HNO}_2]$ sind die Absorptionsdaten zugeordnet.

In Kol. 11 ist die (auf Konzentrationen bezogene) Gleichgewichtskonstante K_1 der Reaktion (1) verzeichnet, wobei für jene Versuchsgruppen, die monotonen (also von zufälligen Versuchsunebenheiten nicht entstellten) Gang aufwiesen, die bezügliche Berechnung aus naheliegenden Gründen nur für den zeitlich spätesten Versuch erfolgte. Daß es sich hiebei bloß um eine ungefähre, mehr den relativen Verlauf als den Absolutbetrag kennzeichnende Angabe handeln kann, wurde bereits hervorgehoben.

Die der betreffenden HNO_2 -Konzentration zugeordnete Sättigungskonzentration an „Flüchtigem“, berechnet nach S. 862, gibt Kol. 12 wieder, u. zw. ausgedrückt in g -Atomen Stickstoff (n) pro Liter Dampfraum.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

An Hand der Sättigungskonzentrationen n lassen sich die Befunde in, wie es scheint, einwandfreier Weise diskutieren. Das Verhältnis zwischen n und der ersten Potenz der HNO_2 -Konzentration ergibt sich als ausgeprägt konstant³². Sieht man zunächst von dem geringfügigen Gang mit dem ionalen Gehalte, von dem noch die Rede sein wird, ab, so liegt Konstanz dieses Verhältnisses nicht nur innerhalb der einzelnen Tabellen (gleiche ionale Konzentration) vor, wobei $[\text{HNO}_2]$ im Verhältnis von 1:10 variiert er-

³² Bei sehr verdünnten HNO_2 -Lösungen ($(\text{HNO}_2) < \text{ca. } 0.05 n$) und höherem NO-Druck ($p_{\text{NO}} = 1 \text{ Atm.}$) geht, wie sich unter verschiedenen Bedingungen zeigte, diese Konstanz einigermaßen verloren, ohne daß wir durchsichtige Gründe hierfür angeben wüßten (man vergleiche z. B. die eingeklammerten Werte in Tab. 1); daß es sich hiebei aber lediglich um unter diesen Verhältnissen offenbar merklich in Erscheinung tretende Nebenvorgänge handelt, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß unter sonst unveränderten Bedingungen, aber bei vermindertem NO-Druck diese Unregelmäßigkeit zur Gänze verschwindet und die normalen Werte erhalten werden, man sehe auch diesbezüglich Tab. 1, sowie etwa nachfolgende zwei, sich unmittelbar einander anschließende Versuche an der gleichen Reaktionslösung:

Nr.	p_{NO} Atm.	$[\text{HNO}_2]$	$n \cdot 10^4$	$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3$
100 (Tab. 3)	0.16	0.0297	0.38	1.28
101	1	0.0345	0.93	2.7

Zur Erzielung durchsichtiger und zuverlässiger Messungen empfiehlt es sich daher in der HNO_2 -Konzentration nicht unter etwa $0.04 n$ hinabzugehen. — Nach oben hin begrenzt sich der HNO_2 -Gehalt durch das schon an der Farbe kenntliche Auftreten von N_2O_3 in sehr konzentrierten Salpetrigsäurelösungen.

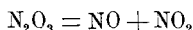
scheint, vielmehr ist praktische Konstanz auch innerhalb des ganzen Versuchsumfanges unverkennbar; man vergleiche Tabelle 10 (S. 872), Kol. 6, woselbst als Durchschnittswert

$$\frac{n}{[\text{HNO}_2]} = 0.00144 \quad (25^\circ \text{C})$$

folgt. Dies aber bedeutet, daß der Verflüchtigungsverlust HNO_2 -Dampf ist, nicht aber N_2O_3 , in welchem letzterem Falle die Beziehung zwischen n und $[\text{HNO}_2]$ bei konstantem NO-Druck

$$\frac{n}{[\text{HNO}_2]^2} = \text{konst.}$$

lauten müßte; denn da gemäß der Dissoziation



$$(\text{N}_2\text{O}_3) = \frac{n}{2} = [\text{N}_2\text{O}_3] + [\text{NO}_2]^{33},$$

wo

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = {}_c\Gamma [\text{NO}] = {}_c\Gamma^*$$

$[_c\Gamma]$ ist die Gleichgewichtskonstante (bezogen auf Konzentrationen) der N_2O_3 -Bildung aus Stickstoff-Oxyd und -Dioxyd³⁴], so müßte, wie man leicht übersieht, gemäß Reaktionsgleichung (2) n proportional sein dem Quadrate von $[\text{HNO}_2]$, falls der Dampf aus N_2O_3 bestände, was aber durchaus nicht der Fall ist. Somit ist es Salpetrigsäuredampf und nicht Salpetrigsäure-Anhydrid, dem die Verflüchtigung zuzuschreiben ist, und vorliegende Arbeit mißt den Druck des Dampfes HNO_2 über wässrigen HNO_2 -Lösungen.

Zu der gleichen Schlußfolgerung gelangt man an Hand der Ergebnisse mit wechselndem NO-Druck bei konstantem HNO_2 -Gehalt. Wäre N_2O_3 die im Dampf vorherrschende Molekulgattung, so müßte in diesem Falle n , bzw. ceteris paribus die Menge des Absorbats, stark abhängig von p_{NO} sein, da dann

$$\frac{n}{2} = [\text{N}_2\text{O}_3] + [\text{NO}_2] = \text{prop. } p_{\text{N}_2\text{O}_3} \left(1 + \frac{1}{\Gamma p_{\text{NO}}}\right) = \text{prop.}^* \left(1 + \frac{1}{\Gamma p_{\text{NO}}}\right).$$

Nun ist für 25° nach den Untersuchungen von E. Abel und J. Proisl³⁵

$$\Gamma = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2}} = 0.7,$$

so daß bei einer Variation des NO-Partialdruckes von 1 Atm. auf 0.25, bzw. 0.16, bzw. 0.06 Atm., wie dies bei unseren Versuchen

³³ Bei den niedrigen Partialdrucken, um die es sich hier handelt, müßte wesentlich NO_2 vorherrschen, während N_2O_4 stark zurückträte.

³⁴ E. Abel und J. Proisl, Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin, 1929; Z. Elektrochem. 1929.

³⁵ l. c.

der Fall war, die Konzentrationen n der sich verflüchtigenden Molekülgattung im Verhältnisse

$$2.4 : 6.9 : 10.0 : 25.0 \doteq 1 : 3 : 4 : 10$$

ansteigen müßten; demgegenüber ist, wie die Tabellen zeigen, überhaupt kein sicherzustellender Druckeinfluß vorhanden³⁶, der denkbar schärfste Beweis für das — im Bereiche unserer Versuche — praktische Nichtvorliegen von Salpetrigsäure-Anhydrid im Dampf über wässriger Salpetrigsäure.

Auch noch eine andere Überlegung geht in gleichem Sinne: Bestände der Dampf stöchiometrisch aus N_2O_3 (also aus $N_2O_3 + NO + NO_2$), so ließe sich — bei vorgelegter NO-Atmosphäre (p_{NO}) — der Dampfdruck

$$p_{(N_2O_3)} = p_{N_2O_3} \left(1 + \frac{1}{\Gamma p_{NO}} \right)$$

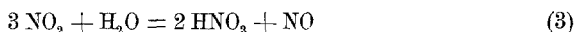
durch Kombination der Gleichgewichte

$${}_cK'_1 = {}_cK_1 p_{H_2O}$$

der Reaktion (1),

$$K_3 = \frac{p^2_{HNO_3} p_{NO}}{p^3_{NO_2} p_{H_2O}}$$

der Reaktion



und

$${}_cK_4 = \frac{[H] [NO_3']}{p_{HNO_3}},$$

berechnen, da

$${}_cK_2 = \frac{p_{N_2O_3}}{[HNO_2]^2} = \Gamma \sqrt[3]{\frac{{}_cK_1'^2}{K_3 \cdot {}_cK_4^2}} \frac{1}{p_{H_2O}}.$$

Nun ist, exemplifiziert etwa für eine ionale Konzentration 1.4 (vgl. weiter unten),

$${}_cK_1' \doteq 10^2.0.03 \doteq 3$$

$$K_3 \doteq 5.10^{-3} \quad {}^{37}$$

$${}_cK_4 \doteq 2.10^6 \quad {}^{38}$$

und sonach

$${}_cK_2 \doteq 1.7.10^{-2},$$

woraus sich der Dampfdruck für z. B. $[HNO_2] = 0.1$ ($p_{NO} = 1$ Atm.) zu

$$p_{(N_2O_3)} \doteq 1.7.10^{-4} \left(1 + \frac{1}{0.7} \right) \doteq 4.10^{-4} \text{ Atm.}$$

³⁶ Wo unvermeidliche Versuchungsungenauigkeiten allenfalls im Sinne eines solchen diskutiert werden könnten, läge er sogar in entgegengesetzter Richtung.

³⁷ C. L. Burdick und E. S. Freed, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 518. Obiger Betrag dürfte nicht unwesentlich zu niedrig bemessen sein; eine Erhöhung läge im Sinne obiger Betrachtungen.

³⁸ Dieser Wert ergibt sich bei kritischer Diskussion der vorliegenden Salpetersäure-Dampfdrucke; vgl. auch G. N. Lewis und M. Randall, „Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen“, übersetzt von O. Redlich, J. Springer, 1927, S. 526.

ergeben würde, was um ein Vielfaches kleiner ist als er tatsächlich gefunden wurde ($p_{\text{HNO}_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ Atm.). Man wird daher auch schon aus dieser Diskrepanz schließen können, daß der Dampf über HNO_2 nicht N_2O_3 ist.

In der 14. Kolonne der vorhergehenden Tabellen findet sich der Dampfdruck $p_{\text{HNO}_2} (= nRT)$ verzeichnet, in der darauf folgenden dessen Verhältnis zu $[\text{HNO}_2]$, das sich, abgesehen von der geringfügigen Beeinflussung durch die ionale Konzentration, im Durchschnitt zu

$$\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} = k_{\text{Durchschn.}} = 0.0352 \text{ (siehe Tab. 10)} \quad (25^\circ \text{C})$$

ergibt. — Für die Versuchsreihe Tabelle 3 (S. 864) ($j = 1.4$), deren Daten deshalb als die zuverlässigsten gelten können, weil sie unter Verwertung der vielfach vorausgegangenen experimentellen Erfahrungen bei besonders exakter Versuchsführung erhalten worden sind, gibt Fig. 2 die graphische Darstellung.

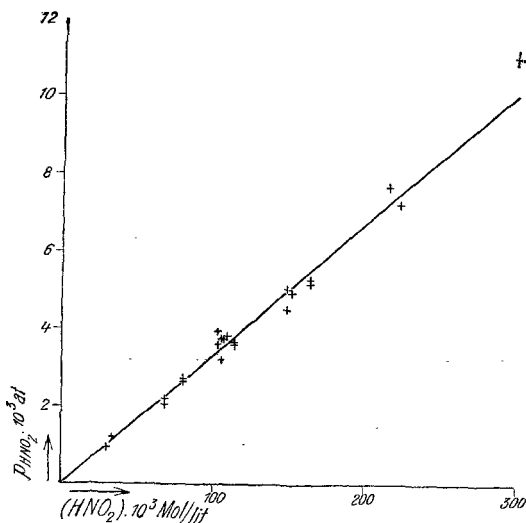


Fig. 2.

Was die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der ionalen Konzentration betrifft, so ist — abgesehen von Schwankungen — ein gelindes Ansteigen von ck mit j bemerkbar, ganz im Sinne der Voraussicht (Aussalzeffekt), wonach, wenn a die Aktivität, f den Aktivitätskoeffizienten gelöster Salpetrigsäure bedeutet,

$$\frac{p_{\text{HNO}_2}}{a_{\text{HNO}_2}} = k.$$

also

$$\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} = kf = ck,$$

wobei, da es sich um einen Nichtelektrolyten handelt, $f > 1$ ist und mit der HNO_2 -Konzentration (schwach) anwächst.

Geht man von dem für $j = 1.4$ erhaltenen ck -Wert aus (vgl. oben), und legt man unter gelinder Extrapolation für f den Aktivitätskoeffizienten zugrunde, wie ihn E. Abel und H. Schmid³⁹ aus kinetischen Versuchen gefunden haben:

$$f = \sqrt[3]{\frac{46 + 11j}{46}},$$

so erhält man

$$k = \left(\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} \right)_{\lim [\text{HNO}_2] = 0} = \frac{ck_{j=1.4}}{f_{j=1.4}} = \frac{0.0336}{1.10} = 0.0305 \quad (25^\circ \text{C}).$$

woraus sich dann aus unseren Versuchen für andere ionale Konzentrationen das zugehörige f aus

$$f = \frac{ck}{0.0305}$$

berechnet. Tabelle 10 gibt in Kol. 3 die bezügliche Zusammenstellung, unter Vergleich mit den nach Abel und Schmid kinetisch ermittelten Aktivitätskoeffizienten (Kol. 2); man erkennt, daß beide Reihen einen befriedigend übereinstimmenden, leicht ansteigenden Gang aufweisen. Mit den letzteren Aktivitätskoeffizienten findet sich in Kol. 4

$$ck_{\text{ber.}} = 0.0305 f$$

berechnet, wieder in Gegenüberstellung mit $ck_{\text{gef.}}$ (Kol. 5). Die vorletzte Kolonne (6) gibt eine Übersicht über das Verhältnis der

Tabelle 10.

1	2	3	4	5	6	7
α	f		$ck_{\text{ber.}}$	$(ck_{\text{gef.}})_M$	$\left(\frac{n}{[\text{HNO}_2]} \cdot 10^3 \right)_M$	cK_1^{40}
	berechnet n. E. Abel u. H. Schmid	berechnet aus vorliegenden Versuchen				
0.4	1.03	(1.22)	0.0312	(0.0385)	(1.57)	51 ⁴¹
1.3	1.09	1.12	0.0332	0.0338	1.38	102
1.4	[1.10]	1.10	[0.0336]	0.0336	1.37	126
1.9	1.13	1.00	0.0345	0.0305	1.24	148
2.5	1.17	1.24	0.0357	0.0378	1.54	156
2.9	1.19	1.16	0.0363	0.0351	1.44	(126)
4.8	1.29	1.19	0.0393	0.0362	1.48	—
5.0	1.30	(1.56)	0.0396	(0.0474)	(1.92)	218
7.0	1.39	1.31	0.0424	0.0397	1.62	330
Durchschn.				0.0352	1.44	

³⁹ E. Abel und H. Schmid, l. c.

⁴⁰ Vgl. hiezu das S. 862 u. 863 Gesagte.

⁴¹ Nach E. Abel und H. Schmid (l. c.) wäre $cK_1 = 0.4 = 59$.

Konzentrationen an HNO_2 in Dampf und Lösung (vgl. S. 869), die letzte (7) illustriert den mit steigender ionaler Konzentration stark ansteigenden Gang ⁴² der (auf Konzentrationen bezogenen) Gleichgewichtskonstante K_1 der Reaktion (1).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird der Dampfdruck wässriger salpetriger Säure bei 25°C gemessen.

2. Der Dampf ist wesentlich salpetrige Säure (HNO_2), nicht Salpetrigsäure-Anhydrid (N_2O_3).

3. Für gleiche ionale Konzentration (j) ist der Dampfdruck proportional dem Gehalte der Lösung an salpetriger Säure.

4. Für $j = 1.4$ ist

$$\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} = {}_c k_{j=1.4} = 0.0336 \quad (25^\circ \text{C})$$

(p in Atmosphären, $[\text{HNO}_2]$ in g -Molen pro Liter).

5. Mit steigender ionaler Konzentration steigt ${}_c k$ leicht an.

6. Dieser Anstieg kann Ausdruck finden in der Beziehung:

$$\frac{p_{\text{HNO}_2}}{[\text{HNO}_2]} = {}_c k = k f,$$

wo $k = 0.0305$ (25°) und f der Aktivitätskoeffizient der salpetrigen Säure ist.

⁴² Man vgl. hierzu die Beziehung ${}_c K = K \frac{f^3_{\text{HNO}_2}}{f^2_{\text{HNO}_3}}$ (E. A bel und H. Schmid, l.c.).