

und Oxyde, auf letztere weisen auch Reaktionen (doppelte Umschmelzungen). Schmilzt man ein Gemenge zweier oder dreier Silikate, so kann man mitunter neue Verbindungen erhalten. Man kann auch Impfwirkung in Silikatschmelzen manchmal beobachten. Die Reihenfolge der Ausscheidung der Silikate hängt außer von ihrer chemischen Zusammensetzung hauptsächlich ab von den Reaktionen in der Schmelze, dann der Unterkühlung, von dem Kristallisationsvermögen. Es bilden sich in der viskosen Schmelze zumeist labile Gleichgewichtszustände aus, so daß die Ausscheidung meist nicht von der eutektischen Mischung abhängt.

In den Silikatschmelzen tritt mitunter, wenn nicht gerührt wird, eine merkwürdige Erscheinung auf, das Bestreben verschiedener Silikate, sich voneinander zu trennen, und zwar tritt dies namentlich auf, wenn von den zwei Komponenten die eine ein Tonerdeisensilikat, die andere ein einfaches Calcium-Magnesiumsilikat ist, doch kommt diese Abstoßung auch bei Mg_2SiO_4 und $CaMgSi_2O_6$ vor.

Eutektische Mischungen haben die Eigenschaften, sich eng miteinander zu mischen, so daß man solche feinste Eutektkonglomerate geradezu für einfache chemische Individuen halten könnte. Bei vielen Silikaten tritt im Gegenteil statt der Eutektstruktur eine Antieutektstruktur auf. Die Komponenten werden auseinander getrieben und lagern sich im festen Zustande an den entgegengesetzten Teilen des Schmelzgefäßes ab. Es ist

bisher noch nicht festgestellt, ob diese Trennung im flüssigen oder im festen Zustande erfolgt, d. h. in letzterem Falle könnte dies nur unmittelbar beim Festwerden eintreten (nicht zu verwechseln damit ist die Trennung nach dem spez. Gew.). Ob diese Erscheinung mit der elektrolytischen Dissoziation zusammenhängt, läßt sich bisher nicht sagen. Sie kommt hauptsächlich vor, wenn das Mengenverhältnis der Komponenten nicht sehr voneinander verschieden ist, also gerade dort, wo man eine eutektische Mischung und Eutektstruktur erwarten sollte. Es ist also begreiflich, daß bei Silikatschmelzen in künstlichen wie auch in natürlichen (den Gesteinen) die Eutektstruktur fast nie vorkommt. Bei glasig erstarrten Schmelzen scheint aber das Bestreben der Komponenten, sich gegenseitig abzustoßen, nicht vorzuliegen.

Zum Schlusse zeigte der Vortragende Photographien, welche direkt an schmelzenden und erstarrenden Silikaten aufgenommen wurden, so daß die Vorgänge in der Schmelze bei Temperaturen zwischen $1100-1450^\circ$ fixierbar sind. Unter 1100° erhält man aber keine brauchbaren Bilder mehr.

Diskussion: A b e g g erwähnt Beobachtungen an Alkalipolyjodiden, die auf Trägheitserscheinungen hinauskommen.

Es spricht dann:

G. B r u n i: „Über Isomorphismus und feste Lösungen“.

W. N e r n s t: „Über flüssige Kristalle“.

Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß.

Von G. LUNGE und E. BERL.

(Eingeg. d. 9./3. 1906.)

Vorbemerkung.

Die neuere Abhandlung von F. R a s c h i g: „Zur Theorie des Bleikammerprozesses“ (diese Z. 18, 1281 ff. [1905]) enthält nicht nur, wie eine Anzahl seiner früheren, Anschauungen über das Verhalten der Stickstoffoxyde und insbesondere über den Bleikammerprozeß, die mit den meinigen in scharfem Widerspruche stehen, sondern sucht auch nachzuweisen, daß die von mir durchgearbeiteten Methoden zur Untersuchung der betreffenden Vorgänge wenigstens teilweise irrig seien. R a s c h i g's eigene Experimentaluntersuchungen haben ihn nicht nur zur Bestätigung seiner früher ausgesprochenen Ansichten, sondern sogar auf das Verblüffende, aber daraus mit Notwendigkeit folgende Resultat geführt, daß A v o g a d r o s Hypothese falsch sei. Obwohl ich nun am Schlusse meiner letzten, diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung (diese Z. 18, 71 [1905]) die Hoffnung ausgesprochen hatte, daß ich diese Diskussion nicht mehr werde fortsetzen müssen, so muß ich doch von der Erfüllung dieses Wunsches absehen, schon darum, weil die neue Abhandlung R a s c h i g's Behauptungen über Analysenmethoden aufstellt, die, wenn sie richtig wären, eine Menge meiner früheren Arbeiten auf diesem Gebiete einfach als falsch erscheinen lassen müßten.

Bisher hatte R a s c h i g immer nur meinen Ansichten widersprochen, aber die Richtigkeit meiner Versuche nicht bestritten, und hatte sie nur anders als ich gedeutet. Jetzt aber stellt er meine Analysenmethoden in wichtigen Punkten als falsch hin. Das mußte doch gründlich nachgeprüft werden, nicht nur meinethwegen, sondern vor allem darum, weil diese Methoden seit über einem Vierteljahrhundert auch von vielen anderen Chemikern unbestritten angenommen und ausgeübt worden sind. Alle darauf gegründeten Arbeiten wären also falsch gewesen, wenn R a s c h i g recht hätte. Es mag schon jetzt ausgesprochen werden, daß sich diese Besorgnis als völlig unbegründet erwiesen hat.

Eine Untersuchung über diese Fragen führte aber notwendigerweise weiter zu experimenteller und theoretischer Verfolgung der anderen von R a s c h i g aufgestellten, und sowohl mit großer Bedersamkeit, wie auch mit anscheinend sehr schönen Versuchen gestützten Behauptungen, deren Tragweite (man denke nur an die Negierung von A v o g a d r o s Gesetz) eine ganz gewaltige ist. Es wäre mir bei meiner sonstigen Beanspruchung einfach unmöglich gewesen, diese recht umfangreiche Arbeit allein durchzuführen, und es ist mir um so erfreulicher, hierbei Herrn Dr. E. B e r l wiederum als Mitarbeiter gewonnen zu haben. G. Lunge.

Die folgenden Untersuchungen bezwecken in erster Linie die Aufklärung einiger wichtiger, tatsächlicher Fragen und theoretischer Anschauungen, in denen R a s c h i g dem Einen von uns widerspricht. Dies zog eine Neubearbeitung einiger den

Bleikammerprozeß betreffenden Fragen nach sich, nicht nur um die Raschigschen Versuche zu wiederholen, und eine Revision dieser und der daraus gezogenen Schlüsse durchzuführen, sondern auch, um frühere Experimentaluntersuchungen des Einen von uns zu erweitern, damit eine einwandfreie Beweisführung für die im Verlaufe der Untersuchung neu aufgetauchten Gesichtspunkte ermöglicht werde.

Raschig hatte im Anschluß an seine im Jahre 1888 publizierte Arbeit über Schwefelstoffsäuren (Liebigs Ann. **241**, 166 [1888]), die wohl eine der bedeutendsten auf diesem außerordentlich schwierigen Gebiete ist, eine neue Theorie der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer aufgestellt, die als wesentlich neues Moment die Kondensation von salpetriger und schwefliger Säure zu der hypothetischen „Nitrososulfonsäure“ $\text{ON} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, und die weitere Einwirkung von salpetriger Säure auf diese nicht faßbare Verbindung, unter Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd, zum Gegenstand hat. Das entstandene NO oxydiert sich wieder zu N_2O_3 , welche nun neuerdings in den Prozeß eintrete. Lunge beleuchtet in mehreren Abhandlungen (Berl. Berichte **21**, 67, 3223 [1889]) Raschigs Antwort Liebigs Ann. **248**, 123 [1889]), die Mängel der neuen Raschigschen Theorie, die bei der Anwendung auf Bleikammerverhältnisse wegen der nicht reversiblen Bildung von N_2O , NH_2OH und NH_3 große Stickstoffverluste vermuten lassen müßte, Verluste, wie sie in einem gut geleiteten Betrieb niemals vorkommen. Besonders betont er auch, daß Raschig seinerzeit seine Versuche nicht unter Bleikammerbedingungen, was Schwefelsäurekonzentration und Temperatur anbelangt, ausgeführt hatte.

In seiner letzten Abhandlung (diese Z. **18**, 1281 ff. [1905]) sucht Raschig, besonders was den zuletzt angeführten Punkt anbelangt, besseren Anschluß an die tatsächlichen Verhältnisse zu erlangen. Er hat in einigen Punkten seine früheren Ansichten modifiziert, hält sie aber in der Hauptsache aufrecht und erweitert seine Theorie durch Einschlebung einer neuen Zwischenstufe, die er Nitrosisulfonsäure nennt, und auf die im letzten Teile vorliegender Abhandlung des näheren eingegangen werden wird. Er gibt in der erwähnten Abhandlung an einigen Stellen zu, daß Lunge verschiedene Behauptungen, die Raschig aufgestellt hatte, widerlegt habe. Seine Zugeständnisse betreffen folgende Punkte:

1. S. 1280 erkennt Raschig an, daß seine früheren Argumente für die Bildung von N_2O_3 beim Zusammentreffen von 2NO und O nicht stichhaltig waren.

2. Auf S. 1282 und 1296 gibt er zu, daß seine noch 1904 gemachte Annahme, wonach durch Natronlauge aus einem Gemenge von NO_2 und NO nur ersteres absorbiert werde, ganz unrichtig ist. Er hat selbst gefunden, daß die von ihm angezeigte Behauptung Lungen vollkommen richtig ist, wonach ein molekulares Gemenge von $\text{NO}_2 + \text{NO}$ die chemischen Reaktionen der salpetrigen Säure gibt und sich in Natronlauge zu Nitrit löst (allerdings, wie wir sehen werden, nicht quantitativ!).

3. Raschig hat sich überzeugt (S. 1283), daß der von Ramsay und Cundall (J. Chem.

Soc. **47**, 187, 672 [1885]) und später von Lunge und Porschnew (Z. anorg. Chem. **7**, 209 [1894]) geführte physikalische Beweis, für die Nichtexistenz von N_2O_3 im Gaszustande (in irgend erheblichen Mengen!) richtig war, und nur durch Leugnung des Avogadro'schen Gesetzes beiseite geschoben werden kann.

4. Raschig schließt sich der Behauptung Lungen an, daß nitrose Gase, deren Bruttozusammensetzung annähernd $\text{NO} + \text{NO}_2$ ist, sich fehlerlos durch Absorption in konz. Schwefelsäure analysieren lassen (S. 1289).

5. Lungen Angaben über das Verhalten des flüssigen Stickstofftrioxyds werden vollkommen bestätigt (S. 1299).

Die Hauptdifferenzpunkte zwischen der bisherigen Lungen und der neuen Raschigschen Theorie bestehen in der Anschauung Raschigs, daß die Nitrosylschwefelsäure (von Raschig als Nitrosulfonsäure bezeichnet; wir kommen später darauf des näheren zu sprechen) nur als Nebenprodukt bei fehlerhaftem Betrieb, besonders bei Wassermangel auftrete, während nach Lungen Anschauung dieser Körper ein wesentliches Zwischenprodukt ist, das stets im Prozesse auftritt und durch dessen Hydrolyse Schwefelsäure und ein Gemenge gleicher Moleküle von $\text{NO} + \text{NO}_2$ entsteht. Kinetische Messungen über Bildungsgeschwindigkeit der Nitrosylschwefelsäure SO_5NH , welche Trautz (Z. physikal. Chem. **47**, 534 [1904]) anstellte, ergaben, daß sowohl unter Bleikammerbedingungen, als auch bei gewöhnlicher Temperatur aus SO_2 , O , NO oder NO_2 und wenig Wasser augenblicklich festes SO_5NH entsteht, bei etwas mehr Wasser augenblicklich eine Lösung von SO_5NH in Schwefelsäure. Ebenso führt die Hydrolyse nach den Versuchen von Trautz unmeßbar rasch zu einem Gleichgewicht, und wenn auch Trautz aus seinen Versuchen den Schluß zieht, daß mit den bisherigen Mitteln nicht entschieden werden kann, ob die Hauptreaktion direkt oder über die Zwischenstufe vor sich geht, so ist doch gerade durch seine Versuche folgender für die Lungesche Theorie außerordentlich wichtige Umstand erwiesen worden. Nach dem Ostwaldschen Zwischenstufengesetz ist die Annahme von Zwischenreaktionen nur dann zulässig, wenn die Summe der Geschwindigkeiten der Teilreaktionen größer ist, als die Geschwindigkeit der direkten Reaktion, und gerade dieser Forderung wird durch die Lungesche Nitrosylschwefelsäuretheorie völlig Rechnung getragen. Wir hoffen, im nachfolgenden noch Beweise bringen zu können, wonach die Bildungstendenz der Nitrosylschwefelsäure eine außerordentlich große ist, und daß wir deren Bedeutung für die Theorie des Kammerprozesses noch mehr in den Vordergrund stellen müssen als bisher.

Eine weitere Verschiedenheit in den Anschauungen Lungen und Raschigs besteht in der Auffassung der Rolle des Stickstofftrioxyds bzw. von salpetriger Säure. Ursprünglich arbeitete die Lungesche Theorie auch mit N_2O_3 . Als aber durch die Untersuchungen von Ramsay und Cundall (l.c.), Lunge und Porschnew (l.c.) und später von Dixon und Peterkin (Trans. Chem. Soc. **75**, 613 [1899]) der Beweis erbracht wurde, daß bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fast alles, bei Bleikammertemperatur sogar nachweis-

bar alles N_2O_3 in $NO + NO_2(N_2O_4)$ dissoziiert ist, so modifizierte Lunge seine Theorie derart, daß sie diesen Tatsachen völlige Rechnung trägt.

Raschigs Theorie arbeitet ebenfalls mit Stickstofftrioxyd oder dessen Hydrat, der salpetrigen Säure, so daß seine Anschauung mit dem Nachweis der Existenz dieser Körper steht und fällt. Er kommt nun, da seine Versuche anscheinend das Bestehen von Stickstofftrioxyd im freien Zustande während beliebig langer Zeit dartun, und da nach ihm der Übergang von NO in $N_2O_4(NO_2)$ über diese Zwischenstufe des Salpetrigsäureanhydrids geht, in Konflikt mit dem Avogadro'schen Gesetz, das nach ihm einfach „falsch“ ist (a. a. O. S. 1298). Seine Erklärungen sind unvereinbar mit den angezogenen Arbeiten von Ramsay und Cundall, Lunge und Porschew, Dixon und Peterkin, die, auf dem Boden jener Hypothese stehend, die Nichtexistenz von N_2O_3 im Gaszustande bei einigermaßen höheren Temperaturen (über 50°) mittels physikalischer Methoden einwandfrei dargetan haben. Raschig stützt seine Anschauungen auf analytische Methoden, die gegenüber den von Lunge empfohlenen abweichende Resultate gaben. Er empfiehlt zur Analyse von Gasen, die der Zusammensetzung N_2O_4 nahe stehen, verdünnte Natronlauge im Gegensatz zu der von Lunge eingeführten konz. Schwefelsäure. Grade sich stützend auf die Ergebnisse einer Arbeit von Lunge und Berl (Chem.-Ztg. 28, 1243 [1904]), wonach unter sonst gleichen Bedingungen Schwefelsäure und Natronlauge verschiedene Resultate ergeben, kommt Raschig zum Schlusse, daß die von konz. Schwefelsäure angezeigten Ergebnisse falsche seien. Im Hinblick auf die Differenz in unseren Anschauungen, sowie auch auf die aus den analytischen Befunden zu ziehenden Schlüsse, schien es angezeigt, nicht nur Raschigs diesbezügliche Versuche zu wiederholen, sondern darüber hinaus reichliches Material zu sammeln, um die streitigen Punkte einwandfrei aufzuklären.

Experimenteller Teil.

I. Verhalten des Stickstoffperoxyds.

A) Absorption von flüssigem Stickstoffperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure und in $1/5$ -n. Natronlauge.

Das zu den ersten Versuchen benutzte Stickstoffperoxyd wurde durch Zusammenleiten von trockenem NO und Sauerstoff in einer zu einer Schlange gebogenen Glasröhre von 1,50 m Länge und 10 mm lichter Weite und Kondensieren des erhaltenen N_2O_4 in einer Liebig'schen Ente mittels einer Kältemischung erhalten. Späterhin dienten bereits vorhandene Präparate von N_2O_4 , die zweimal in einem nur mit Glasschliffen verbundenen Apparat fraktioniert und durch langes Überleiten von Sauerstoff möglichst vollständig in N_2O_4 umgewandelt worden waren. Das erhaltene N_2O_4 fing beim mittleren Barometerstande von 720 mm fast genau bei $+20^\circ$ an zu siedeln. Noch bei -15° behielt es seine schwach gelbliche Farbe; auch feste Kristalle, die bei dieser Temperatur aus phosphorperoxydtrockenem N_2O_4 erhalten wurden, waren

nicht farblos, sondern besaßen ebenfalls schwach gelbliche, bernsteinartige Farbe. Ein völlig farbloses Produkt, wie Raschig es erhalten hat, konnten wir bei unseren Versuchen niemals erzielen. Das verwendete N_2O_4 wurde bei den letzten Versuchsserien mit Phosphorperoxyd getrocknet, da sich infolge des eminent hygroskopischen Verhaltens des Produktes immer zu niedrige (um mehr als 5%) GesamtabSORPTIONS-Ziffern ergeben hatten. Durch das Trocknen mit P_2O_5 konnte diese Differenz auf 3% herabgemindert werden, die sicherlich mindestens teilweise auf Rechnung der Wasseranziehung beim Einfüllen in kleine dünnwandige Kugeln und Zuschmelzen derselben gesetzt werden müssen¹⁾. Das abgekühlte flüssige N_2O_4 wurde zu diesem Behufe in eine kleine Schale gegossen, die ebenfalls, damit die Verdampfung des N_2O_4 nicht zu schnell erfolge, gekühlt war. Es war unvermeidlich, daß sich an den kalten Stellen Luftfeuchtigkeit niederschlug und so Veranlassung zur Miteinschließung von Wasser in die Kugeln ergab. Die Kugeln wurden durch geringen Unterdruck mit N_2O_4 zur Hälfte gefüllt und sofort zugeschmolzen und gewogen. Bei den Versuchen über die Absorption des flüssigen N_2O_4 in konz. Schwefelsäure bzw. $1/5$ -n. Natronlauge wurden die Kugeln in Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen gegeben, die fast vollständig mit dem abgemessenen Absorptionsmittel gefüllt waren. Durch kräftiges Schütteln wurden die Kugeln zerbrochen, was durch einige miteingefüllte Glaskügelchen wesentlich unterstützt wurde. Nach ganz kurzem Schütteln war alles absorbiert und eine Färbung des kleinen Gasraumes nicht mehr vorhanden. Es wurde hierauf zur Untersuchung der Absorptionsflüssigkeit geschritten, indem bei Anwendung von konz. Schwefelsäure der Gesamtstickstoffgehalt im Nitrometer und die salpetrige Säure durch Einlaufenlassen der Versuchsäure in $1/20$ -n. Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Bei Anwendung von $1/5$ -n. Natronlauge wurde die Gesamtazidität durch Rücktitration der nicht verbrauchten Lauge mit $1/5$ -n. Salzsäure ermittelt und die salpetrige Säure, wie oben, durch Einlaufenlassen der alkalischen Nitrat-Nitritlösung in angesäuertes warmes $1/20$ -n. Kaliumpermanganat gefunden²⁾.

¹⁾ Auch beim Hintereinanderschalten zweier Absorptionsapparate wurde eine Verbesserung der Analysenergebnisse nicht erzielt. Es ergab sich, daß vom gesamten absorbierten Gase 99,8% in dem ersten, und 0,2% in dem zweiten Apparate zurückgehalten wurden, trotzdem hier mehr als 1 g N_2O_4 zur Verwendung kam, was die gute Funktion unserer Absorptionsvorrichtungen erweist. Wir kommen später auf jene ganz sicher wesentlich, wenn nicht völlig, durch Anziehung von Wasser verursachte Differenz von 3% zurück.

²⁾ Für die Ermittlung der salpetrigen Säure zieht Raschig (diese Z. 18, 1286 [1905]) die Rücktitrierung nach Volhard vor. Wir haben beide Verfahren nebeneinander angewendet, aber, da sie vollständig gleiche Ergebnisse lieferten, und da das Lungesche Verfahren, das nur eine statt zweier titrierter Flüssigkeiten benutzt, bequemer und rascher arbeitet, so haben wir später durchgängig das letztere vorgezogen.

Ebenso haben wir die von Meisenheimer und Heim (Berl. Berichte 38, 3834 [1905]) kürzlich

Die erhaltenen Resultate wurden in der Weise ausgewertet, daß bei Anwendung von konz. Schwefelsäure als Absorptionsmittel die durch Titration mit Permanganat erhaltene salpetrige Säure in NO umgerechnet und dieses in Verhältnis mit dem nitrometrisch gefundenen NO gesetzt wurde. Spaltet sich N_2O_4 gemäß der Gleichung $2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$, so muß für jedes Spaltstück genau 50% des erhaltenen Gesamt-Stickoxyds resultieren, also wird das Verhältnis von $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5 = 1 : 1$; erfolgt aber nach der Annahme Raschigs (s. u.) eine Sauerstoffabspaltung, dann muß nicht nur die Gesamtabsorptionsziffer sinken (da nach ihm die Sauerstoffabspaltung bis N_2O und N_2 geht, und diese Gase unabsorbiert entweichen), sondern das Verhältnis $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$ muß sich nunmehr auf 1 : weniger als 1 stellen, während im umgekehrten Falle einer Oxidation des N_2O_3 zu N_2O_5 mehr als 1 N_2O_5 auf 1 N_2O_3 auftreten muß. Wir ziehen diese Formulierung der sonst sehr durchsichtigen von Raschig vor, weil sie, einheitlich angewandt, die Berechnung der später bei den reaktionskinetischen Untersuchungen erhaltenen Resultate wesentlich erleichtert.

Für die Berechnung der mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge erhaltenen Versuchsdaten gingen wir in gleicher Weise vor, wie dies bei unserer früheren Abhandlung (Chem.-Ztg. 28, 1243 [1904]) erfolgt war. Von einer bestimmten, zur Analyse verwandten, Quantität $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge wird durch das Stickstoffperoxyd gemäß der Gleichung $2\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_2 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ eine diesem äquivalente Menge neutralisiert. Die Rücktitration mit $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure ergibt die letztere und damit die Gesamtabsorption. Die durch Permanganat erhaltene Analysenziffer für N_2O_3 wird in die entsprechenden cm $\frac{1}{5}$ -n. Natron umgerechnet, und nun wie oben das Verhältnis von $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$ ermittelt. Bei den zuerst dargestellten Mengen von flüssigem Stickstofftetroxyd ergaben sich erheblich unter 100% bleibende Gesamtabsorptionsziffern, wobei aber die mit konz. Schwefelsäure erhaltenen Versuchsergebnisse völlig parallel mit denen mit $\frac{1}{5}$ -n. Natron erhaltenen gehen. Wir erklären dieses Ergebnis durch die anfänglich nicht sehr rasch vor sich gehende Füllung der Glaskugeln, wodurch eben nicht unbedeutliche Mengen Wasser angezogen wurden. Später kam nur phosphorperoxydtrockenes Stickstofftetroxyd zur Verwendung, und bei Füllung der Kugeln wurde auf möglichst rasche Manipulation geachtet. Es gelang dadurch, die Gesamtabsorptionsziffer für Säure oder Natronlauge auf 97% und etwas darüber zu heben. Eine Gesamtabsorption von 100%, wie Raschig bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ -n. Natron beobachtet hat, konnten wir niemals erreichen³⁾.

empfohlene Methode der direkten Bestimmung von Nitrat neben Nitrit angewendet und innerhalb kleiner Differenzen mit Langes Methode übereinstimmende Werte erhalten. Diese ist sonach durch zwei andere Methoden kontrolliert und als völlig richtig gefunden worden.

³⁾ Schließlich bemerken wir noch, daß alle in dieser Abhandlung gegebenen Versuchsdaten das Mittel von mindestens zwei, miteinander gut übereinstimmenden Analysenergebnissen sind, die wir, um Platz zu sparen, nicht detailliert anführen wollen.

Wie bereits erwähnt, verwendeten wir N_2O_4 von verschiedenen Darstellungszeiten und verfügen über ein Versuchsmaterial von 6 verschiedenen Chargen⁴⁾. Wir waren dadurch unabhängig von der zufälligen Qualität des Präparats und dürfen für unsere Zahlen allgemein gültige Berechtigung ansprechen. Daß man bei den verschiedenen Chargen nicht völlig identische Produkte erhält, deren Eigenschaften auch noch durch die Art der Einfüllung beeinflusst werden, geht aus den Verschiedenheiten der Versuchsergebnisse mit aller Schärfe hervor, und darum erachten wir es nicht als einwandsfrei, auf Grund eines Resultates einer Charge weitgehende Schlüsse zu ziehen, wie Raschig es tut.

Wir lassen nunmehr die Resultate der bei den einzelnen Chargen bei Verwendung von flüssigem N_2O_4 mit konz. Schwefelsäure und $\frac{1}{5}$ -n. Natron erhaltenen Versuchsdaten folgen⁵⁾. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Die Versuchsdaten, welche bei der Analyse der durch Zerschneiden einer mit flüssigem N_2O_4 gefüllten Kugel in konz. Schwefelsäure bzw. verdünnte Natronlauge erhalten wurden, lassen folgende Schlüsse ziehen. Die bei den ersten Versuchsreihen erhaltenen kleineren Gesamtabsorptionsziffern steigern sich nach Erlangung größerer Erfahrung beim Einfüllen des äußerst flüchtigen und hygroskopischen N_2O_4 bei den am Schlusse durchgeführten Versuchsreihen bis über 97%, und gehen für konz. Schwefelsäure und $\frac{1}{5}$ -n. Natron völlig parallel. Die von Raschig behauptete geringere Absorptionsfähigkeit der konz. Schwefelsäure, die nicht nur durch ihre größere Viskosität, sondern auch durch eine schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur selbst bei Gegenwart von freiem Sauerstoff erfolgende Sauerstoffspaltung bis zur Bildung von N_2O und N_2 bedingt sein soll, tritt bei unseren Versuchen nicht auf, da die Gesamtabsorptionszahlen der einzelnen Chargen bei Anwendung von konz. Schwefelsäure entweder denselben Betrag wie bei $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge oder sogar für das erste Absorptionsmittel um ein geringeres höhere Werte ergeben. Nicht nur die von Raschig behauptete Sauerstoffabspaltung, sondern auch die sich hieraus unmittelbar ergebende Folgerung, wonach infolge der Sauerstoffabspaltung bei Verwendung von konz. Schwefelsäure wesentlich mehr als 50 N_2O_3 auf 50 N_2O_5 kommen müßte, steht mit unseren Versuchsdaten im direkten Widerspruche. Wir finden die erhaltenen Werte innerhalb kleiner Differenzen identisch für beide Absorptionsmittel, nämlich bei den ersten Chargen das Verhältnis von $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$ durchschnittlich wie 51,7 : 48,3, bei den letzten Chargen

⁴⁾ Unter Charge verstehen wir die Gesamtheit des von einer Darstellung herrührenden Präparates.

⁵⁾ In allen Fällen sind die angegebenen Gasvolumina auf 0° und 760 mm Druck reduziert. Die für das bestimmte, angewendete Volumen von Permanganatlösung verbrauchten Mengen der Absorptionssäure (die selbstverständlich immer auf einheitliche Temperatur reduziert waren) sind immer auf das für 100 cm der Säure verbrauchte Permanganat umgerechnet.

Untersuchung von flüssigem Stickstoffperoxyd.

Charge	An- gewandt N ₂ O ₅ in g	100 cem Absorptionssäure		Gesamt- absorption in % der Theorie	100 cem Absorptionssäure entsprechen	Gefundenes Verhältnis des Gesamt- stickstoffs N ₂ O ₃ : N ₂ O ₅		Von 100 cem 1/10-n. NaOH sollten neutrali- siert sein cem		Gesamt- absorption in %	100 cem 1/10-n. NaOH brauchen für NaNO ₂ cem 1/10-n. KMnO ₄	100 cem Absorptionssäure entsprechen		Gefundenes Verhältnis von NaNO ₂ zu NaNO ₃ in %
		c	d			i	k	l	m			p	r	s
I.	1) 0,5162	251,0	231,4	92,19	216,94	52,46	47,54	66,14	60,29	91,16	246,3	30,145	31,06	51,52
	2) 0,3398	164,73	151,80	92,15	143,20	52,78	47,22	49,39	45,32	91,76	185,6	22,66	23,20	51,08
	3) 0,4464	217,05	197,69	91,08	184,80	52,20	47,80	62,87	58,13	92,46	237,4	29,07	29,66	51,03
II.	4) 0,3839	186,67	173,70	93,06	158,03	50,92	49,08	—	—	—	—	—	—	—
	5) 0,6090	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6) 0,4544	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III.	7) 0,5789	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8) 0,5562	270,44	256,16	94,71	232,18	50,74	49,26	44,98	43,57	96,88	176,18	21,79	22,03	50,55
	9) 0,5936	288,62	280,65	97,26	254,50	50,74	49,26	—	—	—	—	—	—	—
IV.	10) 0,4141	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	11) 1,0381	504,76	491,85	97,45	439,76	50,04	49,96	—	—	—	—	—	—	—

infolge besserer Manipulation beim Einfüllen wie 50,5:49,5. Die Anschauung Raschigs müßte weiterhin zur Folge haben, daß bei allen Mischungsprozessen von konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure (nur aus diesem Spaltungsprodukte des N₂O₄ kann ja der Sauerstoff fortgehen, unter Bildung von N₂O₃, N₂O, N₂) namhafte Verluste an Sauerstoff und an Stickoxyden resultieren würden. Nun ist es aber bekannt und neuerdings von Guttmann (Chem.-Ztg. 20, 1185 [1905]) und Lunge und Berl (diese Z. 18, 1681 [1905]) erwiesen worden, daß bei Herstellung von Mischsäuren für Nitrierzwecke der Sprengstoffindustrie, die Zusammensetzung des Mischproduktes aus der Stärke der Einzelkomponenten sich genau berechnen läßt. Dies könnte nicht der Fall sein, träte im Sinne Raschigs schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Sauerstoffabsplattung auf, die beim Mischen im Großen, da sich hierbei eine geringe Temperatursteigerung nicht vermeiden läßt, zu noch größeren Abweichungen Anlaß geben müßte. Es muß hier noch auf einen anderen wichtigen Umstand aufmerksam gemacht werden, nämlich darauf, daß Raschig der Schwefelsäure eine Sauerstoff absplattende Wirkung auch bei Anwesenheit von freiem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zuschreibt (diese Z. 18, 1288 [1905]). Ginge diese Sauerstoffabsplattung z. B. nur bis N₂O₃, so hätten wir einen umkehrbaren Prozeß vor uns, der durch das Schema N₂O₅ ⇌ N₂O₃ + O₂ versinnlicht ist. Tritt nun schon bei Gegenwart eines der Dissoziationsprodukte, hier des O₂, eine namhafte Dissoziation, wie Raschig es behauptet, ein, so muß gemäß Massenwirkungsgesetze beim Fehlen dieses Produktes beim Beginn der Reaktion, die Dissoziation noch größere Beträge erreichen, mit anderen Worten, wir mußten im Hinblick auf Raschigs Behauptungen bei unseren Versuchen, also bei Sauerstoffmangel, noch bedeutendere Verschiebungen des Verhältnisses von N₂O₃:N₂O₅ zugunsten der Bildung von N₂O₃ erwarten, das sich bei Raschig bei Gegenwart von O₂ schon auf 51,5:48,5 stellt.

B) Untersuchung von gasförmigem Stickstoffperoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff durch Absorption in konz. Schwefelsäure und in 1/5-n. Natron.

Die zu diesen Versuchen benutzte einfache und, wie wir glauben, einwandfreie Versuchsanordnung war folgende: Eine trockene Drehschiffle war mit einem bis fast an den Boden reichenden gebogenen Glasrohre versehen worden. Über die Verbindungsstelle des Stopfens mit der Flasche durch den Glasschliff war (ähnlich wie bei der V. Meyersehen Dampfdichtebestimmung) mit Hilfe eines sehr dünnen Kautschukschlauches ein gasdichter Abschluß geschaffen worden, derart, daß eine kleine Lüftung des Schliffes möglich war, ohne daß Gas von innen nach außen oder umgekehrt treten konnte. Die Verbindung der Waschflasche mit dem Absorptionsapparat (wir wählten hierzu einen H u g e r s h o f f s c h e n Glockenwäscher mit 75 cem Fassungsraum für Flüssigkeit) geschah ebenfalls unter Vermeidung direkter Berührung der Verbindungsstelle mit Kautschukschlauch, da wir die Erfahrung

besaßen, daß auch beim Aneinanderstoßen von Glasröhren doch immer Gas durchtritt, das im vorliegenden Falle durch Angriff auf den Kautschuk nicht nur eine Fälschung des Gesamtabsorptionsvermögens, sondern auch des relativen Verhältnisses von N_2O_3 zu N_2O_5 durch Bildung von Nitrositen des Kautschuks (Harries) zur Folge haben mußte. Raschigs Versuche, bei denen nicht nur eine Berührung der Gase mit Kautschukschlauch an der Berührungsstelle zweier Verbindungsröhren, sondern auch an der weit größeren Oberfläche des gefäßabschließenden Kautschukstopfens eintrat, sind aus obigen Gründen nicht einwandfrei, worüber wir uns durch einen absichtlich analog durchgeführten fehlerhaften Versuch (s. u.) unter Anwendung von Gummistopfen und Kautschukverbindungen überzeugten. Die Verwendung einer Drechselschen Waschflasche vermied den Übelstand eines Gummistopfens. Zur Verbindung der Waschflasche mit dem Absorptionsapparat (einen Glasschliff verwendeten wir hier nicht, um die Apparatenkombination nicht zu zerbrechlich zu gestalten) bedienten wir uns eines Vorschlages, den Ludwig (Berl. Berichte 1, 232 [1868]) bei Untersuchung der Gasdichte des Chlors machte, und den wir außerordentlich praktisch fanden und mit Erfolg wohl hundertmal benutzten. Über die Verbindungsstelle der beiden Glasrohre, die von gleichem Durchmesser sein müssen, wird ein aus 0,05 mm starkem Platinblech gerolltes Rohr geschoben, derart, daß die beiden Enden des Blechs auf eine Strecke von 3—4 mm übereinander greifen. Hierüber wird nun ein Kautschukschlauch gezogen und mittels Ligaturen dieser samt dem Blech fest an die Rohre gepreßt. Auf solche Weise bewirkt das Platinblech völlig gasdichten Abschluß, und auch bei mehrstündigem Durchleiten von N_2O_4 durch auf solche Weise verbundene Glasrohre konnten wir niemals die Bildung des gelben, bröcklichen Nitrosits beobachten, die der gründlichen Zerstörung des Schlauches vorausgeht. Raschig selbst (S. 1286) gedenkt der Einwirkung von N_2O_4 in diesem Sinne auf Kautschuk und sieht sich genötigt, den verwendeten Schlauch nach wenigen Versuchen zu erneuern.

Der Versuch ging in der Weise von statten, daß in die Drechselsflasche das gewogene Kügelchen mit flüssigem N_2O_4 gegeben wurde, die Flasche geschlossen und nun über die Schliffstelle die Kautschukverbindung geschoben wurde. An die Drechselsflasche wurde nun in oben beschriebener Weise der H u g e r s h o f f s c h e Glockenwäscher, mit 75 ccm konz. Schwefelsäure bzw. $\frac{1}{5}$ -n. NaOH beschickt, angeschlossen. Das System wird mit schwefelsäuretrocknem Bombensauerstoff (von L i n d e, 97% O_2 3% N_2) gefüllt, und nun durch geringes Lüften und sofortiges Schließen des Schliffverschlusses mittels des abgerundeten Endes des Einleitungsrohres das Kügelchen zertrümmert. Die Vergasung beginnt sofort; das schwere N_2O_4 bleibt anfänglich am Boden des Gefäßes, wird aber allmählich durch den eingeführten Sauerstoff in die Absorptionsvorrichtung übergeführt. Es wurde, um auch die letzten Reste von N_2O_4 sicher überzutreiben, nach Verschwinden der durch das Stickstoffperoxyd verursachten Braun- resp. Gelbfärbung noch eine halbe Stunde lang Sauerstoff eingeleitet,

denn die Annahme, daß beim Verschwinden der Färbung des Gasraumes auch alles Stickstoffperoxyd verschwunden sei, ist bei der starken Verdünnung mit Sauerstoff trügerisch und würde durch Vernachlässigung des noch vorhandenen, wenn auch nicht mehr sichtbaren Stickstoffperoxyds nicht unerhebliche Fehler verursachen.

Die Analyse der Absorptionsflüssigkeiten wurde wie früher erwähnt ausgeführt und ausgewertet.

Diesen Versuchen mußte darum große Wichtigkeit zugesprochen werden, weil sie die Entscheidung über die Wahl des Absorptionsmittels für die Stickstoffoxyde, nämlich der von L u n g e empfohlenen konz. Schwefelsäure und der von R a s c h i g bei Gasen dieser Zusammensetzung für allein richtig gehaltenen verdünnten Natronlauge herbeiführen mußten, umso mehr, als sie auch den Verhältnissen der Praxis angenähert waren, wo ebenfalls mit Sauerstoff resp. Luft verdünnte Gasgemische zur Untersuchung kommen. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Besonderer Versuch über den Einfluß von Kautschuk in Berührung mit nitrosen Gasen.

Wie bereits erwähnt, hatten wir R a s c h i g s Versuchsanordnung, bei der Kautschuk in Berührung mit nitrosen Gasen kommt, für fehlerhaft und zu ungenauen Resultaten führend angesehen, und daher bei unserem Apparate nur Glasschliffe und die L u d w i g s c h e Verbindung mit Platinrohr angewendet. Um nun durch einen direkten Versuch den Unterschied zwischen diesen beiden Arbeitsweisen, d. h. den durch R a s c h i g s Anordnung verursachten Fehler zu studieren, wurde mit einer Probe der Charge IV ein Versuch unter veränderten Bedingungen gemacht, indem die Drechselsflasche, analog wie bei R a s c h i g, mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde, der neben Gaszu- und -ableitungsrohr noch einen pistillähnlich verbreiterten Glasstab trug, welcher zur Zertrümmerung der mit N_2O_4 gefüllten Kugeldiente. Die beiden Apparate, Drechselsflasche und Absorptionsapparat, wurden da, wo sich die Glasrohre berührten, mit Kautschukschlauch verbunden, und im übrigen der Versuch wie sonst durchgeführt.

0,5897 g N_2O_4 wurden mit Sauerstoff in 76 ccm konz. Schwefelsäure übergeführt.

76 ccm des Säuregemisches ergaben im Nitrometer 256,10 ccm NO , während 0,5897 g N_2O_4 286,73 ccm entwickeln sollten. Die Gesamtab sorption beträgt demnach 89,32%.

76 ccm des Säuregemisches erfordern zur Oxydation des entstandenen N_2O_3 243,82 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 , entsprechend 136,46 ccm NO . Es erweisen sich hierdurch vom absorbierten Gase 53,28% als N_2O_3 und 46,72% als N_2O_5 .

Diese schlechte Absorption (89,3% gegenüber 96,15—96,76) und das entschieden unrichtige Verhältnis zwischen N_2O_3 und N_2O_5 (53,28:46,72, statt 50,01—50,59:49,99—49,41) erweisen, daß die bei R a s c h i g s Versuchen geschehene Anwendung von Kautschuk zu Fehlern führen muß. Solche traten bei unseren Versuchen nicht auf, weil das an sinigen Stellen ebenfalls angewendete Kaut-

Gasförmiges Stickstoffperoxyd mittels Sauerstoff in das Absorptionsmittel übergeführt.

Charge	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o	p	r	s
		An- gewandt N ₂ O ₄ in g	100 cem Absorptions- säure (96 %) sollen geben cem NO	geben im Nitrometer cem NO	Gesamt- absorption in % der Theorie	100 cem Absorp- tions- säure für N ₂ O ₄ cem 1/10-n. KMnO ₄	100 cem Absorptions- säure entsprechen cem NO	aus N ₂ O ₄ gemäß Per- wertes aus Spalte d)	aus N ₂ O ₄ gemäss Per- manganat- titration (f)	Gefundenes Verhältnis in % des Ge- samtsickstoffs N ₂ O ₃ N ₂ O ₅	Gefundenes Verhältnis in % des Ge- samtsickstoffs N ₂ O ₃ N ₂ O ₅	Von 100 cem 1/10-n. NaOH sollten neutrali- siert sein cem	Gesamt- absorption in % der Theorie	100 cem 1/10-n. NaOH für NaNO ₃ cem 1/10-n. KMnO ₄	100 cem Absorptions- lauge entsprechen für NaNO ₃ 1/10 von Spalte m) cem 1/10-n. NaOH	Gefundenes Verhältnis von NaNO ₂ an NaNO ₃ in %	
I.	1)	0,5774	280,75	256,65	91,42	234,20	128,33	130,50	50,85	49,15	45,00	39,94	88,76	134,65	19,97	16,83	42,14:57,86
II.	2)	0,3282	159,58	141,45	88,64	132,62	70,73	74,22	52,47	47,53	59,47	54,49	91,62	151,00	27,25	18,88	34,64:65,36
	3)	0,4144	—	—	—	—	—	—	—	—	30,78	28,82	93,64	102,32	14,41	12,79	44,38:55,62
	4)	0,5342	259,74	232,77	89,42	206,35	116,39	115,48	49,61	50,39	—	—	—	—	—	—	—
III.	5)	0,5476	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6)	0,2834	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	7)	0,6787	330,0	319,25	96,76	285,34	159,63	159,70	50,01	49,99	48,24	46,25	95,88	166,01	23,13	20,76	44,89:55,11
IV.	8)	1,0140	507,62	488,06	96,15	441,20	244,03	246,92	50,59	49,41	—	—	—	—	—	—	—
	9)	0,4442	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	10)	0,4101	199,40	181,52	91,04	166,37	90,76	93,11	51,29	48,71	—	—	—	—	—	—	—
VI.	11)	0,5177 (in 80 % H ₂ SO ₄)	251,72	237,75	94,45	217,57	118,88	121,76	51,22	48,78	37,84	35,82	94,67	133,13	17,91	16,64	46,46:53,54
	12)	0,3484	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

schuk gar nicht in Berührung mit den Gasen kommt.

Bemerkung

zu den Versuchsergebnissen bei Verwendung von mit Sauerstoff verdünntem Stickstoffperoxyd.

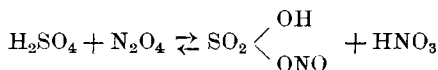
Bei Beginn der Versuche mit Natronlauge entweichen aus dem Absorptionsapparat öfters geringe Mengen weißen Nebels. Wir halten diesen für mechanisch fortgerissene Teilchen von wässriger Absorptionsflüssigkeit, die wegen ihrer geringen Menge auf die Gesamtaborption jedenfalls keinen Einfluß haben. Wir haben solche Nebelbildung nie bei Schwefelsäure, öfters aber bei Natronlauge bemerkt manchmal blieb sie indes auch hierbei aus. Die gleiche Beobachtung wurde auch von Scheuer (Z. f. Elektrochem. **II**, 565, 580 [1905]) gemacht, der diese weißen, nicht absorbierbaren Dämpfe als bisher unbekannte Stickoxyde anspricht. — Trotzdem mit schwefelsäuretrocknem Sauerstoff gearbeitet wurde, ergab sich am Ende des Versuches 2 die Anwesenheit von geringen Mengen Wasser in der vorher trockenen Drehschiffle zu erkennen, so daß jedenfalls die geringere Gesamtaborption sowohl bei konz. Schwefelsäure, als auch bei Natronlauge, auf Anwesenheit von H₂O im flüssigen N₂O₄ zu setzen ist, und die von Raschig angenommene Bildung von nicht absorbierbaren Gasen (N₂O, N₂ usw.) nicht herangezogen zu werden braucht. In einem späteren Kapitel wird diese Frage an der Hand direkter Versuche eingehender behandelt werden.

Diskussion der vorstehenden Ergebnisse.

Die beim Übertreiben von gasförmigem Stickstoffperoxyd mittels Sauerstoff bei Zimmertemperatur in konz. Schwefelsäure erhaltenen Resultate schließen sich an die Analysenergebnisse der Untersuchung des flüssigen Stickstoffperoxyds bei direkter Auflösung in konz. Schwefelsäure bzw. 1/10-n. Natron (also bei Sauerstoffmangel) an. Die Zahlen für Gesamtaborption sind allerdings etwas niedriger (durchschnittlich 1/2—1%), was indes dadurch erklärlich wird, daß die Absorptionsapparate das besonders gegen Schluß der Operation mit Sauerstoff außerordentlich verdünnte N₂O₄ nicht quantitativ auszuwaschen vermögen. Raschig hatte bei seinen analog angestellten Versuchen mit Sauerstoff und Luft gegenüber der als Urmethode dienenden Bestimmung der flüssigen N₂O₄ in konz. Schwefelsäure resp. 1/10-n. Lauge viel höhere Absorptionsverluste, nämlich 15%. Die Versuche Raschigs sind schon aus dem Grunde mit Mißtrauen zu betrachten, weil jedenfalls seine Absorptionsmethode (einfacher Meßzylinder und Eintauchrohr) als unvollkommen bezeichnet werden muß. Ebenso konstatiert Raschig bei seinen Untersuchungen über die Vereinigungsgeschwindigkeit von NO mit Sauerstoff (S. 1292) bei der Untersuchung von Gasgemischen, die fast reines, mit Sauerstoff verdünntes Stickstoffperoxyd repräsentieren, einen Absorptionsverlust von 25%, von denen (nach S. 1293) in Natronlauge 4% eingebracht wurden, so daß sich ein effektiver Verlust von 21% ergibt. Unsere Versuche

zeigen aber ausnahmslos, daß die Gesamtabsorptionssziffern unter gleichen Bedingungen eine praktische vollständige Absorption erweisen.

Wie verhält sich nun konzentrierte Schwefelsäure bei der Analyse von gasförmigem Stickstoffperoxyd bezüglich Spaltung dieses Körpers in N_2O_3 und N_2O_5 ? Erfolgt tatsächlich die Spaltung in dem Sinne:



so muß bei der Analyse sich das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5 = 1 : 1 = 50 : 50$ herausstellen, in jedem anderen Falle muß eine Verschiebung zugunsten der vorzugsweisen Bildung einer dieser Komponenten bzw. Umwandlungsprodukte (Nitrosylschwefelsäure und HNO_3) zu konstatieren sein. Raschig führt hierfür Zahlen an, wonach die konz. Schwefelsäure sauerstoffabspaltend wirke, derart, daß nicht nur eine vermehrte Bildung von N_2O_3 (aus HNO_3), sondern sogar chemische Absorptionsverluste durch Bildung der nicht reaktionsfähigen Spaltprodukte N_2O und N_2 auftreten sollen. Wir haben aber bereits oben gesehen, daß die Gesamtabsorptionssziffer keinen Raum für eine solche Behauptung läßt, und werden dies im folgenden auf unabhängigen Wege noch strikter erweisen. Die genaue Betrachtung der für N_2O_3 und N_2O_5 erhaltenen Zahlen zeigt auch hier wieder einen guten Anschluß an die bei der Analyse des flüssigen Stickstoffperoxyds angewandte Urmethode. Die bei den einzelnen Chargen erhaltenen Ziffern für N_2O_3 bzw. N_2O_5 sind ohne besonderen Gang um wenigstens höher oder niedriger, als die bei der Urmethode mit konz. Schwefelsäure bzw. $\frac{1}{5}$ -n. Natron erhaltenen Zahlen, so daß wir berechtigt sind, auch hier für die konz. Schwefelsäure den Rang eines richtig wirkenden Absorptionsmittels, sowohl was Gesamtabsorption anbelangt, als auch bezüglich der glatt spaltenden Wirkung in N_2O_3 und N_2O_5 resp. SO_5NH und HNO_3 in Anspruch zu nehmen. Raschig bezeichnet seine vermeintliche Beobachtung, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff im Überschuß, eine Sauerstoffspaltung beim Lösen von N_2O_4 in konz. Schwefelsäure eintrete, mit Recht als neu; wir müssen indes hinzufügen, daß wir diese Entdeckung ebenso wie die daraus gezogenen Schlüsse für unrichtig halten, da unsere eigenen zahlreichen und mit verschiedenartig hergestelltem Material durchgeführten Untersuchungen für Raschigs Schlüsse keinerlei Anhaltspunkte gewähren. Die von uns erst vor kurzem (Chem.-Ztg. 28, 1243 [1904]) experimentell erwiesene Anschauung, wonach konz. Schwefelsäure dadurch, daß die Spaltstücke N_2O_3 und N_2O_5 sofort in stabile Dauerformen SO_5NH und HNO_3 übergeführt werden, bei der Analyse von mit Sauerstoff oder Luft gemischtem Peroxyd richtige Resultate gibt, ist durch vorstehende Untersuchung neuerdings bestätigt worden. Es ist daher, im Gegensatz zu Raschig, konz. Schwefelsäure auch für die Untersuchung von Stickstoffoxyden von der Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds, N_2O_4 (NO_2), oder einer sich dieser annähernden als das richtige Absorptionsmittel, so-

wohl was Gesamtabsorption als auch das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5$ anbelangt, anzusprechen.

War hiernach für konz. Schwefelsäure erwiesen worden, daß sie völlig richtige Ergebnisse liefert, so war es mit Hinsicht auf die Praxis, wo als Absorptionssäure im Gay-Lussac-Turm eine etwa 80%ige Säure zur Verwendung gelangt, von Wichtigkeit nachzuweisen, wie hier die Absorptionsverhältnisse sich stellen. Die bei Charge VI im Versuch 11 erhaltenen Resultate zeigen aufs deutlichste, daß 80%ige Schwefelsäure, sowohl was Gesamtabsorption als auch die Anzeige des Verhältnisses von N_2O_3 zu N_2O_5 anbelangt, die gleichen Resultate ergibt wie konz. Säure, und daß darum Raschigs Schlüsse auch für die 80%ige Säure keinerlei Gültigkeit haben.

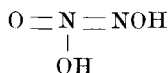
In der vorhin angezogenen Abhandlung (Chem.-Ztg. 28, 1243 [1904]) hatten wir erwiesen, daß ein und dasselbe Gasgemisch von Stickoxyden sich gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge als Absorptionsmittel nicht gleich verhalte. Das gleiche, mit Luft gemischte nitrose Gas, das in konz. Schwefelsäure 58,6% des Gesamtstickstoffs als salpetrige Säure, 41,4% als Salpetersäure zeigte, ergab in $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge 50,07% des Gesamtstickstoffs als salpetrige Säure und 49,93% als Salpetersäure, so daß demnach ein fundamentaler Unterschied zwischen den Analysenergebnissen nach beiden Methoden zu konstatieren war. Wie verhält es sich mit unseren diesbezüglichen Versuchen, die mit annähernd reinem, vergastem und mit Sauerstoff verdünntem N_2O_4 durchgeführt wurden? Auch hier zeigt ein Blick auf die Analysenergebnisse, daß die erhaltenen Gesamtabsorptionsszahlen ein geringes unter denen der Urmethode, aber auf gleicher Höhe mit denen mit konz. H_2SO_4 unter gleichen Umständen erhaltenen liegen. Der gleiche Grund, die unvollkommene Auswaschbarkeit stark verdünnter Gase durch einen Absorptionsapparat, ist auch hier zutreffend.

Betrachten wir aber jene Zahlen, welche die Verteilung des Gesamtstickstoffs auf N_2O_3 und N_2O_5 resp. Nitrit und Nitrat zeigen, und welche bis an durchschnittlich 51 : 49 ergeben hatten, so finden wir durchschnittlich, bei Anwendung von Sauerstoff zum Übertreiben des Gases und von Natronlauge zur Absorption desselben, das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5 = 44,5 : 55,5$, in einem Falle sogar 34 : 66, also mit anderen Worten: die von Raschig gerade für diesen Fall angenommene, glatte Trennung des N_2O_4 als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpetersäure in diese Säuren oder deren Derivate war nicht vor sich gegangen, sondern es war eine Bildung von mehr als 11% N_2O_5 über die erwarteten 50% hinaus erfolgt. Dabei sind die Analysenergebnisse, trotzdem die Gesamtabsorption sich auf gleich bleibender Höhe hält, schwankende, je nach der Art der Manipulation, d. h. der Schnelligkeit des Einleitens und abhängig vom relativen Verhältnis von N_2O_4 (NO_2)-Gas zum gleichzeitig vorhandenen Sauerstoff. Hier, wie früher, finden wir, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff die $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge gegenüber Schwefelsäure zu hohe N_2O_5 -Gehalte anzeigt.

Anfänglich dachten wir an einen Reaktionsverlauf im Sinner Reaktion $3\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3 + 2\text{NO}$, welcher wohl eine Vermehrung des Nitratgehaltes, aber dadurch, daß ein beträchtlicher Anteil als NO unabsorbiert entweicht, gleichzeitig eine Verminderung des Gesamtstickstoffgehaltes zur Folge haben müßte. Letztere war aber kaum eingetreten, darum mußte diese Erklärung fallen gelassen und zu einer anderen **gegriffen werden**. Unsere Ansicht ist, daß der **gleichzeitig vorhandene Sauerstoff** das **im statu nascendi befindliche Natriumnitrit zu oxydieren** vermag, während er auf die in Berührung mit konz. Schwefelsäure entstehende Nitrosylschwefelsäure **notorisch nicht einwirkt**. Wir vermögen naturgemäß außer der experimentell erwiesenen Tatsache, daß bei Anwendung von verd. Lauge bei der Spaltung von N_2O_4 in Gegenwart von Sauerstoff eine Oxydation eintritt, und daß, wie sofort erwiesen werden wird, bei Sauerstoffmangel eine derartige Umwandlung ausbleibt, keine direkten Beweise für unsere Anschauung zu erbringen, da man über den Zerfallsmechanismus des N_2O_4 wegen Unkenntnis seiner Konstitution nichts auszusagen vermag. Die Formeln von Divers (Proc. Chem. Soc. **19**, 283 [1905]; Berl. Berichte **38**, 1875 [1905]) für N_2O_4 als

$\text{O} = \text{N} - \text{O} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ und für NO_2 als $\text{O} = \text{N} - \text{O}$

sind ja erst kürzlich von Hantzsch (Berl. Berichte **38**, 1043 [1905]) zurückgewiesen worden. Unsere Beobachtung in dieser Richtung steht übrigens keineswegs vereinzelt da. Raschig selbst konnte zeigen (diese Z. **17**, 1407 [1904]), daß während der Neutralisation von Bisulfatlösungen mit Natronlauge ein sehr beträchtlicher Teil des Sulfits unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs oxydiert wird, und daß im statu nascendi befindliches N_2O (nach Raschig in Anlehnung an Angelis eigentlich Nitroxyl) mit salpetriger Säure unter Bildung von NO reagiert, während schon vorhandenes N_2O sich gegenüber HNO_2 als vollkommen inert erweist, geradeso wie im vorliegenden Falle bereits gebildetes Natriumnitrit der Wirkung des Sauerstoffs auf die gleiche Reaktionsdauer ausgesetzt, sich als völlig stabil verhält. Die zuletzt angeführte Anschauung Raschigs erscheint durch den Befund Angelo Angelis (Gazz. chim. ital. **30**, I, 593; Atti d. Reale Acc. d. Lincei Roma (5) **10**, II, 158; Berl. Berichte **29**, 553 [1896], Ref.) gestützt, wonach die Salze der Nitrohydroxylaminsäure



bei dem Versuche, aus ihnen mit Säuren die freie Nitrohydroxylaminsäure herzustellen, fast quantitativ NO liefern. Man kann annehmen, daß die freie Säure im Momente ihres Entstehens eben in HON (Nitroxyl Angelis) und HNO_2 zerfällt, die, wie oben, unter Bildung von NO und H_2O zusammentreten. In allen diesen Fällen ist die Reaktion nur im statu nascendi durchführbar und damit in Analogie mit der vor uns gefundenen Oxydation des NaNO_2 im Entstehungszustand zu setzen. Raschig hat zur Erklärung des Verhaltens von mit Sauerstoff verdünntem N_2O_4 gegenüber leicht oxydierbaren Substanzen, wie Zinnchlorür, zur An-

nahme von „Molekülaggregationen“ ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$) gegriffen, indessen im Interesse der von ihm empfohlenen Analysenmethode mit verd. Natronlauge (S. 1293) ausdrücklich betont, daß diese neuartigen Körper mit Natronlauge freilich wieder glatt in Sauerstoff und Stickstoffperoxyd zerfallen, mit Schwefelsäure aber teilweise in Stickstoff und Ozon. Die von uns beigebrachten experimentellen Ergebnisse sowohl, was das Verhalten der Lauge als auch das der konz. Schwefelsäure anbelangt, widersprechen durchaus Raschigs Erklärung.

C) Verhalten des gasförmigen Stickstoffperoxyds bei der Überführung mittels Stickstoff in Natronlauge.

Die bei den eben beschriebenen Versuchen gefundenen hohen Absorptionsziffern zeigen, daß eine Stickoxydabsorption im Sinne der Reaktion $3\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3 + 2\text{NO}$ nicht oder nur zu sehr geringem Teile bei der Absorption von mit Sauerstoff verdünntem N_2O_4 in verdünnter Lauge vor sich gehen könne. Daß bei diesen Versuchen ein „Oxydationsvorgang“ im oben erwähnten Sinne vorlag, war leicht zu erweisen, dadurch, daß bei den nunmehr zu beschreibenden Versuchen das vergaste N_2O_4 nicht mehr mit Hilfe von Sauerstoff, sondern von Stickstoff in den Absorptionsapparat getrieben wurde. Stellte sich hier neben der gleichen hohen Gesamtabsorptionsziffer das Verhältnis von $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$ wie 50 : 50 her, dann war die eben formulierte Reaktion völlig auszuschalten, da die Abspaltung von Stickoxyd in ihrem Sinne auch bei Gegenwart von Stickstoff in gleicher Weise und in gleichem Betrage erfolgen müßte. Die mit der früheren Versuchsanordnung durchgeführten Versuche, aber unter Anwendung von sauerstofffreiem Stickstoff (hergestellt aus Natriumnitrit, Ammoniumnitrat und Kaliumdichromat und Überleiten des Gases über glühende reduzierte Kupferspiralen), mit welchem die gesamte Apparatur schon vor dem Zertrümmern der mit N_2O_4 gefüllten Kugel erfüllt war, ergaben folgende Resultate:

Charge IV.

Bei diesem Versuche wurde die Ludwigsche Platinrohrverbindung undicht, so daß die Gesamtabsorptionsziffer einen zu niedrigen Betrag anzeigte. Da durch den im Apparate herrschenden Überdruck ein Eindringen von Luft unmöglich war, so haben die erhaltenen Zahlen für das Verhältnis von N_2O_3 zu N_2O_5 immerhin strenge Gültigkeit.

Angewendet wurden 0,4373 g N_2O_4 , welche mittels reinen Stickstoffs in 75 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH (Faktor 1,000) übergeführt wurden.

Von 75 ccm der Natronlauge wurden im Mittel 32,21 ccm neutralisiert, während die angewandten 0,4373 g N_2O_4 47,49 ccm neutralisieren sollten. Die Gesamtabsorption erreicht demnach aus oben angeführtem Grunde nur den Betrag von 67,81%.

75 ccm des alkalischen Nitrit-Nitratgemisches erfordern 129,0 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 , entsprechend 16,12 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH, daher ist als N_2O_3 (NaNO_2) 50,06 % und als N_2O_5 (NaNO_3) 49,94 % aufgenommen worden.

Die bei Charge IV früher erhaltenen Resultate seien hier nochmals angeführt:

	Gesamt- absorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %
a) Flüssiges N ₂ O ₄ in konz. H ₂ SO ₄	97,26	50,74	49,26
b) flüssiges N ₂ O ₄ in 1/5-n. NaOH	96,88	50,55	49,45
c) Gasförmiges N ₂ O ₄ mit O ₂ in konz. H ₂ SO ₄	96,76	50,01	49,99
Dasselbe	96,15	50,59	49,41
d) Gasförmiges N ₂ O ₄ mit O ₂ in 1/5-n. NaOH	95,88	44,89	55,11
e) Gasförmiges N ₂ O ₄ mit N ₂ in 1/5-n. NaOH	(67,81)	50,06	49,94

Charge V.

0,8775 g N₂O₄ wurden mittels N₂ in 100 ccm 1/5-n. NaOH übergeführt. Von 100 ccm der Lauge werden im Mittel 90,565 ccm neutralisiert.

0,8775 g N₂O₄ sollten 95,30 ccm neutralisieren, daher beträgt die Gesamtabsorption 95,03 %. 100 ccm des alkalischen Nitrit-Nitratgemisches verbrauchen im Mittel 361,34 ccm 1/20-n. KMnO₄, entsprechend 45,17 ccm 1/5-n. NaOH. Vom Gesamtstickstoff waren daher 49,87% als salpetrige Säure (NaNO₂), 50,13% als Salpetersäure (NaNO₃) vorhanden.

Das bei Charge V früher erhaltene Resultat war:

a) flüssiges N₂O₄ in konz. H₂SO₄: Gesamtabsorption 97,45%, N₂O₃ 50,04%, N₂O₅ 49,96%.

Charge VI.

0,3969 g N₂O₄ wurden mittels N₂ in 75 ccm 1/5-n. NaOH übergeführt. Von 75 ccm der Lauge wurden durch die nitrosen Gase 40,37 ccm neutralisiert, während den angewandten 0,3969 g N₂O₄ 43,10 ccm entsprechen sollten.

Demnach beträgt die Gesamtabsorption 93,67%.

75 ccm des alkalischen Nitrit-Nitratgemisches erfordern im Mittel 165,13 ccm 1/20-n. KMnO₄, entsprechend 20,64 ccm 1/5-n. NaOH. Daher wurden hier vom Gesamtstickstoff 51,13% als N₂O₃ (NaNO₂) und 48,87% als N₂O₅ (NaNO₃) gefunden. Die bei der Untersuchung von N₂O₄ von Charge VI früher erhaltenen Resultate seien nochmals angeführt:

	Gesamt- absorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %
a) Gasförmiges N ₂ O ₄ mit O ₂ in konz. H ₂ SO ₄	91,04	51,29	48,71
b) Gasförmiges N ₂ O ₄ mit O ₂ in 1/5-n. NaOH	94,67	46,46	53,54
c) Gasförmiges N ₂ O ₄ mit N ₂ in 1/5-n. NaOH	93,67	51,13	48,87

Aus den angeführten Versuchsdaten erhellt mit aller Deutlichkeit, daß beim Überführen von gasförmigem N₂O₄ mittels Stickstoff in verdünnte Natronlauge sich wiederum richtige Resultate, sowohl was Gesamtabsorption als das Teilverhältnis zwischen N₂O₃ und N₂O₅ anbelangt, ergeben. Es ist dadurch

sicher festgestellt, daß die von Raschig vorgeschlagene Analysenmethode, Überführung nitroser Gase von der annähernden Zusammensetzung N₂O₄ mit Sauerstoff bzw. Luft in 1/5-n. Natronlauge unbedingt zu verwerfen ist, da durch Oxydation im Entstehungszustand weit mehr Nitrat als Nitrit gebildet wird, wodurch ein falsches Bild über die ursprüngliche Zusammensetzung des Gases gewonnen wird. Dieser Fehler ist je nach der Manipulation verschieden groß und kann unter besonderen Umständen den Betrag von 30% erreichen.

Am Schlusse dieses Kapitels sei noch eine vollständige Zusammenstellung aller in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Resultate gegeben. Sie zeigt, daß auch da, wo keine äußeren störenden Umstände einwirken, Abweichungen in den Analysenresultaten bei verschiedenen, unter gleichen Umständen und mit den gleichen Chargen angestellten Versuchen im Betrage einiger Zehntel Prozente, bis zu 1% in dem Verhältnisse von N₂O₃ : N₂O₅ vorkommen, daß also dies den Genauigkeitsgrad der Analysenmethoden repräsentiert. Erheblicher sind die Abweichungen, wenn man verschiedene Chargen miteinander vergleicht; hierbei ergibt es sich, daß die als Stickstoffperoxyd angesprochene Flüssigkeit doch eine etwas von der Formel N₂O₄ abweichende Zusammensetzung zeigt, auch im Verhältnisse von N₂O₃ : N₂O₅. Die größten Differenzen finden sich in der „Gesamtabsorption“, die prozentisch so berechnet ist, daß wirklich reines und wasserfreies N₂O₄ = 100 gesetzt ist. Es kann aber gar nicht davon die Rede sein, daß wir je 100%iges N₂O₄ in unsere Glaskügelchen hinein bekommen hätten, schon wegen der (durch die Abkühlung bei der Verdunstung während des Einwägens noch gesteigerten) starken Hygroskopizität dieses Anhydrids. Es zeigt sich recht deutlich, daß bei größerer Übung in der Manipulation mit diesem Körper, d. h. bei den späteren Chargen, der Unterschied gegen 100% immer kleiner und schließlich auf 3% reduziert wird. Vor allem aber ergibt es sich ganz unzweideutig, daß unsere Endschlüsse über die Verwendbarkeit von konz. Schwefelsäure einerseits, von Natronlauge andererseits erwiesen sind, denn die Fehler bei der Absorption des N₂O₄ in Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff betragen in allen Fällen viele Prozente. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

D. Untersuchung der Quelle des Verlustes von 3% bei der Absorption durch Schwefelsäure oder Natronlauge.

Raschig hat bei dreien seiner Versuche (diese Z. 18, 1287 [1905]) bei Verwendung von 1/10-n. NaOH als Absorptionsmittel praktisch vollständige Absorption des N₂O₄ erhalten. Er schließt daraus, daß er vollständig reines N₂O₄ unter den Händen gehabt habe. Über die Möglichkeit einer Wasseranziehung, z. B. beim Einfüllen der einzelnen Portionen in die Glaskugeln, sagt er nichts.

Wir erhielten im Maximum nur etwas mehr als 97% Gesamtabsorption, sowohl bei Schwefelsäure als bei 1/5-n. NaOH, so daß von vornherein die fehlenden 3% vermutlich nicht auf die Rech-

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Charge	Flüssiges Stickstoff- peroxyd in konz. Schwefelsäure			Flüssiges Stickstoff- peroxyd in $\frac{1}{3}$ n. Natronlauge			Gasförmiges Stickstoff- peroxyd mit O ₂ in konz. Schwefelsäure			Gasförmiges Stickstoff- peroxyd mit $\frac{1}{3}$ n. Natronlauge			Gasförmiges Stickstoff- peroxyd mit N ₂ in $\frac{1}{3}$ n. Natronlauge			Gasförmiges Stickstoff- peroxyd mit O ₂ in 80 % Schwefelsäure			Gasförmiges Stickstoff- peroxyd mit O ₂ in konz. Schwefelsäure (Kautschukstopfen)		
	Gesamt- ab- sorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %	Gesamt- ab- sorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %	Gesamt- ab- sorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %	Gesamt- ab- sorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %	Gesamt- ab- sorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %	Gesamt- ab- sorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %	Gesamt- ab- sorption %	N ₂ O ₃ %	N ₂ O ₅ %
I.	92,19	52,46	47,54	92,19	52,46	47,54	91,42	50,85	49,15	88,76	42,14	57,86	67,81 (unvollst.)	50,06	49,94	89,32	53,28	46,72			
II.	92,15	52,78	47,22	91,16	51,52	48,48	88,64	52,47	47,53	93,64	34,64	65,36	95,03	49,87	50,13						
III.	91,08	52,20	47,80	91,76	51,08	48,92	89,42	49,61	50,39	93,64	44,38	55,62	95,03	51,13	48,87						
IV.	93,06	50,92	49,08	92,46	51,03	48,97	96,76	50,01	49,99	95,88	44,89	55,11	96,15	50,59	49,41						
V.	94,71	50,74	49,26	96,88	50,55	49,45	96,15	51,29	48,71	94,67	46,46	53,54	91,04 (unvollst.)								
VI.	97,26	50,74	49,26				91,04 (unvollst.)														
	97,45	50,04	49,96																		

nung einer Umwandlung reaktionsfähiger Stickoxyde in reaktionsunfähige Stickstoffverbindungen wie N₂O und N₂, sondern vielmehr auf einen Wassergehalt des verwendeten N₂O₄ zu setzen waren. Wir mußten aber hierüber vollständige Klarheit schaffen, was durch den folgenden Versuch geschah.

Die Möglichkeit lag vor (und es wird sogar von Raschig als sicher angenommen), daß ein Teil der Stickoxyde bis herunter zu N₂O oder N₂ gespalten würde. Es konnte darum nicht von vornherein zu einer direkten Wasserbestimmung ge-
griffen werden, in der Art, daß die Dämpfe des N₂O₄ zusammen mit N₂ über glühende Kupferspiralen geleitet werden, wobei alle Stickoxyde zu N₂ reduziert werden und das eventuell von vornherein anwesende Wasser in Chlorcalciumröhren aufgefangen und gewogen wird. Da in diesem Falle die N-haltigen Spaltstücke ebenfalls in reinen Stickstoff umgewandelt worden wären, so hätte die Analyse nur dann völlige Entscheidung gebracht, wenn wirklich nur Wasser vorgelegen und die Menge desselben den fehlenden Betrag von 3% ausgemacht hätte. Es war vielmehr, da von Raschig (S. 1288) die sauerstoffabspaltende Wirkung der Schwefelsäure in den Vordergrund gestellt war, angezeigt, die eventuelle Bildung der resultierenden gasförmigen Spaltprodukte, N₂O, N₂, und O₃ nachweisen, was am besten mit Hilfe einer manometrischen Methode gelingen mußte. Wir verwendeten zu diesem Zwecke folgenden Apparat, Fig. 1,

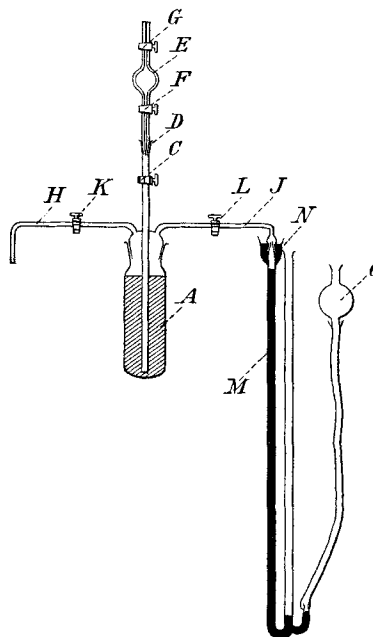


Fig. 1

der uns auch später bei der Untersuchung von Gasgemischen von der Zusammensetzung NO + NO₂ (N₂O₃) gute Dienste geleistet hat. Ein unten abgerundetes zylindrisches Gefäß A von ca. 250 ccm Fassungsraum besitzt oben einen sorgfältig gearbeiteten, schwach konisch eingeschliffenen Helm B, in dem drei Glasröhren eingeschliffen sind. Die mittlere geht bis fast an den Boden des Gefäßes und be-

sitzt außen einen Hahn C (Göckelscher Quecksilberhahn) der oben einen Glasschliff trägt. Die Dichtungen der Schiffe erfolgt einfach durch konz. Schwefelsäure. In den Schliff D paßt eine an beiden Seiten mit Glashähnen F und G abgeschlossene und vollständig mit flüssigem N_2O_4 gefüllte Kugel E. Vom Helme B zweigen ferner noch zwei Glaskapillaren H und J ab, die beide mit vorzüglich eingeschliffenen und mit dreifacher Ringdichtung versehenen Göckelschen Hähnen K und L verschließbar sind. Die Kapillare H steht in Verbindung mit einer Töplerschen Quecksilberluftpumpe, die ein fast vollständiges Vakuum, soweit es der Tension der konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entspricht, in kurzer Zeit herzustellen erlaubt. Das Manometer M, das mit Hilfe eines mit Quecksilber gedichteten Schliffes an die Kapillare J angeschlossen ist, gab, nach vollständigem Evakuieren mit einem gewöhnlichen Maßstab gemessen, dieselbe Quecksilberhöhe an, wie ein in der Nähe befindliches Barometer. Durch die Kugel O wurde der Quecksilbermanikus im Manometer auf eine Ringmarke eingestellt. Das Gefäß A wurde mit konz. Schwefelsäure gefüllt, derart, daß ein freier Raum von 65 ccm übrig blieb. Das in das Gefäß A hineinragende Glasrohr wurde ebenfalls bis zum Schiffe oben mit konz. Schwefelsäure gefüllt und nun die 7 g flüssiges N_2O_4 enthaltende Kugelhahnpipette E unter Vermeidung von Luftblasen eingesetzt. Hierauf wurde völlig evakuiert und das Quecksilber im Manometer auf die Ringmarke eingestellt. Der Hahn K wurde nunmehr geschlossen und durch vorsichtiges Öffnen von C und F N_2O_4 in das Vakuum hineinverdampft. Das N_2O_4 passiert zuvor die 12 cm hohe Schwefelsäureschicht und wird schon im ersten Augenblicke fast vollständig absorbiert. Die verwendeten 7 g N_2O_4 würden, bei Zimmertemperatur und normalem Barometerstand vergast, einen Raum von mehr als 2000 ccm einnehmen. Trotzdem diese Menge in sehr geringer Zeit, kaum 3 Minuten, vollständig vergast wurde, stieg der Druck niemals auf mehr als 7 cm, und der oberhalb der Schwefelsäure befindliche Gasraum war nur schwach gefärbt und entfärbte sich nach sekundenlangem Stehen völlig. Auffallend ist die eminente Raschheit der Absorption des N_2O_4 in diesem Falle, wobei das Gas in großen Blasen die Flüssigkeit passierte und nicht etwa durch feine Verteilung eine Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit erzielt wurde, wo also der denkbar ungünstigste Fall für die Absorption vorlag. Dies, sowie die gefundenen Absorptionzahlen widerlegt Raschigs Schlüsse betreffend die Absorptionsgeschwindigkeit von N_2O_4 in konz. Schwefelsäure, obwohl sich dieser Forscher hierbei mit vermeintlichen, aber von Lunge schon vor vielen Jahren widerlegten Erfahrungen von Praktikern im Einklang befindet, die für N_2O_4 eine geringe Lösungsgeschwindigkeit in konz. Schwefelsäure annehmen. Daher sind Raschigs Folgerungen, besonders auch in technischer Richtung, zurückzuweisen und wir werden im letzten Teile unserer Abhandlung diese Verhältnisse des näheren beleuchten.

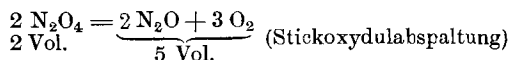
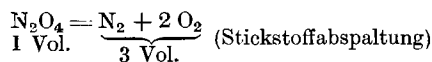
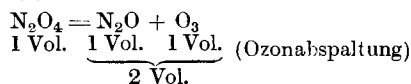
Doch zurück zu unserem Experimente. Als alles N_2O_4 vergast und von konz. Schwefelsäure absorbiert worden war, und als durch Stehenlassen über Nacht sicher Temperatenausgleich eingetreten

war, war der Druck auf 50 mm gestiegen. Der zurzeit herrschende Barometerstand war 730 mm, der Druck im Gefäße darum ca. $\frac{1}{15}$ Atmosphäre. Der freie, bei Beginn des Versuches völlig evakuierte Gasraum, betrug 65 ccm, daher sind in ihm nach dem Versuche

$$\frac{65}{15} = 4,5 \text{ ccm Gas}$$

(unter 20° und 730 mm Druck gemessen) vorhanden. Diese 4,5 ccm Gas betragen indes vom angewandten Volumen von 2000 ccm nur 0,27%, können also nicht die 3% in N_2O resp. N_2 umgewandelten N_2O_4 , die nach Raschigs Anschauung durch die konz. Schwefelsäure entstehen sollten, erklären. Wären diese Gase tatsächlich gebildet worden, so hätten unter den angewandten Bedingungen mehr als 60 ccm entstehen müssen⁶⁾, d. h. das Manometer hätte unter diesen Umständen eine sehr beträchtliche Druckzunahme zeigen müssen, was indes nicht eintrat. Man kann dies auch nicht etwa auf eine vorhandene geringe Löslichkeit der Gase N_2O , N_2 , O_3 in der Säure schieben, da diese bei dem starken Vakuum, nur einen verschwindend kleinen Betrag annehmen kann. Daß überhaupt jene kleine Drucksteigerung eintrat, ist ohne die Annahme einer Bildung von nicht absorbierbaren Gasen aus dem N_2O_4 in folgender Weise leicht erklärlich. Es wurde nämlich beim Eintritt des flüssigen N_2O_4 in das stark evakuierte Gefäß ein Tröpfchen der entstehenden Lösung von Nitrosylschwefelsäure in H_2SO_4 durch den heftigen Stoß in das Manometerrohr hinübergeschleudert; dieses ging mit dem Quecksilber die Nitrometerreaktion ein und entsandte NO in den Gasraum, das im Verein mit der Dampfspannung der entstehenden HNO_3 und N_2O_5 (siehe Saposhnikoff, Z. physikal. Chem. **49**, 697 [1904]; **51**, 609 [1905]) die Druckzunahme um 5 cm verursachte. Da also erwiesen ist, daß weder die bei der Absorption fehlenden 3%, noch auch nur die beim Versuche im Manometer gefundenen 0,27%, etwa auf Rechnung der angeblich sauerstoffabsplattend Wirkung der Schwefelsäure, die nach Raschig stickstoffhaltige Gase von nicht reaktionsfähiger Form erzeugen sollte, zu setzen ist, so bleibt kein anderer Schluß übrig, als daß das Manko eben Wasser ist. Die in den 7 g des verwendeten Produktes enthaltenden 3%, also 0,2 g werden die Dampfspannung der verwendeten 200 ccm konz. Schwefelsäure nicht wahrnehmbar erhöhen und darum mußte, falls die Beimengung zum N_2O_4 nur Wasser war, nur ein geringes Steigen des Druckes

⁶⁾ Die fehlenden 3% müßten von den angewandten 2000 ccm 60 ccm N_2O_4 betragen. Nun nehmen die bei der Spaltung von N_2O_4 nach Raschigs Annahmen entstehenden Gase ein größeres Volum als das ursprüngliche N_2O_4 ein. Mit Vernachlässigung der Dissoziation des Peroxyds haben wir:



im Reaktionsgefäße erfolgen, bedingt durch die Tension der entstehenden HNO_3 und N_2O_5 (abgesehen von dem wenigen durch das Überspritzen von Nitrose in das Manometer entstandenen NO), was wirklich beobachtet wurde.

Es war nun noch der direkte Beweis zu erbringen, daß in der Tat im Stickstoffperoxyd Wasser enthalten war. Wir verwendeten zum Nachweis dieses die eingangs dieses Abschnittes skizzierte Versuchsanordnung. In den, in Fig. 1 gezeigten, sorgfältigst getrockneten Apparat wurde eine Kugel mit 1,1889 g flüssigem Stickstoffperoxyd gefüllt gegeben und der Apparat mittels der früher beschriebenen Ludwigschen Platinrohrdichtung an ein einseitig ausgezogenes Verbrennungsrohr angeschlossen, das mit zwei, je 20 ccm langen, frisch reduzierten Kupferdrahtnetzen beschickt war, und welches in einem Verbrennungsofen in heller Rotglut erhalten wurde. Hieran schlossen sich die Absorptionsapparate für Wasser, nämlich 2 Chlorcalciumröhren, durch die vor dem Versuche 3 Stunden trockene Kohlensäure geleitet wurde, die dann durch trockene Luft verdrängt wurde. Der ganze Apparat wurde mit gründlichst getrocknetem Kohlendioxyd gefüllt, die Kugel mit flüssigem Peroxyd zerbrochen und die Dämpfe desselben mit Kohlensäure langsam über das glühende Kupfer geführt, so daß eine vollständige Reduktion der Stickoxyde eintrat. Der Zylinder A wurde nun fast bis zum Schiffe in heißes Wasser getaucht, um das Übertreiben des Wassers zu begünstigen. Da wegen des Schiffes nicht der ganze Apparat erwärmt werden konnte, so mußte sich an die kälteren Stellen wieder Wasserdampf kondensieren, weshalb eine quantitative Überführung des Wassers nicht erwartet werden konnte. Immerhin war auch schon äußerlich durch einen schwachen Feuchtigkeitsbeschlag die Anwesenheit von Wasser unzweifelhaft zu bemerken. Nach vierstündiger Versuchsdauer wurde der Versuch abgebrochen, die Kohlensäure aus den Chlorcalciumröhren durch trockene Luft verdrängt und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren durch Wasser konstatiert, die 0,0180 g betrug. Demnach waren im Peroxyd 1,5% Wasser nachgewiesen worden, das aus oben angeführten

Gründen tatsächlich in etwas größerer Menge im Peroxyd enthalten sein mußte.

Durch Absorption einer von der gleichen Charge herrührenden Probe in konz. Schwefelsäure und Untersuchung auf Gesamtstickstoffgehalt im Nitrometer wurde dieser = 97,05% erwiesen. Wir haben demnach tatsächlich die Hälfte der Differenz mittels einer zu wenig Wasser anzeigenden Versuchsanordnung als Wasser wiedergefunden und glauben uns berechtigt, zu mindest den größten Teil der restierenden 1,5% der gleichen Ursache, Wassergehalt des Stickstoffperoxyds, zuschreiben zu können.

Wir haben also aus diesen wichtigen Versuchen folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Konz. Schwefelsäure gibt bei der Analyse von Stickstoffperoxyd, seies in flüssigem Zustande oder im gasförmigen mit Sauerstoff oder Luft verdünnt, völlig richtige Resultate, wenn man den Wassergehalt des verwendeten N_2O_4 berücksichtigt.

2. Die Absorptionsgeschwindigkeit von N_2O_4 in konz. Schwefelsäure ist im Gegensatze zu der Behauptung Raschigs, der seine Schlüsse aus nicht einwandfreien Versuchen zieht, eine außerordentlich große.

3. Die Behauptungen Raschigs (S. 1332), betreffend eine sauerstoffabspaltende Wirkung der Schwefelsäure auf Stickstoffperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, derart, daß aus dem reaktionsfähigen Gase, die wertlosen Spaltprodukte N_2 und N_2O in merklichen Mengen entstehen sollten, sind auf das entschiedenste widerlegt worden, wodurch auch alle auf jene Behauptung gegründeten Schlüsse dieses Forschers über die technische Seite der Absorption von nitrosen Gasen hinfällig werden. (Fortsetzung folgt.)

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Rohlsenerzeugung betrug

	1904	1905	Zu-
in den Vereinigten	t	t	nahme
Staaten	16 497 033	22 992 380	39,4
in Deutschland	10 103 941	10 987 623	8,7
in Großbritannien	8 699 661	9 746 000	12,0

Die Erzeugung von Thomasroheisen ist in den Vereinigten Staaten von 2 483 104 t auf 4 105 179 t, also um 67,5% gestiegen. Auch in Großbritannien wächst die basische Stahlbereitung. Von der Gesamterzeugung von 3 899 480 t entfallen auf das basische Verfahren 807 961 t oder 20,8% und bei der Stahlerzeugung in der Birne entfallen etwa 30% auf das basische Verfahren. Krull.

Indigokultur in Britisch-Indien. Neuerdings scheinen sich die Hoffnungen der am indischen Indigobau interessierten Kreise wieder etwas zu beleben. Die (von der Regierung auf das lebhafteste unterstützten) Bestrebungen, die Lage dieses, wie es schien, dem Untergange geweihten Landwirtschaftszweiges zu heben, haben dazu geführt, daß man zu dem Anbau einer anderen Art übergegangen ist, von der man sich besseren Ertrag, teilweise sogar ein Wiederaufleben der Indigoindustrie verspricht. Es ist dies die als javanisch-natalische bezeichnete Art, *Indigofera erecta*. Sie soll eine zähe und kräftige Pflanze sein und einen höheren Ertrag an Indigotin ergeben als die bisher übliche Art (*Indigofera tinctoria* oder *sumatrana*). Näheres bleibt abzuwarten.

Über die **Gesamtausbeute an Gold** in den hauptsächlichsten Gold liefernden Ländern, hat J. P.