

„daß in allen Konventionsstaaten, wo dies noch nicht geschieht, die Beschreibungen und Zeichnungen der Patente gedruckt und die Druck-exemplare dem Publikum zu einem mäßigen Preise zur Verfügung gestellt werden“.

Der Inhalt dieser Resolution bezieht sich in erster Linie auf Italien, wo bekanntlich die in der Resolution erwähnten Einrichtungen bisher noch nicht bestehen.

In der letzten Sitzung wird dann auf ein von Advokat Bianchini erstattetes Referat und nach einer Debatte, an der sich besonders der Präsident der Sektion Pirelli und Prof. Osterrieth beteiligen, einstimmig die folgende Resolution zu Frage 6 angenommen.

6. *Mittel zum Schutz der Fabrikgeheimnisse und Strafen auf dessen Verletzung* (Berichterstatter: Rechtsanwalt G. Bianchi, Rechtsanwalt L. Fumagalli):

„Die Sektion spricht den Wunsch aus, daß die internationalen Vereinbarungen zum Schutz des gewerblichen Eigentums durch Bestimmungen ergänzt werden, welche in allen Ländern einen gleichmäßigen und wirksamen Schutz der Fabrikgeheimnisse sichern, insbesondere durch Einführung einer Strafsektion mit der Möglichkeit der direkten Verfolgung solcher dritter Personen, welche in unlauterer Weise von der Verbreitung der Fabrikgeheimnisse Nutzen ziehen.“

Es bedarf an dieser Stelle kaum noch eines besonderen Hinweises darauf, wie wichtig die internationale Regelung dieser Frage im Sinne der Resolution, besonders auch für die deutsche chemische Industrie sein würde.

7. *Einfluß des Zollsystems auf die Verwendung der flüssigen Kohlenwasserstoffe für Kraftherzeugungszwecke.* (Berichterstatter: Rechtsanwalt V. C. Vago, Dr. R. Truffi, Prof. an der Handelshochschule zu Venedig.)

Zu dieser, speziell für Italien interessanten Frage (der Eingangszoll beträgt hier 48 Lire per 100 kg) erstattet Prof. Truffi - Venedig einen eingehenden Bericht, in dem im einzelnen dargelegt wird, welche wertvollen Anwendungen das Benzin usw. für Kraftherzeugungszwecke, z. B. auch in der Landwirtschaft finden könnte, wenn der Zoll niedriger wäre. Die von dem Berichterstatter vorgeschlagene Resolution hat folgenden Wortlaut:

„In Erwägung der großen industriellen Bedeutung, der flüssigen Kohlenwasserstoffe als Brennstoffe und Rohmaterialien, und in der Überzeugung, daß diese Produkte eine große Bedeutung für den Betrieb von Transportmitteln und landwirtschaftlichen Maschinen gewinnen können, spricht der Kongreß den Wunsch aus, daß in allen Ländern die brennbaren Schweröle in rohem Zustande oder deren Rückstände in der zolltechnischen Behandlung der Steinkohle gleichgestellt werden, und daß die raffinierten Öle nur mit einem mäßigen Einfuhrzoll belegt werden, derart, daß deren Verwendung, sei es für industrielle, sei es für häusliche Zwecke, nicht gehemmt wird.“

Die Resolution findet widerspruchslöse Annahme.

8. *Patentfähigkeit der Mittel, wodurch Arzneien eingegeben werden; Unterschied zwischen Heilmitteln und deren Trägern.* (Berichterstatter: F. Guy, Advokat beim Pariser Appellhof.)

Hierüber liegt ein Bericht des Advokaten F. Guy - Paris vor. Auf Vorschlag von Prof. Osterrieth wird diese Frage, die in dem Bericht nur vom französischen Standpunkt behandelt und zur internationalen Beschlußfassung noch nicht reif ist, vertagt.

Damit sind die Verhandlungen der Sektion, die sich auf 6 Sitzungen erstreckte, erledigt.

(Schluß folgt.)

Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß.

Von G. LUNGE und E. BERL.

(Fortsetzung von Seite 819.)

II. Verhalten eines Gasgemisches von der ungefähren Zusammensetzung $\text{NO} + \text{NO}_2$ gegen konz. Schwefelsäure und $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge.

Im Interesse einer gründlichen Durcharbeitung der analytischen Bestimmungsmethoden für die im Kammerbetrieb auftretenden Stickoxyde war es geboten, auch das Verhalten eines Gasgemisches von der ungefähren Zusammensetzung $\text{NO} + \text{NO}_2$, bei dem also das Verhältnis von $\text{O} : \text{N}$ dasselbe wie in der Verbindung N_2O_3 ist, gegenüber den im Vordergrund der Diskussion stehenden Absorptionsmitteln konz. H_2SO_4 und $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge kennen zu lernen.

Man konnte nicht damit zufrieden sein, daß Raschig für Gemenge von solcher Zusammensetzung, in diesem Falle in Übereinstimmung mit Lunge, konz. Schwefelsäure als richtiges Absorptionsmittel anspricht, weil diese die Gase sofort in die stabile Dauerform als Nitrosylschwef-

felsäure, SO_5NH , überführe, während nach Raschig die Natronlauge dadurch, daß sie nach seiner Annahme aus dem chemischen Individuum N_2O_3 Stickoxyd abspalte, zu falschen Resultaten Anlaß gäbe. Für uns war es von Wichtigkeit, darüber exakte Versuche auszuführen, umso mehr, als diese möglicherweise auch über die neuerdings von Raschig aufgerollte Frage der Existenz des gasförmigen Salpetrigsäureanhydrids Aufschluß geben konnten.

Zur experimentellen Durcharbeitung dieser Frage bedienten wir uns des im vorigen Abschnitte beschriebenen Apparates (Fig. 1), der uns bezüglich der Entscheidung des Verhaltens von Stickstoffperoxyd gegenüber konz. Schwefelsäure und Bestimmung der fehlenden 3% in der Gesamtabsorptionszahl als Wasser gute Dienste geleistet hatte. Da hier das Manometer überflüssig war, so wurde es vom Apparate gelöst und der Hahn L für die Dauer der Untersuchung geschlossen. Der Apparat wurde völlig getrocknet, die Schiffe diesmal mit Ramsayschen Hahnfett (Rohgummi in erwärmtem Vaseline aufgelöst) geschmiert und der Apparat vor der Wasserstrahlpumpe evakuiert, der Hahn K

geschlossen und an die Kapillare H mit Hilfe der Ludwigischen Platinrohrdichtung der H u g e r s h o f f s c h e Glockenwäscher, beim ersten Versuche mit konz. Schwefelsäure, beim zweiten mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge gefüllt, angeschlossen. Um das Stickstoffperoxyd genau dosieren zu können, wurde die Kugelhahnpipette E mit einer genau gewogenen Menge beschickt und diese dann ins Vakuum hineinverdampfen gelassen. Die der gewogenen Menge Stickstoffperoxyd äquivalente Menge Stickoxyd (nach dem Verhältnisse $\text{NO}_2 + \text{NO}$), wurde nun unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur aus einem L u n g e s c h e n Kugelnitrometer durch die Kugelhahnpipette eingefüllt und hierdurch auch die letzten Reste N_2O_4 übergetrieben. Die Gase blieben nun drei Stunden stehen, innerhalb welcher Zeit eine homogene Mischung durch Diffusion sicherlich eingetreten war. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Apparatinhalt durch sauerstofffreien Stickstoff in den Absorptionsapparat übergetrieben und die Analyse und Auswertung der Versuchsergebnisse wie früher beschrieben, durchgeführt. Leider war es nicht zu vermeiden, daß in den Zwischenräumen zwischen Hahn C und Schliff D etwas Luft verblieb, ebenso auch in der Kapillare H vom Hahne K ab und im Eintauchrohr des Glockenwäschers, wozu noch der Luftrest hinzukommt, der durch das unvollständige Evakuieren des Apparates an der Wasserstrahlpumpe im Apparate verblieb. Diese Luftreste mußten, trotzdem die stöchiometrische Mischung $\text{NO} + \text{NO}_2$ mit aller Schärfe vorgenommen wurde, eine Verschiebung des Resultates insoweit vornehmen, als dann in Wirklichkeit nicht aller Stickstoff in Form von Derivaten des N_2O_3 in der Absorptionsflüssigkeit vorhanden war, sondern ein wenig N_2O_4 durch den Luftsauerstoff entstanden war. Die Gesamtabsorptionsziffern behalten indes ihre strenge Gültigkeit, und auch das erhaltene Resultat für das Verhältnis von N_2O_3 zu N_2O_4 ist diskussionsfähig.

Ergebnisse der Versuche.

a) Absorption durch konz. Schwefelsäure.

In der Kugelhahnpipette E wurden 0,1661 g Stickstoffperoxyd abgewogen. Diesem Gewichte entsprechen bei 17° und 729 mm Barometerstand gemessen 89,42 ccm NO (bei 0° und 760 mm Druck 80,76 ccm NO), die mit Hilfe des Kugelnitrometers durch Verbindung dieses mit der Kugelhahnpipette E, mittels einer engen Kapillare, ohne jeden Verlust in den Apparat eingebracht wurden. In dem Glockenwäscher waren 75 ccm konz. Schwefelsäure vorgeschaltet.

Anal y s e:

a) 75 ccm des Säuregemisches ergeben im Nitrometer 158,3 ccm NO (bei 0° und 760 mm), während das eingefüllte Peroxyd + Stickoxyd 161,52 ccm liefern sollte. Die Gesamtabsorption beträgt demnach 98,0%.

75 ccm des Säuregemisches verbrauchen zur Bestimmung des N_2O_3 260,72 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 , entsprechend 145,9 ccm NO. Daher als N_2O_3 92,17% vorhanden.

b) Bestimmung mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge.

Vorgeschaltet wurden im Absorptionsapparate 75 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. 0,2263 g N_2O_4 wurden zur Anwendung gebracht. Ihnen entsprechen 124,0 ccm NO (bei 16° und 714 mm Druck) resp. 110,1 ccm NO (bei 0° und 760 mm) = 0,1477 g NO. Von 75 ccm der Lauge sind durch die nitrosen Gase im Mittel 41,545 ccm neutralisiert worden. 0,2263 g N_2O_4 + 0,1477 g NO (0,3740 g N_2O_3) sollten 49,16 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge brauchen, demnach sind nur 84,51% absorbiert worden.

75 ccm der Absorptionsflüssigkeit verbrauchen zur Bestimmung des N_2O_3 291,44 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 entsprechend 36,43 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge. Demnach als N_2O_3 87,68% gefunden.

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Ein Blick auf die erhaltenen Analysenergebnisse zeigt den fundamentalen Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Absorptionsmittel. Konz. Schwefelsäure zeigt eine Gesamtabsorption von 98%. Berücksichtigt man, daß das verwendete Stickstoffperoxyd nicht als 100%, wie hier geschehen, in Rechnung zu setzen ist, sondern höchstens mit 97%, so können wir mit Rücksicht hierauf mit voller Berechtigung von einer quantitativ absorbierenden Wirkung der konz. Schwefelsäure auf Gasgemische von der ungefähren Zusammensetzung $\text{NO} + \text{NO}_2$ sprechen. Das dem so ist, ist von eminentester Bedeutung für die Analyse der Kammergase, die, wie L u n g e und N a e f (Chem. Ind. 8, 5 [1884]) zeigen konnten, angenähert die gleiche Zusammensetzung, nämlich 1 Mol. NO auf 1 Mol. NO_2 , besitzen. Daß die Analyse nicht 100% des Gesamtstickstoffs in diesem Verhältnisse auswies, ist, wie bereits erwähnt, auf Kosten der in den verschiedenen Apparatenteilen enthaltenen Luftreste zu setzen. Immerhin ist auch das Ergebnis hier ein schätzungsweise richtiges, so daß in der Tat bei Gasen, welche neben NO_2 noch NO in etwa gleichen Molekularverhältnissen enthalten (also wie wenn N_2O_3 vorläge), in diesem Falle in Übereinstimmung mit R a s c h i g, die konz. Schwefelsäure zuverlässige Resultate gibt.

Die bei der Analyse mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge erhaltenen Zahlen zeigen bei sonst gleicher Manipulation ein verschiedenes Bild. Die Gesamtabsorption ist auf 84,5% herabgesunken, und wenn wir auch den Wassergehalt des Peroxyds von 3% in Rechnung ziehen, so ergibt sich erst eine Gesamtabsorption von 86,5%, die recht weit von einer quantitativen entfernt ist. Aber auch das Verhältnis von O : N in der zur Absorption verwendeten Natronlauge ist ein anderes als bei Schwefelsäure, in dem Sinne, daß der Gehalt an NO_2 wesentlich erhöht und der des NO beträchtlich erniedrigt erscheint. Alles dies hat L u n g e schon längst (Dingl. Journ. 233, 240 [1879]) beschrieben. R a s c h i g, der durchaus an der Existenz des chemischen Individuums N_2O_3 auch bei höheren Temperaturen festhält, erklärt dieses Verhalten, das, wie wir später zeigen werden, auch seine kinetischen Versuche mit großen Fehlern behaftet, irrigerweise damit, daß verdünnte Natronlauge die Eigenschaft habe, aus dem chemischen Individuum N_2O_3 , das er in diesem Falle als aus NO_2 und NO entstanden annimmt, Stickoxyd abzuspalten, welches teilweise unabsorbiert entweicht.

Nach ihm gibt Natronlauge um 15–20% falsche Werte für nitrose Gase, die vorwiegend aus $\text{NO} + \text{NO}_2$ (N_2O_3) bestehen, nämlich zuviel Peroxyd, was mit unserem Ergebnis übereinstimmt.

Auf Raschigs Anschauung über die Existenz von Stickstofftrioxyd bei höheren Temperaturen kommen wir im Kapitel V des näheren zu sprechen. Hier wollen wir nur unseren Anschauungen Raum geben, so weit die Diskussion der analytischen Ergebnisse es erfordert. Es wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen und wird im Abschnitt V näher erörtert werden, daß Stickstofftrioxyd bei Zimmertemperatur fast vollständig in Stickstoffperoxyd und Stickoxyd dissoziiert ist. Lunge (Berl. Berichte **21**, 3227 [1888]; diese Z. **18**, 67 [1905]) und mit ihm in Übereinstimmung Raschig (diese Z. **18**, 1282 [1905]) machen geltend, daß trotzdem dieses Gemisch bei der Absorption durch gewisse Chemikalien sich entweder völlig oder fast genau wie ein chemisches Individuum verhalte. Der Ausweg aus diesem scheinbaren Widerspruch ist leicht zu finden durch die Annahme einer primären Lösung von Stickstoffperoxyd in dem Absorptionsmittel, und einer sekundären Reduktion der höheren Oxydationsstufen durch Stickoxyd, wodurch nun diese zweite Komponente des Gasgemisches in Reaktion tritt. Wir finden hierbei eine Analogie mit dem früher erbrachten Nachweis, daß Sauerstoff augenblicklich oxydierend auf eine im Entstehungszustande befindliche oxydable Substanz wirke, wenn wir für Stickoxyd in gleicher Weise die Eigenschaft als reduzierendes Agens in Anspruch nehmen. Wir haben natürlich darüber besondere Versuche angestellt und neuerdings feststellen können, daß Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung durch Stickoxyd außerordentlich rasch und quantitativ unter Temperatursteigerung in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird. In ähnlicher Weise wurde die Reduktionswirkung von Stickoxyd auf eine alkalische Natriumnitratlösung untersucht, indem in eine derartige Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang Stickoxyd eingeleitet und hierauf das Stickoxyd durch Stickstoff verdrängt wurde. Titration mit Kaliumpermanganat ergab indes, daß nur eine höchst unbedeutende Einwirkung erfolgte. War hier eine Reduktionswirkung bei schon vorgebildetem Natriumnitrat nicht zu konstatieren, so ist doch, in Analogie mit dem gleichen inerten Verhalten von fertiggebildetem Natriumnitrit gegenüber Sauerstoff, der Schluß berechtigt, daß die Reduktionswirkung durch NO im Entstehungszustande allerdings vor sich gehen kann, aber unvollständig bleibt. Daß auch Reduktionswirkungen zuweilen praktisch nur im Entstehungszustande durchführbar sind, dafür mag die Beobachtung Liebens (Wiener Monatshefte **16**, 211 [1895]) angeführt werden, wonach Bicarbonate von Alkali oder alkalischen Erdmetallen durch naszierenden Wasserstoff zu ameisensaurem Salz reduziert werden „besonders, wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind“.

Wir werden darum die bei der Anwendung der beiden Absorptionsmittel erhaltenen verschiedenen Resultate folgendermaßen interpretieren können: Konz. Schwefelsäure wirkt von vornherein als konzentrierteres Agens besser als verdünnte Natroolauge,

wobei die nach Raschig angeblich ungünstig wirkende größere Zähflüssigkeit der ersteren belanglos sein dürfte. Halten wir an der primären Lösung des Stickstoffperoxyds und der sekundären Reduktionswirkung des Stickoxyds fest, so können wir verstehen, daß mit Rücksicht auf die große Geschwindigkeit der Reduktion der beim Lösen von Stickstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure erhaltenen Salpetersäure durch Stickoxyd dadurch richtige Resultate erhalten werden, daß alles Stickoxyd zur Reaktion gelangt, bevor es den Absorptionsapparat verläßt.

Jetzt wird die alte Beobachtung Lungen (Berl. Berichte **18**, 1388 [1885]) klar, wonach Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure geben. Es geht nicht, wie Lunge damals glaubte, und wie Raschig noch heute behauptet, primär die Oxydation nur bis N_2O_3 , das in Form von Nitrosylschwefelsäure sich der weiteren Oxydation entzieht, sondern es wird das NO primär, wie wir später nachweisen, zu Stickstoffperoxyd oxydiert, welches in Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure zerfällt. Die Reduktionsgeschwindigkeit des letzteren Produktes durch Stickoxyd ist indes wesentlich größer als die Oxydationsgeschwindigkeit des NO zu NO_2 , so daß als Endprodukt der ganzen Reaktion eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure resultiert, die eine scheinbar primäre Bildung von N_2O_3 bei der Oxydation von Stickoxyd vortäuscht. Bei Verwendung von Natronlauge ist indes die Reduktionsgeschwindigkeit des Natriumnitrats im Entstehungszustande durch Stickoxyd wesentlich geringer. Ein Teil des Stickoxyds wird aber auch gemäß der von Emich (Wiener Monatshefte **13**, 90 [1892]) aufgefundenen Reaktion zu Stickoxydul umgewandelt werden. Beide Vorgänge wirken im gleichen Sinne dahin, daß ein Sinken der Gesamtabsorptionsziffer und ein Steigen des relativen Nitratgehaltes durch Lösung des Stickstoffperoxyds in Lauge und Nichtreduktion des gebildeten Nitrats durch Stickoxyd erfolgen muß, was in der Tat völlig mit den Experimentalergebnissen übereinstimmt. Man kann also die Absorptionsphänomene eines Gases von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{NO} + \text{NO}_2$ so betrachten, daß diese beiden Gase unverbunden nebeneinander bestehen, und kommt dabei nicht nur nicht, wie Raschig, der an der Existenz des N_2O_3 als chemisches Individuum auch bei Bleikammertemperaturen festhält, in Konflikt mit dem Avogadro'schen Gesetze, sondern kann vielmehr ungezwungen das Verhalten des Gasgemisches gegenüber Natronlauge erklären, was bei Annahme eines chemischen Individuums N_2O_3 mit kaum überwindbaren Schwierigkeiten verbunden ist.

Mit der Anschauung, daß primär eine Lösung des im Gasgemenge enthaltenen Peroxyds und sekundär die Reduktion der daraus entstehenden Produkte durch NO in den Absorptionsflüssigkeiten eintritt, lassen sich nun eine Reihe von früheren Beobachtungen leicht erklären. An der Hand der obigen Anschauung verstehen wir leicht, daß auch in der Praxis beim Einleiten von nitrosen Gasen von der möglichst genauen Zusammensetzung $\text{NO} + \text{NO}_2$ in Natronlauge, Kalkmilch u. dgl. niemals völlig reines Nitrit, sondern ein mit ungefähr 10% Nitrat

verunreinigtes Produkt erhalten wird. Erklärlich werden nun die Versuche Raschigs (S. 1297), wonach beim Zusammenleiten von Stickstoffperoxyd und Stickoxyd in Natronlauge schon nach einer Sekunde ein nitrathaltiges Nitrit gebildet wird, ebenso zeigt sein auf S. 1297 und 1298 angeführter Versuch mit aller Deutlichkeit, daß das in der Flüssigkeit gelöste oder beim intensiven Schütteln in innigere Berührung damit gekommene Stickoxyd eben jene Reduktionswirkung hervorbrachte, die die Mehrbildung von 10% Nitrit zur Folge hatte. Wir können der Ansicht Raschigs, daß Stickoxyd unter keinerlei Umständen auf Natriumnitrat reduzierend einzuwirken vermöge, nicht zustimmen, nehmen vielmehr für den Entstehungsstand eine solche Einwirkung an, da wir für die analoge Erscheinung der Oxydation von Natriumnitrit im statu nascendi durch Sauerstoff direkte experimentelle Beweise beibringen konnten. Raschigs eigene Befunde werden durch unsere Anschauung leicht erklärlich, und wir müssen seine Argumentation, wonach sich NO_2 und NO vorher zu N_2O_3 vereinigen, verwerfen, und damit auch die Schlüsse, die ihn S. 1298 zum Ausspruche veranlaßten: „Also ist Avogadros Hypothese falsch“.

Aus den in den Abschnitten I und II beschriebenen Versuchen erhellt mit aller möglichen Bestimmtheit, daß für alle Gasmenge, in denen Stickoxyde bis zum Verhältnisse von $\text{NO}_2 + \text{NO}$ hinab enthalten sind, das für analytische Zwecke einzig brauchbare Absorptionsmittel die konz. Schwefelsäure ist, mit der man stets richtige Resultate erhält, gleichviel, ob in diesen Gasgemengen das Stickstoffperoxyd vorwiegt, oder ob daneben so viel NO enthalten ist, als dem stöchiometrischen Verhältnisse $\text{NO}_2 + \text{NO}$ entspricht (bei noch größerer Menge von NO wird dessen Überschuß natürlich frei durch die Säure hindurchgehen). Natronlauge dagegen gibt nur unter gewissen Umständen (nämlich bei Abwesenheit von Sauerstoff) und gerade solchen, die in der Praxis kaum in Betracht kommen, richtige Zahlen, unter anderen Umständen aber aus verschiedenen oben im einzelnen erörterten Gründen unrichtige Werte, und ist deshalb für die Analyse von nitrosen Gasen unbedingt auszuschließen. Raschigs Behauptung, daß für die vorwiegend Stickstoffperoxyd haltenden Gase nur Natronlauge, für diejenigen, welche die Oxyde im Verhältnisse von N_2O_3 enthalten (in Wirklichkeit aus $\text{NO}_2 + \text{NO}$ bestehen), nur Schwefelsäure zu verwenden sei, und daß in beiden Fällen das andere Absorptionsmittel falsche Resultate gebe, ist mit aller möglichen Bestimmtheit widerlegt worden. Wir dürfen wohl hinzufügen, daß dies ein sehr erfreuliches Ergebnis ist, denn hätte Raschig recht, so wäre man ja bei der Untersuchung nitroser Gase fast immer in peinlicher Verlegenheit, welches der beiden Absorptionsmittel man anwenden müsse, um nicht in große Fehler zu verfallen, und wo wäre da die Grenze, bei der das eine, das bis dahin richtig war, zum falschen wird? Hat man es doch in der Praxis fast immer mit Gemengen zu tun, die Gemische von Stickstoffperoxyd mit NO vorstellen.

III. Verhalten von Stickoxyd gegen überschüssigen Sauerstoff und Wasser.

Obgleich mit der Frage nach der Erklärung des Bleikammerprozesses kaum zusammenhängend, hatte Raschig (diese Z. 17, 1784 [1904]) Versuche über das Verhalten von Stickoxyd gegen verschiedene Luftmengen und Wasser angestellt, um für seine „Bleikammer im Wasserglase“ einigermaßen Existenzberechtigung zu schaffen. Im Hinblick auf die von Raschig schon früher (Liebigs Ann. 248, 185 [1888]) ausgesprochene Behauptung, wonach mit Stickstoff verdünnter Sauerstoff qualitativ anders wirke als reiner Sauerstoff, die er erst in seiner letzten Publikation ausdrücklich verwirft (S. 1293), indem er jetzt jene angebliche Verschiedenheit nur auf eine Verlangsamung der Reaktion durch die Verdünnung des Sauerstoffs mit Stickstoff zurückführt, hatten wir (Chem.-Ztg. 28, 1243 [1904]) Versuche angestellt, die für Sauerstoff sowie für Luft qualitativ das gleiche Verhalten gegenüber NO mit aller Entschiedenheit ergaben. Raschig wendet sich nun gegen diese Versuche mit der Behauptung, daß sie mit den seinigen überhaupt nichts zu tun haben, weil sie ohne Berücksichtigung des von ihm in den Vordergrund gestellten Zeitfaktors durchgeführt seien, indem er sofort nach Zusammenbringen von Stickoxyd mit Luft und Wasser geschüttelt habe, während wir das Gasgemisch längere Zeit über dem Wasser stehen ließen.

Raschigs Vorwurf und damit auch seine etwas spöttischen Ausdrücke sind völlig ungerechtfertigt. Es hätte sich schon der kleinen Mühe verlohnt, unsere kurze Arbeit genauer durchzulesen. Raschig hätte dann bei Versuch VII und besonders Versuch VIII ersehen können, daß wir seiner Forderung: „sofort“ zu schütteln, allerdings nachgekommen sind, da bei Versuch VIII ausdrücklich angeführt ist, daß schon nach 2 Minuten langem Schütteln die Farbe der Gase fast völlig verschwunden ist. Es wurde an gleicher Stelle mit aller Deutlichkeit gesagt, daß wir primär die Bildung von N_2O_1 annehmen, das sich im Wasser zu einem Gemische von salpetriger Säure und Salpetersäure löse, welches dann durch Sauerstoff weiter oxydiert werde, und zwar um so langsamer, je mehr es mit Wasser verdünnt ist. Wir haben niemals behauptet, wie Raschig meint, daß aus Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser direkt Salpetersäure entsteht, sondern sind heute wie zuvor der Anschauung, daß deren Bildung einerseits durch direkte Oxydation der salpetrigen Säure durch Sauerstoff erfolge, die jedenfalls mit viel größerer Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, als die von uns erwiesene Oxydation des Natriumnitrits im Entstehungszustande, andererseits aber auch infolge der von Ssaposchnikow (Chem. Centralbl. 1900, II, 708 u. 1901, II, 1330) genauer studierten Reaktion $3 \text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. In Analogie mit der Raschigschen Erklärung erfolgt wohl ein Ansteigen des Salpetersäuregehaltes, das aber jedenfalls nicht jenen hohen Grad der Umwandlung von 99,89% erreichen kann, wenn nicht auch eine direkte Oxydation der salpetrigen Säure nach der erst angeführten Annahme vor sich ginge. Hierdurch wird es erklärlich, warum auch bei kurzdauernder Manipulation Oxydations-

ziffern erhalten werden, die eine Oxydation über Stickstoffperoxyd hinaus unzweifelhaft erkennen lassen.⁷⁾

Wir haben, um unsere (in Chem.-Ztg. 28, 1244 [1904]) angeführten Versuche VII und VIII nochmals zu kontrollieren und um Raschigs Forderungen mit größter Exaktheit nachzukommen, einen neuen Versuch angestellt. In einem graduirten Literzylinder wurden 70 ccm reines Stickoxyd über Wasser aufgefangen. Dann wurden aus einem Gasometer mit weitem Trichterhahn und Abzugsrohr 700 ccm Luft zugelassen, was in 3 bis 4 Sekunden beendet war. Augenblicklich wurde der Stopfen unter Wasser eingesetzt, so daß noch 300 ccm Wasser im Meßzylinder blieben (dieser faßte über die Graduierung hinaus noch ca. 75 ccm), augenblicklich umgedreht und sofort geschüttelt. Bis zum Beginn des Schüttelns mochte die Manipulation wieder 4—5 Sekunden gedauert haben, also mit dem Einleiten 8—9 Sekunden, und wir können mit bestem Gewissen behaupten, daß Raschig die betreffenden Versuche unmöglich in kürzerer Zeit durchführen konnte, als wir es getan haben. Nach 30 Sekunden langem Schütteln war das Gas wieder farblos. Der Stopfen des Zylinders wurde nun abgenommen; ein Geruch nach nitrosen Gasen war durchaus nicht wahrzunehmen. Die Flüssigkeit wurde sofort analysiert, wobei in Anbetracht ihres sehr geringen Säuregehaltes sehr verdünnte, aber genau bekannte Maßflüssigkeiten genommen werden mußten. Je 4 ccm einer $\frac{1}{50}$ -n. Natronlauge erforderten 16,40 bis 16,70 ccm des Säuregemisches, also 100 ccm des letzteren = 24,17 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Natron. Beim Einfließen des Säuregemisches werden für 2,6 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Permanganat (Faktor 1,0018) verbraucht 29,0 ccm, für 2,5 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Permanganat 28,3 ccm der Säure. Dies entspricht für 100 ccm der Säure 8,915 ccm wahren $\frac{1}{20}$ -n. Permanganat. Da $\frac{1}{1000}$ Mol N_2O_3 je 80 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Permanganat oder 100 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Natron verbraucht, so sind die 8,915 ccm = 11,14 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Natron. Wir haben also Gesamtsäure 24,17, salpetrige Säure 11,14 oder 53,92% Salpetersäure gegen 46,08% salpetrige Säure. Diese rund 54% Salpetersäure sind doch ganz erheblich mehr als 50%, die nach der Meinung von Raschig im Maximum zu erwarten waren, jedenfalls wesentlich über die möglichen Versuchsfehler hinaus.

Wir sind daher in Hinsicht auf die erwiesene leichte Oxydationsfähigkeit von Lösungen freier salpetriger Säure anderer Anschauung als Raschig, der zur Erklärung seiner Beobachtungen die merkwürdige Ansicht ausspricht, daß aus einem Gemische von N_2O_3 und N_2O_4 das Wasser nur das Peroxyd herausabsorbieren. Wie durfte dann Raschig bei seinen im nächsten Kapitel zu be-

sprechenden kinetischen Versuchen über Oxydation von Stickoxyd verdünnte Natronlauge als Absorptionsmittel anwenden? Gerade im wichtigsten Intervall, in dem nach Raschig die ausschließliche Bildung von N_2O_3 erfolgt, und etwas darüber hinaus, wo nach ihm schon die Bildung von N_2O_4 einsetzt, müßte die verdünnte Natronlauge, da sie sich in bezug auf Absorption gleich wie das Wasser verhält (Raschig S. 1295), vorwiegend nur das N_2O_4 herauslösen und das N_2O_3 größtenteils unabsorbiert entweichen lassen. Es wären dann Fehler zu erwarten, die um ein ganz beträchtliches die ohnehin genügend großen Fehler bei seiner Arbeitsweise mit alkalischem Absorptionsmittel übertreffen müßten.

Wir halten diese Erklärung für vollständig ausgeschlossen. Selbst wenn wir einen Augenblick in Raschigs Sinne annehmen wollten, daß die betreffenden Gasgemenge wirklich N_2O_3 enthielten, so wäre doch für dieses nach allen bisherigen Erfahrungen eine gleiche oder annähernd gleiche Löslichkeit wie für Peroxyd anzunehmen. Wir haben früher bereits der Anschauung Raum gegeben, daß die geringeren Absorptionsziffern eines molekularen Gemisches $NO_2 + NO$ in Natronlauge gegenüber konz. Schwefelsäure nicht auf verschiedene Lösungsgeschwindigkeit des Gesamtgemisches, sondern nur auf die geringere Reduktionsgeschwindigkeit des Natriumnitrats im status nascendi durch Stickoxyd, gegenüber dessen augenblicklicher Wirkung auf HNO_3 in schwefelsaurer Lösung, zu erklären ist. Wir vermögen auch hier der Erklärung Raschigs nicht zu folgen, der für N_2O_3 (besser $NO + NO_2$) eine wesentlich geringere Lösungsgeschwindigkeit in Wasser resp. verdünnten Laugen annimmt als für Stickstoffperoxyd. Nach ihm werde nur letzteres aus dem Gemenge $N_2O_3 + N_2O_4$ herausabsorbiert, neue Mengen N_2O_3 verwandeln sich in Peroxyd, das neuerdings gelöst wird usw. Wir hingegen nehmen für die Interpretation der vorliegenden Tatsachen vorzüglich die leichte Oxydationsfähigkeit wässriger Lösungen von salpetriger Säure in Anspruch. Auch bei der Analyse von Stickstoffperoxyd, das bei der Lösung in Wasser in gleiche Teile salpetriger und Salpetersäure zerfällt, täuscht dadurch die Analyse eine andere Zusammensetzung des in Lösung gegangenen Gases vor, als es der Wirklichkeit entspricht.

Im Einverständnis mit Raschig halten wir vorstehende Diskussion für ziemlich unwichtig für die Interpretation des Kammerprozesses. Wir glaubten uns aber immerhin verpflichtet, hier nochmals darauf einzugehen, einerseits um uns von dem von Raschig uns gegenüber erhobenen Vorwürfe zu reinigen, als wären wir ihm mit anderen Argumenten entgegengetreten als seine Behauptungen und Versuche involviert hätten, andererseits aber, um auch an diesem Falle die Stichhaltigkeit mancher seiner Argumentationen zu beleuchten.

IV. Kinetische Versuche über die Oxydation von Stickoxyd mittels Sauerstoff und Luft.

Bereits in seiner Abhandlung vom Jahre 1904, S. 1783, stellte Raschig auf Grund einiger weniger Versuche den für die vorliegende Frage und

7) Raschig (diese Z. 17, 1784 [1904]) meint, daß aus dem von ihm angeführten Grunde Salpetersäureregenerationen, welche mit wasserbesickten Rieseltürmen arbeiten, niemals Ausbeuten geben können, welche der Theorie auch nur einigermaßen nahe kommen. Sie dürften nach seiner Anschauung nur ein Gemisch von 50% HNO_3 und 50% HNO_2 geben. In Wirklichkeit kommt man bekanntlich mit solchen Türmen auf 90—95% Ausbeute an 60—65%iger Salpetersäure, was mit Raschigs Behauptung im krassen Widerspruch steht.

als Stützpunkt seiner Theorie eminent wichtigen Satz auf: „Stickoxyd geht also, mit Überschüssen von Luft gemischt, beinahe augenblicklich in N_2O_3 über und oxydiert sich nachher langsam weiter zu NO_2 “. Es bedeutet dieser Satz die Weiterverfolgung einer von ihm schon im Jahre 1888 (Liebigs Ann. **248**, 135 [1888]) geäußerten Anschauung. Auf Grund von Versuchen, wobei das Reaktionsprodukt von Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff sofort nach dem Zusammentreten in konz. Schwefelsäure aufgefangen wurde, ergaben sich ihm Analysenziffern, die auf fast vollständige Bildung von N_2O_3 hindeuteten. Lunge (Berl. Berichte **21**, 3227 [1888]) erklärte dieses Ergebnis durch unvollständige Mischung der Gase und zeigte, daß wenn durch Einschalten einer mit Glasstücken gefüllten Literflasche den Gasen zur homogenen Mischung Gelegenheit geboten wird, in der Tat praktisch nur Stickstoffperoxyd gebildet wird.

Neuerdings (diese Z. **18**, 1283 [1905]) greift Raschig diese Frage wiederum auf. Die bereits öfter angeführten Arbeiten von Ramsay und Cundall, Lunge und Porschnew, Dixon und Peterkin hatten erwiesen, daß bei einigermaßen höheren Temperaturen (über 50°) tatsächlich alles Stickstofftrioxyd in Peroxyd und Stickoxyd dissoziiert ist. Da die im Gloverturn und in den ersten Bleikammern sich abspielenden Vorgänge bei höheren Temperaturen als jene vor sich gehen, so suchte Raschig, um seiner Theorie, die, sowie die Nichtexistenz von N_2O_3 resp. dessen Hydrates bei diesen Temperaturen erwiesen ist, ihre Existenzberechtigung verliert⁸⁾, den festen Boden wiederzugeben, indem er eben die tatsächliche Bildung von N_2O_3 als chemisches Individuum mit aller Strenge zu erweisen suchte. Sein Nachweis, daß aus Stickoxyd selbst bei starkem Sauerstoffüberschuß zuerst stets das Anhydrid der salpetrigen Säure, das Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , entsteht, gründet sich auf Bestimmung der Reaktionsdauer. Seine Argumentation zur Lösung dieser Frage beruht darauf, daß bei sehr starkem Sauerstoffüberschuß die Menge des in Reaktion getretenen Sauerstoffs proportional der Zeit zunehmen müsse, wenn Lunge's Reaktionsgleichung $2NO + O_2 = N_2O_4$ zu Recht bestünde. So müßte z. B., sagt Raschig, falls bei zehnfachem Sauerstoffüberschuß die Reaktion nach einer Sekunde halb vollendet wäre, gemäß der Gleichung $4NO + O_2 = 2NO + N_2O_4$, nach 2 Sekunden die Umsetzung ganz oder so gut wie ganz vollendet sein. Dabei bleibt es nach Raschig gleichgültig, ob die Ursache der Reaktionsdauer in der Natur der beiden Gase oder, Lunge's früherer Anschauung gemäß, in unvollständiger Mischung begründet sei. Aber anders müsse das Bild werden, falls die Oxydation

des Stickoxyds in zwei Phasen vor sich ginge: 1. $4NO + O_2 = 2N_2O_3$; 2. $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$, von denen die erste sehr schnell, die zweite erheblich langsamer verlief. Dann müßte man finden, daß die zweite Hälfte des Sauerstoffs viel langsamer aufgenommen werde, als die erste, und bei graphischer Darstellung müsse sich dann ein Knick in der Kurve ergeben, an jener Stelle, wo alles Stickoxyd in salpetrige Säure übergeführt ist, und die Bildung des Stickstoffdioxyds aus der letzteren beginnt. Einen solchen Knick glaubt nun Raschig tatsächlich gefunden zu haben und stellt ihn in seinen Kurven (l. c. S. 1292 und 1293) dar.

Er vergißt, daß in diesem wie in jedem anderen Falle die Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionsverlaufes bei konstanten Volumen eine Funktion der jeweiligen Konzentration, bei konstantem Drucke eine Funktion der Menge der beteiligten Stoffe in der gegebenen Masse des reagierenden Systems (nach der Formulierung von Wegscheider, s. u.) ist. Ist eine der Reaktionskomponenten, wie beim ersten Versuche der Sauerstoff, in so großem Überschusse, daß ihre Konzentrationsänderung, resp. Änderung in der Masse des reagierenden Systems zu vernachlässigen ist, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit eben nur abhängig von der Konzentration resp. der Menge des in variabler Menge vorhandenen Bestandteils, also hier des Stickoxyds. Im allgemeinen haben wir, erfolgt die Reaktion im Lunge'schen Sinne: $2NO + O_2 = N_2O_4$, eine trimolekulare Reaktion zu erwarten, und die Berechnung der Konstanten K muß einen befriedigenden Anschluß an die auf Grund dieser Anschauung abgeleiteten integrierten Differentialgleichungen ergeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Falle gemäß

$$\frac{dx}{dt} = C^2 NO \cdot CO_2$$

proportional sein dem Quadrate der jeweiligen Konzentration des Stickoxyds und der 1. Potenz der Konzentration des Sauerstoffs zur gleichen Zeit, wenn die Reaktion bei konstantem Volumen abläuft. Erfolgt die Reaktion wie hier unter konstantem Drucke, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Änderung der Menge des Stickoxyds und der 1. Potenz der Änderung der Menge des Sauerstoffs im ganzen System. Läge aber der betrachteten Reaktion $2NO + O_2 = N_2O_4$ eine Mischungsreaktion oder Diffusionsreaktion zugrunde, dann dürfte eine mathematische Behandlung, die im Falle einer langsam verlaufenden chemischen Reaktion wohl anwendbar ist, unmöglich erscheinen. Die Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur abhängig sei von der Mischungsgeschwindigkeit des Stickoxyds und Sauerstoffs, der gegenüber die chemische Reaktionsgeschwindigkeit als praktisch unmeßbar rasch verlaufe, würde jedenfalls zu sehr komplizierten Folgen führen. Denn wenn wie bei den hier gewählten Versuchsbedingungen zwei Gase mit erheblicher Geschwindigkeit aus benachbarten Öffnungen ineinander getrieben werden, so entstehen Wirbel, welche die Vermischung herbeiführen. Die Geschwindigkeit der Mischung wird also in erster Linie von den Wirbeln beeinflusst werden, die ihrer-

⁸⁾ Er sagt zwar (S. 1282), daß auch bei Annahme des Gemisches $NO + NO_2$ seine Theorie gültig sei, und stützt sich darauf, daß Lunge dieses Gemisch als gleichwertig mit N_2O_3 gegenüber konz. Schwefelsäure annehme. Aber diese Annahme müßte für die ganz andersartigen Reaktionen, wie sie von Raschig aufgestellt worden sind, erst erwiesen werden, und wird faktisch im ganzen Verlauf seiner Arbeit nicht gemacht, in der er vielmehr mit vollster Bestimmtheit immer von der Existenz des N_2O_3 für seine Theorie ausgeht.

seits von den Gasgeschwindigkeiten abhängen. Die mathematischen Schwierigkeiten der Betrachtung eines solchen Vorgangs sind zur Zeit wohl unüberbrückbar. Es ist darum nur dann Aussicht vorhanden, die Oxydation des Stickoxyds kinetisch behandeln zu können, wenn ihr ein langsam verlaufender chemischer Vorgang zugrunde liegt, was, wie später gezeigt wird, in der Tat der Fall ist.

Daß Raschigs Überlegungen, auf seine eigenen Versuche angewendet, zu unmöglichen Resultaten führen, möge nur an einem Beispiele dargestellt werden. Aus Raschigs Zahlen (S. 1290) ergibt sich für die Reaktion von Stickoxyd mit dem zehnfachen Sauerstoffüberschuß, daß, wenn wir einen Augenblick Raschigs Argumentation beibehalten, nach 0,3 Sekunden alles Stickoxyd in N_2O_3 übergegangen sei. Nun soll Phase 2, nämlich Oxydation von N_2O_3 zu N_2O_4 nach $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$ eintreten, für die natürlich das Gleiche gelten müßte, was Raschig für Langes Auffassung $2NO + O_2 = 2NO_2$ annimmt, d. h. wenn nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Hälfte des N_2O_3 umgewandelt ist, so muß am Ende eines weiteren gleichen Zeitraumes die Umsetzung vollendet sein. Ein molekulares Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 , bei welchem also 50% Umsetzung des N_2O_3 (nach Raschig) vor sich gegangen ist, zeigt nach seiner Bezeichnung (S. 1289) das Verhältnis N/O 1,33, d. h. 75% NO_2 und 25% NO. Die von ihm bei Anwendung von konz. Schwefelsäure gefundenen Werte als richtig angenommen, erfolgt dieser Umsatz nach 1,3 Sekunden, also genau 1 Sekunde nach der vollständigen Bildung von N_2O_3 . Nach seiner Argumentation sollte in der nächsten Sekunde die Umsetzung vollständig geworden sein. Nichts von alledem, nach 24 Sekunden ist das Verhältnis N/O erst 1,88, was einem Gasgemische von 96,8% NO_2 und 3,2% NO entspricht. Wie will Raschig diese aus seinen Zahlen unlegbar hervorgehende Tatsache interpretieren, wenn er seine, allerdings falsche Annahme zugrunde legt?

Auch die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion, d. h. des Betrages der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit pro 10° Temperatursteigerung, kann hier ein Kriterium zur Entscheidung, ob ein langsam verlaufender chemischer Reaktionsvorgang oder eine Mischungsreaktion vorliegt, abgeben, in dem Sinne, daß bei rein chemischen Reaktionen eine 100—200%ige Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, bei physikalischen Diffusionsvorgängen nur eine solche von 10—30% erfahrungsgemäß erfolgt. Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, begegneten so großen experimentellen Schwierigkeiten, daß wir auf diesem Wege nicht genügend weit gekommen sind, um darüber schon heute berichten zu können. Wir verfolgen aber dieses Ziel weiter, das übrigens für die in unserer jetzigen Arbeit vorliegenden Fragen keine wesentliche Bedeutung hat.

Es war unsere Aufgabe, Raschigs Zahlen und vorzüglich deren Interpretation zu überprüfen, wonach angeblich ein Knickpunkt, der die Bildung von N_2O_3 erweisen sollte, auftrete. Wir entschlossen uns im Prinzip der Raschigschen Arbeitsweise zu folgen, die uns, wenigstens mit gewissen Fehlern behaftet, als gut anwendbar

in diesem Falle erscheint. Im einzelnen mußten wir allerdings unsere Apparatur und unser Verfahren nicht unerheblich anders als die von Raschig gestalten, um genaue Resultate zu erzielen.

Wir versuchten zunächst, eine manometrische Methode anzuwenden, und gingen von folgender Überlegung aus. Lassen wir Stickoxyd und überschüssigen Sauerstoff zusammentreten, und messen wir die durch das Fortschreiten der Reaktion erfolgende Kontraktion, so ergibt uns das Maß dieser pro Zeiteinheit einen Einblick in den Ablauf der Reaktion. Eine direkte Mischung der Komponenten verbot sich wegen der unkontrollierbaren Über-einanderlagerung von Diffusion resp. Konvektion über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit.

Man wird besser daher bei der von Raschig angewendeten Methode bleiben, die darin besteht, daß man die Gase eine bestimmte Zeit mit einander in Berührung läßt und sie nach Ablauf dieser in ein Absorptionsmittel einführt, wobei die nicht ganz richtige Annahme gemacht ist, daß die Absorption sofort beim Eintritte völlig erfolge, und daß die berechnete Reaktionszeit der wirklichen absolut entspreche. Indes ist dieser Fehler jedenfalls nicht groß und für die Entscheidung vorliegender Fragen zu vernachlässigen. Wir verwendeten für unsere Zwecke einen Apparat, der neben der tadellosen Funktionierung noch den Vorteil vor dem R a s c h i g'schen hatte, vollständig in einen Thermostaten unterbringbar zu sein, so daß die Versuche bei jeder beliebigen Temperatur ausführbar sind und auch die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten erlauben. Der aus Glas gefertigte Apparat, Fig. 2,

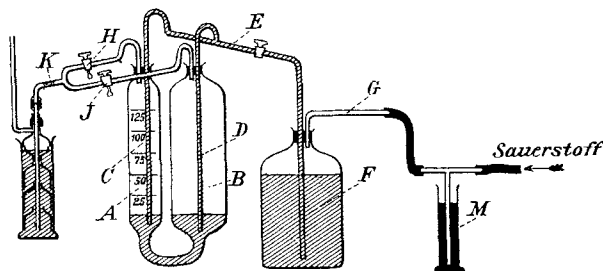


Fig. 2

bestand aus zwei durch ein weites Rohr miteinander kommunizierenden Gefäßen A und B, deren Volumina im Verhältnis 1 : 4 stehen, derart, daß Zylinder A 150 ccm, Zylinder B 600 ccm faßt. Durch die die Gefäße abschließenden, doppelt gebohrten Kautschukstopfen⁹⁾ reicht in jedes der Gefäße ein Rohr von 4 mm lichter Weite (C und D) bis zur Verengung hinab, welche Rohre von einem rechtwinklig gebogenen Rohre E abzweigen,

⁹⁾ Die Kautschukstopfen, welche wegen Starrheit des Glasröhrensystems nicht allzu fest in die Hälse der Zylinder eingepreßt werden konnten, schlossen anfänglich schlecht. Zuverlässige Resultate wurden erst erhalten, als die Berührungsstellen von Kautschuk und Glas mit Compoundlack überzogen wurden. Dieser haftet fest am Glase sowie an Kautschuk und gewährleistet gasdichten Verschuß. Leider erweicht er schon bei 35—40°, so daß Bestimmungen bei höheren Temperaturen hiermit nicht ausführbar sind.

das bis auf den Boden einer Literflasche F hinabgeht. Diese dient als Aufbewahrungsflasche für 800 cem 50grädiger Schwefelsäure, die durch Druck in die beiden kommunizierenden Gefäße hinübergetrieben werden kann.

Zu diesem Behufe war in den doppelt durchbohrten Stopfen der Druckflasche noch ein zweites rechtwinklig gebogenes Glasrohr G eingesetzt, das dicht unter dem Kautschukstopfen endigte. Von hier führte ein Kautschukschlauch zu einer 10 cm hoch mit Quecksilber gefüllten Mariotteschen Flasche M (die eine höhere Drucksteigerung und damit verbundene Zertrümmerung des Apparates verhinderte) und von da zu einer Sauerstoffbombe mit Reduzierventil, die als konstantes Druckreservoir diente. Durch genaue Einstellung mittels Quetschhähnen konnte Schwefelsäure mit beliebiger, aber konstanter Geschwindigkeit aus der Druckflasche in die beiden Gefäße überführt werden und verdrängte hier die entsprechende Gasfüllung. Man sieht, daß durch das weite kommunizierende Rohr AB, das immer mit Schwefelsäure gefüllt bleibt, unter allen Umständen ein ganz gleichmäßiges Steigen der Flüssigkeit gewährleistet wird. Damit wird auch der Zweck erreicht, die Gase an bestimmter Stelle gerade immer in jenem Verhältnisse zusammentreten zu lassen, das durch das Verhältnis der Volumina der beiden Glaszylinder gegeben ist. Durch die zweite Bohrung der diese Zylinder abschließenden Kautschukstopfen gehen zweimal rechtwinklig abgegebene Rohre, in die die Dreiweghähne H und J eingesetzt sind. Die Rohre vereinigen sich zu einem Rohre K, das nach $2\frac{1}{2}$ cm Weglänge abgelenkt ist. Im horizontalen Teile von K befinden sich zwischen zwei Platinsieben kleine Glasbrocken, welche eine Mischung der beiden Gase außerordentlich befördern. An das ebenfalls $2\frac{1}{2}$ cm lange Vertikalstück ist mittels der Ludwigschen Platinrohrdichtung angeschlossen der bei all diesen Versuchen mit 75 cem konz. Schwefelsäure gefüllte H u g e r s h o f f s c h e Glockenwäscher.

Die Arbeitsweise mit diesem Apparate gestaltete sich folgendermaßen: Die beiden Zylinder, von denen der eine A mit einer Teilung von 25 zu 25 cem bis 125 cem hinauf versehen war, wurden fast vollständig mit Schwefelsäure gefüllt und die Hähne H und J so gestellt, daß die Säure nicht zurückfließen konnte. Hahn J war mit einem Entwicklungsgefäß in Verbindung, in welchem in bekannter Weise reines Stickoxyd durch Schütteln einer 5%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure mit Quecksilber dargestellt werden konnte. Durch geeignete Stellung des Hahnes H wurde der Zylinder A mehrmals mit diesem Gase ausgespült, und nachdem sicher alle Luft entfernt war bis zur untersten Marke mit Stickoxyd gefüllt. In gleicher Weise wurde der Zylinder B mit 97%igem L i n d e s c h e m Bombensauerstoff gefüllt, derart, daß beide Gase völlig unter dem gleichen Druck standen. Der Absorptionsapparat wurde nun angefügt, ebenso die Verbindung von Flasche F mit der Sauerstoffbombe hergestellt. Durch Drehung der Hähne H und J wurde nun die Verbindung der Zylinder A und B mit dem Absorptionsapparate hergestellt und durch Einpressen von Schwefelsäure, derart, daß

die zwischen den einzelnen Teilstreichen in A liegenden Volumina in gleichen Zeiten durchgemessen wurden, der Gasinhalt beider Zylinder, von A 125 cem, von B 500 cem, in K zu inniger Mischung gebracht. Die Gase wandern nun gemeinsam bis zur Eintrittsstelle in den Glockenwäscher. Die unten angegebenen Zahlen lassen den Schluß zu, daß in der Tat eine homogene Mischung der Gase durch den heftigen Anprall an die Siebe und an die Glasbrocken erreicht wurde.

Die Messung der 125 cem NO, die bei der (stets von uns angewendeten) Temperatur von 20° und dem wenig um 720 mm schwankenden Barometerstande bei der Reduktion auf 0° und 750 mm Druck etwa 110 cem ausmachen würden, konnte an sich in A nicht ganz genau vorgenommen werden. Außerdem verblieb ja am Ende des Versuchs der Raum vom Hahn H bis K mit reinem NO, derjenige von K bis zum unteren Ende des Eintauchrohrs mit dem Gemisch der Gase erfüllt, so daß in Wirklichkeit nur etwa 100 cem NO (reduziert) oder noch etwas weniger zur Reaktion kamen. Das aus dem Glockenwäscher austretende Gas war geruchlos und färbte sich an der Luft nicht; es konnte also jedenfalls nur sehr wenig NO unabsorbiert fortgegangen sein.

Ist der Versuch beendet, so werden die Hähne H und J geschlossen, die Platinrohrdichtung wird gelöst, der Inhalt des Glockenwäschers behufs homogener Verteilung gut durchgeschüttelt und, wie in Abschnitt I angegeben, analysiert und ausgewertet.

Ermittlung der Versuchsdaten:

Wir haben unsere Resultate in der Weise umgerechnet, daß wir den Betrag des in Peroxyd umgewandelten Anteils von Stickoxyd und den nicht umgewandelten bestimmten. Die Rechnung mag an einem Beispiele erläutert werden:

Reaktionszeit 1620 Sekunden.

Die Analyse des Säuregemisches ergibt:

a) 75 cem des Säuregemisches liefern im Nitrometer 100.95 cem NO (auf 0° und 760 mm red.).

b) 75 cem des Säuregemisches verbrauchen 95.40 cem $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 , entsprechend 53.39 cem NO, berechnet aus der gebildeten Nitrosylschwefelsäure nach der Relation: 1 cem $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 = 0.5597 cem NO. Im vorliegenden Falle entspricht also das in SO_5NH umgewandelte NO:

$$\frac{53.39 \times 100}{100.95} = 52.89\%$$

des Gesamtstickoxyds.

Nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_4 = \text{SO}_5\text{NH} + \text{HNO}_3$ wird die Hälfte des Stickstoffs des Stickstoffperoxyds in (Permanganat verbrauchende) Nitrosylschwefelsäure umgewandelt, die andere Hälfte geht in (gegen Permanganat inerte) Salpetersäure über. Wäre alles NO in N_2O_4 übergegangen, so müßte man demnach von 100 Teilen des im Nitrometer gefundenen NO 50 Teile durch Permanganat als SO_5NH in der Absorptionssäure wiederfinden. Findet man mehr als 50% des NO als SO_5NH wieder, so rührt dies von dem noch nicht umgewandelten Stickoxyd her, das auf die Salpetersäure reduzierend wirkte, und somit eine gewisse Menge SO_5NH über 50% hinaus bildete. Der Überschuß über 50% zeigt demnach das nicht vorher in Per-

oxyd umgewandelte Stickoxyd in Prozenten. Im vorliegenden Falle war also $52,89 - 50 = 2,89\%$ NO unverändert und $97,11\%$ in N_2O_4 umgewandelt worden.

Die Reaktionsdauer t , d. i. die Zeit, die das Gasgemisch von der Zusammentrittsstelle bis zum Eintreten in die Absorptionsflüssigkeit braucht, ist direkt proportional dem Volumen V des Rohres K bis zur Eintauchstelle in konz. Schwefelsäure und der Dauer des Durchleitens T und umgekehrt proportional der Menge des durchgeleiteten Gases v , also

$$t = \frac{V \cdot T}{v}$$

in unserem Falle war $V = 5,5$ ccm; $v = 625$ ccm, also

$$t = \frac{5.5}{625} T = 0,0088 T,$$

im obigen Beispiele $t = 0,0088 \times 1620 = 14,20$ Sekunden.

Fehlerquellen. Wie bereits Raschig anführt, ist eine der Fehlerquellen die Kontraktion der Gase durch die Vereinigung, die eine geringere Geschwindigkeit als die berechnete bedingt, anderseits eine geringe Erwärmung, welche diesen Fehler zu kompensieren trachtet. Da indes mit einer großen Menge verdünnenden Gases gearbeitet wird, sind diese Fehler jedenfalls keine bedeutenden. Auf eine dritte Fehlerquelle, die ebenfalls die Berechnung der Reaktionszeit tangiert, wurde bereits hingewiesen. Es wird nämlich mit der Annahme gearbeitet, daß das beim Eintritte noch nicht oxydierte NO nicht noch in der Säure mit O weiter reagiert oder auch ganz unabsorbiert entweicht. Auch dieser Fehler kann wegen seiner geringen Bedeutung vernachlässigt werden.

Alle diese Fehler würden die Kurven nur wenig ändern, aber ihren allgemeinen Gang gar nicht beeinflussen.

Für die Ermittlung der Reaktionsordnung ist es indes von Wichtigkeit, zu konstatieren, daß der Prozeß nicht völlig isotherm verläuft. (Die Van't Hoff'sche Ableitung der Reaktionsordnung ist bekanntlich nur für isotherme Prozesse streng gültig und anwendbar).

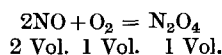
Besonders bei der Versuchsreihe mit Sauerstoff und kurzer Reaktionsdauer zeigt es sich, daß die durch die Reaktion erzeugte und nicht rasch genug aus dem Apparat durch Ausstrahlung abgeleitete Wärme anfänglich ein Steigen der Konstanten veranlaßt. Wir verzichten aus diesem Grunde auf die Berechnung der mit Sauerstoff durchgeführten Versuchsreihe. Bei den Versuchen mit Luft erfolgt in der Zeiteinheit eine geringere Wärmeentwicklung, es wird hierdurch eine genügend rasche Ableitung der Wärme ermöglicht, so daß die hier bei erhaltenen Resultate als einer isotherm verlaufenden Reaktion entsprechend angesehen werden können. Es muß ferner darauf hingewiesen werden, daß die Zeitberechnung erst von der Beendigung der Mischung der Gase an zu erfolgen hätte. Es ist aber trotz Anwendung der Mischvorrichtung nicht zu erzielen, daß die Mischung momentan verläuft, und daß nicht schon während des Mischungsvorganges die Gase teilweise reagieren. Auch diesen Fehler, auf den hier ver-

wiesen werden muß, erachten wir als nicht so bedeutend, als daß er die Resultate wesentlich beeinflussen könnte.

Ermittlung der Reaktionsgleichung.

Wie bereits oben erwähnt, haben wir bei der Oxydation des Stickoxyds gemäß $2NO + O_2 = N_2O_4$ eine trimolekulare Reaktion zu erwarten. Die bereits beschriebene Versuchsordnung war so beschaffen, daß die Reaktion sich nicht bei konstantem Volumen, sondern bei konstantem Drucke vollzog. Daher ist eine Berechnung nach der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig sei von der Konzentration der beteiligten Stoffe, nicht anzuwenden, da in diesem Falle nicht nur eine Konzentrationsänderung durch den Ablauf der Reaktion, sondern auch durch die mit ihr verbundene Volumenabnahme erfolgt. Für den Fall der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reaktion, die bei konstantem Drucke abläuft, hat bereits Wegscheider (Z. physikal. Chem. **35**, 577 [1900]) in einer bedeutenden Arbeit die Grundlagen geschaffen, und die unter konstantem Drucke ausgeführten Versuche von Bodenstein (ebenda **29**, 665 [1899]) über die allmähliche Vereinigung von Knallgas neu berechnet.

Läuft die Reaktion



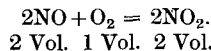
ab, so ist nach Wegscheider (l. c.), da zwei Molekularvolumina verschwinden, die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$\frac{d\mu}{dt} = k \frac{(M_1 - 2\mu)^2 (M_2 - \mu)}{(V_0 - 2 \frac{RT}{p} \mu)^2} \dots \dots A)$$

wobei M_1 die Anfangsmenge des Stickoxyds, M_2 die Anfangsmenge des Sauerstoffs (in Grammolen) und:

$$V_0 = \frac{RT}{p} (M_1 + M_2)$$

bedeutet. Nun ist aber zu berücksichtigen, daß bei den durchgeführten Versuchen eine sehr starke Verdünnung des entstandenen N_2O_4 erfolgt, so daß dasselbe mehr oder weniger in $2NO_2$ dissoziiert ist. Es ist anzunehmen, daß beim Beginn der Reaktion, wo noch sehr wenig Stickstoffperoxyd gebildet ist, dieses infolge seines außerordentlich geringen Partialdruckes bei der enormen Verdünnung als praktisch vollständig dissoziiert vorhanden ist, und daß demnach der Reaktionsvorgang zu schreiben ist:



Hier verschwindet nun 1 Molekularvolumen, und demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Drucke gegeben durch:

$$\frac{d\mu}{dt} = k \frac{(M_1 - 2\mu)^2 (M_2 - \mu)}{(V_0 - \frac{RT}{p} \mu)^2} \dots \dots B)$$

wobei die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie oben ist. Erfolgt unter den gewählten Versuchsbedingungen, 125 ccm NO und 500 ccm Luft resp. O_2 , eine vollständige Umwandlung des Stickoxyds in Stickstofftetroxyd, so ist dieses bei 20°

und der erfolgenden Verdünnung ungefähr zur Hälfte in Stickstoffdioxid dissoziiert (berechnet auf Grund der in Van't Hoff's Vorlesungen I, 107, angegebenen Tabelle über die Dissoziation des Stickstofftetroxyds), und daher ist: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 0,5 \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5 (2\text{NO}_2)$. Demnach verschwinden $1\frac{1}{2}$ Molekularvolumina, und die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$\frac{d\mu}{dt} = k \frac{(M_1 - 2\mu)^2 (M_2 - \mu)}{(V_0 - 1,5 \frac{R}{p} \mu)^2} \dots\dots\dots \text{C)}$$

Die Versuchsbedingungen beim Versuch II (nur dieser wird, da die Störungen infolge des nicht isothermen Verlaufes der Reaktion hier zu vernachlässigen sind, hier berechnet) waren so gewählt, daß das Volumen des in Luft enthaltenen Sauerstoffs gleich dem des angewandten Stickoxyds war. Demnach war $M_1 = M_2$ und

$$V_0 = \frac{2 R T}{p} M_1.$$

Führt man gleichzeitig die umgesetzte Menge in Bruchteilen der Anfangsmenge

$$\left(x = \frac{\mu}{M_2}\right),$$

ein, so ergibt sich aus B):

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{M_1 (1 - 2x)^2 (1 - x)}{R^2 T^2 (2 - x)^2} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - x)^2} \dots\dots \text{D)}$$

wobei alle konstanten Größen in die Konstante K einbegriffen erscheinen. Gleichung C) geht in gleicher Weise vereinfacht über in

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - 1,5 x)^2} \dots\dots\dots \text{E)}$$

wobei x den Bruchteil des angewandten Sauerstoffs, welcher zur Zeit t verbraucht ist, repräsentiert.

Gleichung D) und E) erscheinen als die Grenzgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit der trimolekularen Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ resp. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 0,5 \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5 (2\text{NO}_2)$, wobei bei geringem Umsatze besserer Anschluß an D), bei größerem an E) zu erwarten ist.

Gleichung A), die die Dissoziation des Peroxyds völlig vernachlässigt, ist unter den gewählten Verhältnissen vollständig auszuschalten. Aus D) ergibt sich durch Integration

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{9}{4} \cdot \frac{2x}{1 - 2x} + \frac{3}{4} \lg(1 - 2x) - \lg(1 - x) \right\} \text{ I.}$$

aus E):

$$K = \frac{1}{t} \left\{ 1,5625 \frac{2x}{1 - 2x} - 0,3125 \lg(1 - 2x) - 0,25 \lg(1 - x) \right\} \dots\dots\dots \text{II.}$$

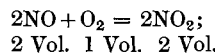
Es ist bereits oben betont worden, daß I und II aus Differentialgleichungen abgeleitet sind, deren Annahme die Grenzzustände der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ resp. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 0,5 \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5 (2\text{NO}_2)$ zugrunde liegen, d. h. entweder vollständige Dissoziation am Beginn, oder hälftige Dissoziation des Stickstoffperoxyds am Ende der Reaktion.

Da die Dissoziation eine Funktion von x ist (x die Menge des verbrauchten Sauerstoffs, wobei 2x die Menge des in Peroxyd umgesetzten Stick-

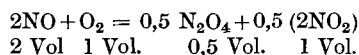
oxyds bedeutet), so könnte auch geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - f(x) \cdot x)^2},$$

Ist x = 0 dann wird f(x) = 1; das ist also die Anzahl der verschwundenen Molekularvolumina, da am Beginne der Reaktion, wo der Partialdruck des entstandenen Peroxyds sehr klein und darum eine vollständige Dissoziation anzunehmen ist, der Vorgang eintritt:



für x = 0,5 ist f(x) = 1,5 (wenn die Hälfte des Sauerstoffs, resp. die ganze Menge des Stickoxyds umgesetzt und daher nach oben Dissoziation nach



zur Hälfte eingetreten ist. Hierdurch wird das Verschwinden von $1\frac{1}{2}$ Molekularvolumina bedingt.)

Daher ist in erster Annäherung f(x) = x + 1, und es ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - x - x^2)^2} \dots\dots\dots \text{F)}$$

und integriert:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ -\frac{1}{8} x^2 - x + 1,5625 \frac{2x}{1 - 2x} - 0,9375 \lg(1 - 2x) \right\} \dots\dots \text{III.}$$

Im folgenden seien die Ergebnisse der Untersuchung, die bei 20° durchgeführt wurde, angeführt, wobei im Interesse einer abgekürzten Darstellung die Resultate tabellarisch zusammengestellt sind (a. f. S.). Sämtliche Versuche der Serie A wurden mit 125 ccm NO und 500 ccm O₂, also dem achtfachen Sauerstoffüberschusse, durchgeführt; die der Tabelle B mit 125 ccm Stickoxyd und 500 ccm Luft (enthaltend 125 ccm Sauerstoff, also gerade doppeltem Luftüberschusse).

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse:

Die erste bei Serie A durchgeführte Bestimmung ergibt für den Wert in Spalte E 104%. Es war also die Umwandlung des NO in NO₂ noch nicht bis zur Hälfte erfolgt und Stickoxyd noch über den Betrag des molekularen Gemisches NO₂ + NO hinaus vorhanden, was auch durch die rötliche Farbe der Absorptionssäure angezeigt wurde. Eine analytische Verfolgung des Vorganges, wenn er nicht bis zur Umsetzung von 50% des NO fortgeschritten ist, ist unmöglich, weil dann stets NO unabSORbiert entweicht.

Die aus den Spalten F der beiden Tabellen resultierenden Gehalte an N₂O₄, die gleichzeitig den Betrag der umgewandelten Menge Stickoxyd angeben, sind in der Kurventafel Fig. 3 (a. f. S.) eingezeichnet. Man sieht hier zwei vollkommen stetig verlaufende Kurven, die bei 50% Umsetzung, wo nach Raschig ein Knick auftreten müßte, einen solchen absolut nicht ergeben. Die hier angewandte Berechnungsweise ist die einzig brauchbare, da sie, wie die chemische Kinetik es verlangt, die umgewandelte Menge der Reaktionskomponenten, hier des Stickoxyds, und damit auch die des in Reaktion

Serie A. (8facher Sauerstoffüberschuß.)

Versuchsdauer in Sekunden	Reaktionszeit in Sekunden	Gesamt- Stickoxyd im Nitrometer ccm	Aus Permanganatverbrauch berechnetes Stickoxyd		Zusammensetzung des Gas- gemisches beim Eintritt in konz Schwefelsäure, in Prozenten	
			in ccm	inProzenten des Gesamt-NO	N ₂ O ₄ F	NO G
A	B	C	D	E		
25	0,22	93,22	97,05	104,1		
37	0,325	98,16	94,95	96,73	53,27	46,73
60	0,53	93,43	82,16	87,94	62,06	37,94
100	0,88	96,36	76,10	78,97	71,03	28,97
128	1,13	97,20	70,33	72,36	77,64	22,36
178	1,57	96,00	66,21	68,97	81,03	18,97
255	2,24	95,78	60,58	63,25	86,75	13,25
600	5,28	98,03	55,43	56,55	93,45	6,55
1620	14,26	100,95	53,39	52,89	97,11	2,89

Serie B. (Doppelter Sauerstoffüberschuß, mit Luft.)

Versuchs- dauer in Sekunden	Reaktions- zeit in Sekunden	Gesamt- Stickoxyd im Nitro- meter ccm	Aus Permanganat- verbrauch berechnetes Stickoxyd		Zusammensetzung des Gasgemisches beim Eintritt in konz. Schwefelsäure in Prozenten		Reaktionskonstante K berechnet nach Gleichungen		
			in ccm	in Pro- zenten des Gesamt- NO	N ₂ O ₄ F	NO G	I. H	II. J	III. L
A	B	C	D	E					
200	1,76	97,80	95,36	97,51	52,49	47,51	1,26	1,15	1,225
300	2,64	96,58	85,63	88,67	61,33	38,67	1,22	1,09	1,12
450	3,96	93,07	75,34	80,95	69,05	30,95	1,17	1,00	1,06
900	7,92	91,09	63,25	69,44	80,56	19,44	1,21	1,03	0,965
1560	13,78	100,65	65,14	64,72	85,28	14,72	0,886	0,708	0,755
3400	29,92	93,19	54,27	58,23	91,77	8,23	0,794		

getretenen Sauerstoffs (die Hälfte des Stickoxyds) direkt angibt.

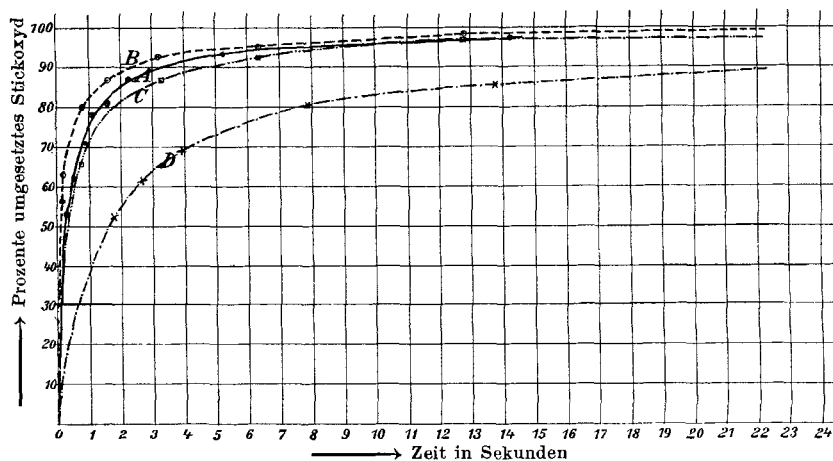
Die Berechnungsweise Raschigs, ob zwar formell natürlich richtig, eignet sich aber zur Diskussion der Versuchsergebnisse

nicht. Wir haben daher seine bei den Versuchen mit reinem Sauerstoff erhaltenen Versuchsergebnisse in gleicher Weise, wie oben angeführt, berechnet und die daraus resultierenden Kurven konstruiert.

Man sieht, daß sie im Bereich der größten Abweichung um je 5% von der unseren abweichen, in der Art, daß die bei Anwendung von verdünnter Natronlauge als Absorptionsmittel erhaltenen Zahlen für gebildetes Peroxyd höher,

bei Anwendung von konz. Schwefelsäure um den gleichen Betrag niedriger liegen, als die von uns erhaltenen. Die Erklärung hierfür mag darin zu suchen sein,

daß die Bestimmungen durch Natronlauge fehlerhafterweise einen zu hohen Peroxydgehalt anzeigen sowie darin, daß bei den Versuchen mit konz Schwefelsäure unsere Mischvorrichtung (Platinsieb



A ⊙ Oxydation des Stickoxyd mit Sauerstoff, Absorpt. mittel konz. H₂SO₄ (Lunge u. Ber
B ⊠ " " " " " " " " " " (Raschig)
C ⊡ " " " " " " " " " " 1/10-n. NaOH "
D × " " " " " " " " " " Luft " konz. H₂SO₄ (Lunge u. Ber

Fig. 3

und Glasbrocken) gegenüber Raschigs Anordnung eine gleichmäßigere Mischung und daher einen der Reaktionszeit entsprechenden vollständigeren

Umsatz ermöglichte. Gleich den aus unseren Resultaten sich ergebenden zeigen auch die aus Raschigs analytischen Daten abgeleiteten Kurven bei einer Umsetzung von 50% absolut keinen Knick, der auch bei Raschigs Berechnungsweise nach unserer Meinung keineswegs vorhanden ist, wie wir sofort zeigen werden.

Gleichzeitig ersehen wir aber aus dem Vergleich der beiden Raschigschen Kurven, daß in dem uns besonders interessierenden Anfangsteil der Kurve Differenzen zwischen Schwefelsäure und Natronlaugebestimmung von 10—15% vorkommen, z. B. bei 0,5 Sekunden, wo die Analyse mit konz. Schwefelsäure 58,0% N_2O_4 und mit Lauge 74,0% N_2O_4 anzeigen. Wir sehen hieraus, welch großen Fehler die mit Natronlauge durchgeführten Bestimmungen wegen der Oxydation des Nitrits im statu nascendi mit sich bringen, und aus diesem Grunde haben wir darauf verzichtet, die mit Luft und einem Gasgemisch von 90% N_2 und 10% O_2 unter Anwendung von Natronlauge als Absorptionsmittel erhaltenen Ergebnisse Raschigs in gleicher Weise auszuwerten, da diese Bestimmungen jedenfalls bei den kurzen Versuchszeiten, und diese interessieren hier in erster Linie, mit großen Fehlern behaftet sind. Man betrachte nur zum Beispiel die Versuchsserie mit 90% Stickstoff und 10% Sauerstoff. In erster Linie laden hier die abnorm niedrigen Absorptionzahlen, 41% und 43% zur Kritik ein. Selion nach 0,2 Sekunden ergibt sich nach Raschigs Berechnung N/O zu 1,05, d. h. 54,76% N_2O_4 und 45,24% NO. Bei den folgenden Versuchen fällt trotz des Wachsens der Reaktionszeit das Verhältnis von N/O bis 1,02, um erst nach 2,5 Sekunden langsam, aber entschieden ein Anwachsen der Verhältniszahl N/O zu ergeben. Würde man mit Berücksichtigung dieser Tatsache die Kurve zeichnen und bedenken, daß auch hier in dem wichtigsten Intervall Fehler bis zu 10% anzunehmen sind, dann bekäme die Kurve schon eine ganz andere Gestalt, als Raschig sie angibt. Darum halten wir an der Anschauung fest, daß der so außerordentlich scharf markierte Knick bei den Luftversuchen Raschigs nicht existiert, und werden in dieser Anschauung dadurch bestärkt, daß eben die Versuche an sich fehlerhaft sind, um so mehr als unsere eigenen Versuche mit einem Gemische von NO und Luft wiederum keinen Anhaltspunkt für einen Knickpunkt in der Kurve geben. Denn auch die aus unseren Luftversuchen abzuleitende Kurve verläuft, wie aus dem Kurvenbild ersichtlich, völlig stetig, und man müßte den Tatsachen Gewalt antun, wollte man hier einen Knick in die Kurve einzeichnen. Man sieht also, daß die Schaulinien sowohl der Raschigschen als diejenigen unserer Untersuchungen keinen Anhaltspunkt für die Annahme Raschigs geben, daß der Oxydationsvorgang in zwei Phasen verlaufe, und daß wir schon aus diesem Grunde diese Annahme verwerfen müssen. Wir halten fest an der ursprünglichen Anschauung Lunge's, daß die Reaktion direkt nach der Gleichung $2NO + O_2 = N_2O_4$ vor sich gehe, allerdings mit der Erweiterung, daß hier kein augenblicklicher, sondern ein zeitlich meßbar verlaufender chemischer Reaktionsvorgang vorliegt, während Lunge früher für die Verzögerung des Abschlusses der Reaktion die all-

mähliche Mischung der Gasbestandteile als Hauptmoment ansah, ein Moment, welches wir dieses Mal durch unsere oben beschriebene Versuchsanordnung so vollständig als möglich auszuschalten suchten.

Wir haben ferner zur Lösung der gleichen Frage die Ordnung der Reaktion durch Ermittlung der Reaktionskonstante nzu bestimmen gesucht. Wir haben bereits oben ausgeführt, daß bei rein chemischer Reaktion bei starkem Sauerstoffüberschuß Anschluß an eine bimolekulare, bei geringerem Sauerstoffüberschuß eine trimolekulare Reaktion zu erwarten ist.

Es ergibt sich in der Tat, daß die beim zweiten Versuche, also mit Luft, ermittelten Konstanten der bei konstantem Druck ablaufenden Reaktion in ihren ersten Werten recht befriedigenden Anschluß an den betrachteten Verlauf als trimolekulare Reaktion geben. In der Tat zeigt sich, daß die aus III. errechnete Konstante K für die ersten vier Werte immerhin befriedigende Übereinstimmung zeigt und in der Mitte liegt zwischen den nach I. und II. errechneten Konstanten. Wie vorauszusehen war, zeigt sich bei geringerem Umsatze, wo also eine starke Dissoziation des Peroxyds anzunehmen ist, besserer Anschluß an die aus I. errechneten Konstanten; bei größerem Umsatze, wo die Dissoziation sich der häftigen Spaltung nähert, besserer Anschluß an II. Den verschiedenen Fehlern, die sich zum Teil superponieren, zum Teil kompensieren, ist es zuzuschreiben, daß die aus Gleichung I. errechenbaren Konstanten K wesentlich übereinstimmendere Werte geben, als die beiden anderen Gleichungen. Das errechnete K aus III. gibt indes, bei Berücksichtigung des sich beim Fortgang der Reaktion ergebenden stetigen Rückganges der Dissoziation des Stickstofftetroxyds, immerhin noch genügend gute Konstanz für K, so daß die Annahme, daß der Reaktionsablauf sich im betrachteten Sinne vollziehe, als richtig angesprochen werden kann. Die sich für stärkeren Umsatz und längere Reaktionsdauer ergebenden Konstanten weisen gegenüber den anfänglichen Werten von K stark fallende Tendenz auf. Wenn man bedenkt, daß hier der fast parallel zur Abzissenachse asymptotisch verlaufende Kurventeil einsetzt, so wird man leicht ersehen, daß geringe Abweichungen in der Ermittlung der umgesetzten Menge Stickoxyd das Resultat außerordentlich stark tangieren. Erwägt man ferner noch, daß infolge der geringeren Gasgeschwindigkeit bei den Versuchen mit längerer Reaktionszeit beim Zusammenleiten nicht vollkommene Mischung eintritt, und das, wie bereits oben betont wurde, der Beginn der Zeitrechnung eigentlich erst vom Zeitpunkte vollständiger Mischung an zu setzen ist, so wird, da bei der angewandten Rechnungsweise (Berechnung von t vom Zeitpunkte des Zusammentritts der Gase bis zu deren Absorption) t zu groß erscheint, K infolge dessen zu kleine Werte annehmen.

Man sieht also, daß bei richtiger Interpretation die unter Anwendung des richtigen Absorptionsmittels, nämlich der konz. Schwefelsäure, erhaltenen Resultate keinen Anhaltspunkt für Raschigs Auffassung einer stufenweisen Oxydation des Stickoxyds über Stickstofftrioxyd zum

Peroxyd geben. Aber auch bei Berücksichtigung aller Erfahrungen bei Autoxydationserscheinungen ist Raschigs Annahme nicht statthaft. Eine Fülle von Beobachtungen hat ausnahmslos ergeben, daß bei Verbrennungsvorgängen immer Sauerstoff molekular als O_2 angelagert wird. Nun ist eine Formulierung nach $2NO + O_2 = N_2O_4$ jedenfalls einfacher als eine Formulierung nach $4NO + O_2 = 2N_2O_3$, da im ersten Falle nur drei, im zweiten aber fünf Moleküle miteinander reagieren, und wir nach der Anschauung Van't Hoff's jedenfalls die Reaktionen, bei denen eine kleinere Molekülanzahl beteiligt ist, als die wahrscheinlicheren gelten lassen müssen. Damit übereinstimmend ist die in Habers „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ (S. 238) für den Wassergasprozeß nach Dellwik-Fleischer gegebene Erklärung, wonach hier die primäre Reaktion $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ ist und erst sekundär die Gleichgewichtseinstellung nach $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ erfolgt. In vorliegendem Falle haben wir $2NO + O_2 = N_2O_4$, also primär ebenfalls die Bildung der höheren Oxydationsstufe, nicht diejenige von N_2O_3 , das erstens jenes außer-

gewöhnliche Zusammenwirken von 5 Molekülen erfordern würde, und das zweitens so labilen Charakters ist, daß es bei gewöhnlichen Temperaturen nur spurenweise, bei 50° gar nicht mehr vorhanden ist (s. unten). Intermediär tritt natürlich der Zustand auf, daß teils infolge der noch nicht vollendeten Zeitreaktion, teils der ungenügenden Diffusion, noch unverändertes NO neben dem Peroxyd vorhanden ist.

Es sei hier nochmals bemerkt, daß, abgesehen von allen diesen Berechnungen nicht nur die von uns angestellten Versuche, sondern sogar diejenigen von Raschig selbst, wenn sie in richtiger Weise graphisch aufgetragen werden, den strikten Beweis dafür liefern, daß die Reaktion $2NO + O_2 = N_2O_4$ stetig verläuft ohne eine Geschwindigkeitsveränderung nach Erreichung der angeblichen Mittelstufe von N_2O_3 zu zeigen, und daß die Kurven unter allen Umständen eine Gestalt aufweisen, wie man sie bei der direkten Oxydation von NO zu N_2O_4 (oder NO_2) erwarten muß.

(Schluß folgt.)

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Eine chemische Reichsanstalt? C. A. von Martius spricht sich entschieden gegen die von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Schaffung einer chemischen Reichsanstalt¹⁾ aus. Er erörtert die einzelnen Punkte der Denkschrift und führt dabei u. a. folgendes aus: Eine chemisch-physikalisch-technische Reichsanstalt dürfte den heutigen Anforderungen am besten entsprechen, und so ist auch schon der physikalisch-technischen Reichsanstalt eine chemische Abteilung als notwendige Ergänzung angegliedert worden. Der Zweck, den die Denkschrift verfolgt, könnte in der Hauptsache schon durch eine Erweiterung der bestehenden physikalisch-technischen Anstalt erreicht werden. Das Arbeitsprogramm, welches die Denkschrift für die Beamten der geplanten Anstalt vorsieht, dürfte die Kräfte eines kleinen, aus etwa 12 bis 24 Männern bestehenden Kollegiums weit übersteigen. Als ganz undurchführbar bezeichnet Verf. das Verlangen, daß die Beamten einer chemischen Reichsanstalt eine oberste Instanz bei Ausführung von Entscheidungsanalysen für technische, kommerzielle, hygienische Zwecke usw. darstellen sollen. Was die technischen Aufgaben der Anstalt anbelangt, so weist Verf. darauf hin, daß in Deutschland schon heute zahlreiche öffentliche und private Institutionen bestehen, die sich mit der Bearbeitung solcher Fragen beschäftigen; ein Bedürfnis für eine neue Anstalt liege also auch nach dieser Richtung nicht vor. Für ganz verfehlt hält Verf. den Gedanken, die chemische Reichsanstalt zu einer Kontrollstation für chemische Präparate zu machen. Er warnt vor einer Zentralisation, denn auf keinem Gebiete dürfte eine solche weniger am Platze sein,

als auf dem der Bearbeitung wissenschaftlich-technischer Fragen. Da nach seiner Ansicht die Schaffung einer chemisch-technischen Reichsanstalt weder einem dringenden Bedürfnisse entspricht, noch bei der gegenwärtigen Finanzlage des Reichs in absehbarer Zeit Aussichten auf Beschaffung der erforderlichen Mittel vorhanden sind, so schlägt Verf. vor, im Reichsamt des Inneren eine gewerblich-technische Behörde einzurichten, die alle wichtigeren wissenschaftlichen und technischen Fragen, die von der Reichsverwaltung, den Staatsbehörden, den Gemeinden und industriellen Vereinen angeregt werden, zu prüfen, zu begutachten und gegebenenfalls zu bearbeiten hätte. Wenn eine solche Reichsbehörde erst mal längere Zeit in Tätigkeit gewesen ist, dann könne man an die Frage herantreten, ob sich die Einrichtung einer besonderen chemischen Reichsanstalt empfiehlt. (Chem. Industr. 29, 135 bis 139. 15./3. 1906.) Wth.

Über die Arbeiterausschüsse in Preußen entnehmen wir den Berichten der Königl. preußischen Regierungs- und Gewerbeberäte folgende Ausführungen. Die Einrichtung der Arbeiterausschüsse hat im Jahre 1905 nur eine geringe Verbreitung gefunden. Die Arbeitgeber bringen den Ausschüssen vielfach wenig Sympathie entgegen und sehen in ihnen nur ein im Dienste der Organisationen stehendes Agitationsinstitut; sie befürchten vielfach, sich hierdurch einen Machtfaktor in der Fabrik zu schaffen, der nicht zur Aufrechterhaltung der Ordnung beiträgt und der Pflege und Förderung der gemeinsamen Interessen dient, sondern leicht zum Stützpunkt für die auf Erregung und Erhaltung des Unfriedens gerichteten Bestrebungen werden könnte. Demgegenüber sind andere Besitzer und Direktoren der Meinung, daß infolge des stets wachsenden Bestandes der Arbeiterschaft ein patriarchalisches Verhältnis zwischen Arbeitgebern und Arbeitern

¹⁾ Vgl. diese Z. 19, 272, 409 (1906).