

kanäle nicht, um an ihrer Mündung die Apparate aufzustellen. Man sah Berthelot auf dem Plateau von Avron, um das Feuer der Artillerie zu beobachten, auf den Türmen von Paris, um die heliographischen Signale zu erspähen, in den Steinbrüchen von Clamart, um Minen zur Verteidigung seiner Vaterstadt zu legen. Und wie im Kriege, so war er auch im Frieden stets bereit, dem Vaterlande seine Kräfte zu widmen. Seit dem Jahre 1882 war er „Sénateur inamovible“, seit 1876 Generalinspekteur des höheren Unterrichtswesens, in den Jahren 1886—1887 Minister des öffentlichen Unterrichts, 1895—1896 Minister der auswärtigen Angelegenheiten.

Berthelots Leben besteht in einer fast ununterbrochenen Reihe von Ehrungen, die man wohl verdient seiner unermüdlichen Arbeit im Dienste der Wissenschaft und des allgemeinen Wohles darbrachte. So wurde er 1869 zum Mitgliede der bayerischen, 1899 zum Mitgliede der preußischen Akademie der Wissenschaften, 1894 zum Ehrenmitgliede der Deutschen chemischen Gesellschaft ernannt. Die Royal Society verlieh ihm die Davy-Medaille. Nahezu beispiellos ist die großartige Huldigung, die ihm die gesamte offizielle und gebildete Welt Frankreichs unter lebhafter Beteiligung des Auslandes im Jahre 1901 zur Feier seiner fünfzigjährigen wissenschaftlichen Laufbahn im großen Amphitheater der Sorbonne darbot. Fast sämtliche gelehrten Akademien und Körperschaften der Welt, die ihn mit Stolz zu ihren Mitgliedern zählten, überbrachten dem Jubilar ihre Glückwünsche. Zu seinen Ehren hatten seine Bewunderer, Schüler und Freunde eine Plaque (vgl. Bild) gestiftet, die, aus Chappleins Meisterhand hervorgegangen, ihm vom Präsidenten der Republik überreicht wurde. Die Inschrift auf der Rückseite, die die Synthese des Acetylens darstellt, lautet:

„POUR LA PATRIE ET LA VÉRITÉ.“

Wer die ungeheure Summe von Arbeit und Ämtern betrachtete, denen Berthelot gewachsen sein mußte, dem konnte es leicht begegnen, daß er hinter jener Wolke von sozialem und wissenschaftlichem Ruhme den Menschen Berthelot nicht zu sehen wagte. Und doch wie deutlich offenbart sich als sein innerstes Wesen ein einfacher, herzensguter und seelenvoller Mensch, wenn man nur die Augen richtig dafür öffnet, sogar, wenn man ihm nur, wie der Schreiber dieser Zeilen, als einfacher Anfänger und Gast seines Laboratoriums gegenübertrat, besonders aber, wenn man z. B. einen Blick wirft in die Briefe, die er mit seinem Jugendfreunde Renan gewechselt hat. Man muß dort die ernsten Klagen aus dunklen Tagen gelesen haben oder die schelmischen Berichte über Renans Bébé, während die Eltern desselben in Syrien weilten, um zu erkennen, daß auch in seiner Brust ein warmes Menschenherz pulsierte mit all seiner Fähigkeit zu Leid und Freud, das, unbezwungen durch sechzigjährige treue Arbeit im Dienste der Menschheit, erst dann zu schlagen aufhörte, als die

edle Gefährtin seines Lebens, die Mutter seiner Kinder, in die Ewigkeit einging.

Im Pantheon zu Paris wurde er neben Victor Hugo und Sadi Carnot von seinem dankbaren Vaterlande begraben.

Heidelberg 24.3. 1907.

## Der Bleikammerprozeß und die Oxyde des Stickstoffs.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.<sup>1)</sup>

(Eingeg. d. 30.1. 1907.)

Meine letzte Mitteilung<sup>2)</sup> über die chemische Reaktion in der Bleikammer hat Lunge und Berlin Anlaß zu einer ausführlichen Gegenarbeit<sup>2)</sup> gegeben, nach welcher von dem, was ich gefunden habe, eigentlich gar nichts übrig bleibt — mit Ausnahme der Hauptsache allerdings: die Nitrosulfosäure oder, wie Lunge und Berlin sie nennen, die Sulfonitronsäure erkennen sie mit mir als Zwischenprodukt des Bleikammerprozesses an. Damit geben sie zu, was von Lunge so lange hartnäckig abgelehnt wurde, daß Säuren aus der Gruppe der Schwefelstickstoffsäuren im Kammerprozeß die Hauptrolle spielen; und wenn sie auch heute noch daran festhalten, daß die Nitrosulfosäure, ihrer Ansicht nach „der Angelpunkt des ganzen Prozesses“, als Nitrosylschwefelsäure,  $\text{ONOSO}_3\text{H}$ , aufzufassen ist, also Schwefel nicht an Stickstoff gebunden enthält und demnach keine Schwefelstickstoffsäure ist, so werden sie es auf die Dauer doch nicht können. Denn es ist entschieden gesucht, wie sie es tun, anzunehmen, daß allemal, wenn Nitrosulfosäure zur Nitrosulfosäure oxydiert wird, eine Atomverschiebung (S. 887) eintritt, und der Stickstoff vom Schwefel fort an den Sauerstoff wandert, um dann, wenn man die Nitrosulfosäure wieder durch Schütteln mit Kupfer oder Quecksilber zur Nitrosäure reduziert, schleunigst die Rückreise anzutreten. Es ist gewiß einfacher, zu glauben, daß der Stickstoff da bleibt, wo er ist, nämlich am Schwefel; und der Umstand, daß die Nitrosulfosäure aus salpetriger Säure und Schwefelsäure herzustellen ist (S. 886), steht dieser Auffassung gar nicht im Wege; denn von der salpetrigen Säure steht fest, daß sie in zwei tautomeren Formen, als  $\text{HONO}$  und als  $\text{HNO}_2$  auftritt und in dieser letzten Form wahre Nitroverbindungen, so das Nitromethan, bildet.

Wenn also der Dichter immer Recht hätte: „Halb zog sie ihn, halb sank er hin und ward nicht mehr gesehen“, so könnte ich die Hände in den Schoß legen und zusehen, bis meiner Auffassung des Kammerprozesses, welche von der Lungen-

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen am 2. März 1907 zu Heidelberg in der gemeinschaftlichen Sitzung des Oberrheinischen Bezirksvereins deutscher Chemiker und der Heidelberger Chemischen Gesellschaft.

<sup>2)</sup> Wo im folgenden nur Seitenzahlen angegeben sind, ist stets entweder meine letzte Arbeit, diese Z. 18, 1281 (1905) oder die Abhandlung von Lunge und Berlin, diese Z. 19, 807 (1906) gemeint.

jetzt wenigstens die Hälfte zu sich hinübergezogen hat, die andere Hälfte von selbst nachfällt. Nachdem Lunge schon die dritte chemische Theorie dieses Vorganges aufgestellt hat, kann ihm ja der Übergang zu einer vierten nicht mehr allzu schwer werden. Oder wenn ich gutmütig genug wäre, meine wissenschaftliche Überzeugung zum Opfer zu bringen, so könnte ich in die Hand einschlagen, die mir auf Seite 892 geboten wird, auf wesentliche Teile meiner Theorie verzichten; wir würden vereint den goldenen Mittelweg einschlagen, und alle Zwietracht schiene aus der Bleikammer verbannt. Aber leider treffen beide Voraussetzungen nicht zu; und ich muß daher in Wahrung meines Standpunktes die einzelnen Abschnitte der Abhandlung von Lunge und Berlin kritisch beleuchten.

#### Abschnitt I der Arbeit von Lunge und Berlin.

Über den Abschnitt I (S. 809), der das Verhalten des Stickstoffdioxys gegenüber den Absorptionsmitteln, konz. Schwefelsäure und verd. Natronlauge behandelt und geradezu alles bestreitet, was ich über diesen Punkt gesagt habe, kann ich mich sehr kurz fassen; denn die Versuche von Lunge und Berlin sind zugestandenermaßen sämtlich mit unreiner Substanz, nämlich einem  $N_2O_4$ , das zwischen 2,5% und 11,5% Wasser enthielt, angestellt. Sie sind daher nicht geeignet, Resultate aus der Welt zu schaffen, die ich mit einer so gut wie 100%igen Substanz erhielt<sup>3)</sup>. Dazu kommt, daß es vollständig unerklärt bleibt, wie Lunge und Berlin fertig gebracht haben, derart feuchtes Stickstofftetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur in einem Sauerstoff- oder Stickstoffstrom vollständig zu verflüchtigen. Wenn es mir gelegentlich vorkam, daß mein Stickstofftetroxyd feucht war, so blieb nach dem Überleiten des Sauerstoffstromes stets, wie das auch natürlich ist, ein erheblicher Rückstand von Salpetersäure. Ich halte daher alles aufrecht, was ich über das Verhalten des  $N_2O_4$  gegen Absorptionsmittel gesagt habe. Dabei muß ich aber ausdrücklich bemerken, was Lunge und Berlin offenbar übersehen haben, daß ich gar keine Versuche angestellt habe darüber, wie sich  $N_2O_4$  in konz. Schwefelsäure auflöst. Ich habe daher auch nicht behauptet, daß sich dabei Sauerstoff abspalte, und alles, was Lunge und Berlin gegen diese angebliche Behauptung sagen (S. 819), ist also ein Schlag ins Wasser. Ich habe ausschließlich  $N_2O_4$  im Gemisch mit viel Sauerstoff oder Luft (S. 1288) in Schwefelsäure gelöst und gefunden, daß da bei nicht, wie man erwarten sollte, ein Gemisch von 1 Mol.  $HNO_3$  und 1 Mol.  $HNO_2$  (in Gestalt von Nitrosulfösäure) entsteht, sondern etwas mehr von letzterem. Diese Behauptung bleibt bestehen; und wer sie widerlegen will, der muß sich schon die Arbeit machen, reines  $N_2O_4$  herzustellen. Desgleichen

bleibe ich dabei, daß reines  $N_2O_4$ , selbst durch einen Sauerstoffstrom in verd. Natronlauge getragen, haarscharf ein Gemisch von 1 Mol. Nitrat mit 1 Mol. Nitrit liefert (S. 1288) und nicht, wie Lunge und Berlin finden (S. 816), mehr Nitrat gibt. Die vermeintliche Oxydation des Nitrits im Entstehungszustande durch Sauerstoff besteht also nicht (S. 815); der Nachweis, daß entstehendes Nitrit sich anders verhält, wie fertiges, ist also nicht geführt. Damit fällt auch der Analogieschluß von Lunge und Berlin (S. 859), daß entstehendes Nitrat sich anders verhalte als fertiges und durch Stickoxyd zu Nitrit reduziert werde. Die Tatsache, daß ein Gemisch von NO und  $NO_2$ , in Natronlauge geleitet, fast ausschließlich Nitrit liefert, bleibt also nach wie vor unerklärt und kann nicht, wie Lunge und Berlin meinen, so gedeutet werden, daß sich aus dem  $NO_2$  ein molekulares Gemisch von  $NaNO_3$  und  $NaNO_2$  bilde, wovon ersteres im Entstehungszustand durch NO zu  $NaNO_2$  reduziert werde. Sie findet eine Erklärung nur in meiner Annahme, daß es ein Gemisch von NO mit  $NO_2$  gar nicht gibt, sondern daß die beiden sofort zu  $N_2O_3$ , dem Anhydrid der salpetrigen Säure, zusammen treten.

Übrigens habe ich die Vermutung, aus  $NO_2$  und Natronlauge entstehe primär ein Körper mit anderen Eigenschaften (Lunges und Berlins Nitrat im Entstehungszustand), der durch Stickoxyd sich zum Nitrit reduzieren lasse, selbst (S. 1297) aufgeworfen, aber auch sofort durch den Versuch auf ihre Stichhaltigkeit geprüft. Ich habe nachgewiesen<sup>4)</sup>, daß die Substanz, welche beim Lösen von  $N_2O_3$  in Natronlauge entsteht, schon einen unmeßbar kleinen Augenblick nach ihrer Bildung durch Stickoxyd nicht reduziert wird, also dann wirklich ein Gemisch von Nitrat und Nitrit ist. Soll sie also im Augenblick der Bildung etwas anderes sein, was sich durch Stickoxyd zu Nitrit reduzieren läßt, so muß diese Nitritbildung um so geringer werden, je mehr ich durch Beimischung eines fremden, nicht reagierenden Gases die Zeit vergröbere, nach welcher NO auf das primär aus  $NO_2$  und Natronlauge gebildete andere zur Einwirkung kommt. Aber der Versuch zeigte genau das Gegenteil; ein Gemisch von 1 Vol. NO, 1 Vol.  $NO_2$  und 20 Vol. N lieferte mehr Nitrit als ohne Stickstoffbeimischung. Diesen Versuch zitieren Lunge und Berlin nicht, und wiederholt scheinen sie ihn auch nicht zu haben; er liegt ihrer Auffassung allerdings sehr im Wege.

#### Abschnitt II der Arbeit von Lunge und Berlin.

Aber sie übergehen nicht nur alles von meinen Versuchen, was nicht in ihr System paßt, mit Stillschweigen, sondern sie bauen auch im Abschnitt II auf ihre eigenen Versuche Trugschlüsse auf, wenn sich dadurch eine

<sup>3)</sup> Lunge und Berlin sind auch im Irrtum, wenn sie (S. 810), ohne daß ich ihnen dazu Anlaß gegeben hätte, erklären, ich hätte nur einmal Stickstofftetroxyd hergestellt und daraus meine Schlüsse gezogen. Es sind vielmehr fünf oder sechs Darstellungen erfolgt, die aber alle ein tadelloses Produkt lieferten.

<sup>4)</sup> Auch Luther (Z. f. Elektrochem. 12, 544) wird nach Einsicht dieser Versuche die Möglichkeit,  $NO_2$  bilde mit Alkali primär ein instabiles Hyponitrat, das sich durch NO reduzieren lasse, nicht mehr ins Auge fassen wollen.

Möglichkeit bietet, wieder einmal etwas von meinen Aufstellungen so recht ad absurdum zu führen. Ich habe bei meinen Versuchen über die Oxydationsprodukte des Stickoxydes durch Sauerstoff und durch Luft nicht nur gesucht, die Natur dieser Produkte festzustellen, sondern auch die Leichtigkeit oder, besser gesagt, die Geschwindigkeit, mit der sie sich in einem Absorptionsmittel lösen. Es ist klar, daß solche Versuche für die Praxis eine gewisse Bedeutung haben; denn der Schwefelsäurefabrikant wird immer gut tun, dafür zu sorgen, daß die nitrosen Kammergase am Ende der Kammer eine solche Zusammensetzung haben, daß sich möglichst viel davon in einem möglichst kleinen Gay-Lussac-Turm in möglichst wenig Schwefelsäure auflöst. So rechnen zwar Professoren in der Regel nicht; aber der Praktiker muß so rechnen, sonst überholt ihn der Konkurrent, der es tut. Ich hatte daher gemeint, daß Lunge, der ja einige Zeit in der Praxis war, Verständnis für diese Frage hätte und einsehen würde, daß man solche Versuche mit einer für die Technik vollständig ausreichenden Genauigkeit derart anstellen kann, daß man durch dieselbe Flüssigkeit mit derselben Schichthöhe durch dasselbe Glasrohr mit derselben Geschwindigkeit verschiedene Gasströme dieselbe Zeit treten läßt. Nur müssen die Verhältnisse so gewählt sein, daß ein Teil des Gases unabsorbirt entweicht; es wird sich dann von dem leichter (oder schneller) löslichen mehr in der Flüssigkeit finden, als von dem anderen. So wurden meine Versuche angestellt. Was tun nun dem gegenüber Lunge und Berlin? Entweder sie schütteln die aus einem zerbrochenen Kügelchen entweichenden  $\text{NO}_2$ -Dämpfe mit Natronlauge oder mit Schwefelsäure bis zur Entfärbung, oder sie leiten die  $\text{NO}_2$ -Dämpfe im Gemisch mit Sauerstoff oder Stickstoff in einen Intensivabsorber, den Hugershoff'schen Glockenwässcher, der unter allen Umständen so gut wie alles Gas aufnimmt, bekommen auch wirklich so gut wie alles in Lösung (genaues können sie natürlich nicht sagen, da sie über den Feuchtigkeitsgehalt ihrer Präparate im unklaren sind) und ziehen daraus den Schluß: „Die Absorptionsgeschwindigkeit von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in konz. Schwefelsäure ist, im Gegensatz zu der Behauptung Raschigs, eine außerordentlich große“ (S. 819).

Vielelleicht können mir die Herren Lunge und Berlin die Stelle angeben, wo ich gesagt haben soll, die Absorptionsgeschwindigkeit sei außerordentlich klein. Ich kann sie nämlich nicht finden. Ich habe stets nur  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  miteinander verglichen und behauptet, ersteres löse sich schneller und vollständiger in Schwefelsäure, letzteres aber schneller und vollständiger in Natronlauge. Und an dieser Behauptung halte ich fest; denn sie ist in keiner Weise widerlegt, kann auch so, wie Lunge und Berlin ihre Versuche anstellen, gar nicht widerlegt werden. Aber erst recht halte ich fest an dem Schluß, der sich daraus ergibt, daß nämlich der Schwefelsäurefabrikant, der seinem Gay-Lussac-Gase zuführt, die vorwiegend  $\text{NO}_2$  enthalten, namhafte Salpeterverluste erleidet. Denn die Fabriken haben keine Absorber, die das Vielfache von dem leisten können, was ihnen zugemutet wird, sondern der Gay-Lussac wird in Rücksicht auf den Kosten-

punkt nur so groß gebaut, wie eben nötig, um das nitrose Gas im normalen Zustande, wo es — das gibt ja auch Lunge zu — ungefähr der Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{O}_3$  entspricht, vollständig aufzunehmen. Und ich behaupte und stütze mich darauf das Urteil von Fabrikanten, die ihre Sache gut verstehen<sup>5)</sup>, daß er dieselbe Menge Nitrose nicht mehr aufnimmt, wenn man dem Gas, indem man das Kammerende tot liegen ließ, Gelegenheit gab, sich zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu oxydieren. Lunge und Berlin wollen das allerdings nicht wahr haben; aber was kann das verschlagen, wenn man sieht, daß meine Behauptung die Praktiker für sich hat und im Laboratorium als richtig bewiesen wurde, während Lunge und Berlin den Praktikern widersprechen und Laboratoriumsversuche, die wirklich beweisend sind, unterließen.

### Abschnitt III der Arbeit von Lunge und Berlin.

Abschnitt III (S. 860) beginnt damit, daß Lunge und Berlin mir vorwerfen, ich hätte früher behauptet, Luft wirke auf Stickoxyd qualitativ anders als Sauerstoff, und käme erst jetzt (S. 1293) mit der Angabe, diese Behauptung sei so zu verstehen, daß Luft nur langsamer, aber qualitativ ebenso wie Sauerstoff wirke. Ich habe diesen Vorwurf, den Lunge schon öfters erhob, bereits unter Angabe einer Literaturstelle<sup>6)</sup> als Beweis entkräftet, indes gebe ich gern zu, daß ich gar kein Recht habe, zu verlangen, daß meine Kritiker sich durch Einsehen dieser Stelle den Nachweis ihres Unrechts holen. Für andere Leser meiner Arbeiten füge ich aber noch hinzu, daß ich schon im Jahre 1888<sup>7)</sup> betont habe, daß die Oxydation des Stickoxyds auch mit Sauerstoff durch die Zwischenstufen salpetriger Säure und Untersalpetersäure hindurch zur Salpetersäure fortschreitet.

Jetzt wollen allerdings in bezug auf die Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von Wasser die Herren Lunge und Berlin auf einmal mit mir einig sein: „Wir haben niemals behauptet, daß aus Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser direkt

<sup>5)</sup> Z. B.: Lüty (diese Z. 18, 1259 [1905]): Man darf mit der Zugsperrung (im Bleikammerbetrieb) nur so weit gehen, daß doch immer der Prozeß den ganzen Kammerraum besetzt, daß also nicht der Gasrest aus demselben mit seinem Gehalt an nitrosen Gasen ohne Beimengungen von schwefliger Säure noch längere Wege durch den Kammerraum zurückzulegen hat, da die Stickstoffsauren sonst zu Untersalpetersäure umgewandelt zu werden scheinen, was daraus hervorgeht, daß unter den geschilderten Verhältnissen sofort schlechtes Funktionieren der Gay-Lussac-Türme eintritt. Ferner spricht Littmann (diese Z. 19, 1184 [1906]) von den „schlecht absorbierbaren Stickoxyden, den „hochoxydierten“ Gasen des Praktikers, welche doch wohl als freies  $\text{NO}_2$  aufzufassen sind.“ Und weiter (S. 1186) von den „hochoxydierten nitrosen Gasen, welche die Salpetersäurehalter selbst bei genügender Anzahl und bei guter Konstruktion in ganz bedeutendem Maße unabsoorbirt verlassen.“

<sup>6)</sup> Diese Z. 17, 1783 (1904).

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. 248, 129.

Salpetersäure entsteht (S. 860). Das ist richtig. „Wir“ nicht. „Wir“ waren immer ziemlich vorsichtig. Aber „Er“ sagte<sup>8)</sup> erst vor zwei Jahren, als ich aufstellte, aus Stickoxyd, Wasser und Sauerstoff entstehe salpetrige Säure: „Das involviert einen schlimmen Irrtum. Wie allbekannt, geht NO mit überschüssigem O und H<sub>2</sub>O quantitativ in Salpetersäure über, was absolut nicht in Raschigs Theorie paßt“. Und heute sind „Wir“ doch so weit, endlich einmal Raschigs Versuch nachzumachen (S. 861), mit dem Ergebnis da, wo ich 50% HNO<sub>2</sub> und 50% HNO<sub>3</sub> gefunden, 46% HNO<sub>2</sub> und 54% HNO<sub>3</sub> zu finden. Trotzdem nun die von Lunge anfänglich aufgestellten 100% Salpetersäure sich auf 54% ermäßigt haben, können sich Lunge und Berlin doch nicht entschließen, mir Recht zu geben, sondern betonen, 54% sei doch über die Versuchsfehler hinaus mehr als 50%. Ich muß auch hier widersprechen und aufstellen, daß, wenn Lunge und Berlin den Versuch noch einige Male wiederholen, sie dann keine 8—9 Sekunden mehr dafür gebrauchen werden, sondern nur 3—4; denn mehr Zeit habe ich niemals nötig gehabt. Und dann werden sie finden, daß sie ganz genau auf 50% kommen. Nicht darüber, aber auch nicht darunter. Die „sehr merkwürdige“ Tatsache ist nun einmal nicht aus der Welt zu schaffen, daß Stickoxyd, mit einem Überschuß von Luft schnell gemischt und sofort mit Wasser durchgeschüttelt, sich genau so löst, als sei NO<sub>2</sub> entstanden, nämlich zu HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> zu gleichen Molekülen. Daher bleibt es auch dabei, trotz Lunge's zweimaligem Versuch<sup>9)</sup>, mich in „krassen Widerspruch“ mit der Praxis zu setzen, daß wasserbeschickte Rieseltürme nicht entfernt den ganzen hineingesandten Stickstoff in Form von Salpetersäure abliefern. Denn ein Rieselturm, wie ihn mir Lunge und Berlin entgegenhalten, aus dem man die Salpetersäure 60—65% stark ablaufen läßt, kann nicht mehr gut wasserbeschickt genannt werden; er wird, wenn man ihm auch reines Wasser zutropfen läßt, auf den größten Teil seiner Höhe von der aus dem Wasser entstandenen Salpetersäure berieselt, und hier tritt dann ein sekundärer Vorgang ein: Die im Wasser gelöste salpetrige Säure spaltet sich in Salpetersäure und Stickoxyd, letzteres oxydiert sich wieder und löst sich erneut zu salpetriger Säure auf, die sich wieder spaltet usw. Das Ende vom Liede ist allerdings, wie ich schon einmal sagte, Salpetersäure. Diese Spaltung der salpetrigen Säure tritt aber erst ein, bei einer gewissen Konzentration; berieselt man also mit mehr Wasser und hält dadurch die ablaufende Säure schwächer, so bleibt salpetrige Säure übrig, und man bekommt keine Salpetersäureausbeuten, die „der Theorie einigermaßen nahe kommen“. Damit ist aber nicht gesagt, wie Lunge und Berlin mir unterlegen, daß gleich das Extrem erreicht wird, und die ablaufende Säure nur halb aus Salpetersäure und zur anderen Hälfte aus salpetriger Säure bestehe; man wird vielmehr in der Regel mit Gehalten, die zwischen 50% und 100% liegen, zu rechnen haben.

<sup>8)</sup> Diese Z. 17, 1662 (1904).

<sup>9)</sup> Seite 861 Anmerkung; ferner diese Z. 18, 69 (1905).

Die Erklärung, welche ich für die Entstehung eines molekularen Gemisches von HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> bei der gedachten Oxydation gab (S. 1295), daß nämlich Wasser aus einem zuerst entstehenden Gemisch von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nur das letztere herausabsorbiere, gefällt Lunge und Berlin nicht (S. 861). Mir auch nicht; aber es war die einzige Erklärung, die ich damals fand. Was Lunge und Berlin an ihre Stelle setzen wollen, nämlich, daß es sich hier nur darum handele, daß eine primär gebildete wässerige Salpetrigsäurelösung sich nachträglich mehr oder weniger durch den Luftsauerstoff oxydiere, geht erst recht nicht an. Denn dann müßte man auch durch besonders schnelles Arbeiten mit dem Salpetrigsäure-Gehalt über 50% des gelösten Stickstoffs kommen können. Diesen Schluß hat auch Lunge früher schon tatsächlich gezogen<sup>10)</sup>; er konnte aber durch den Versuch nie bestätigt werden. Die Erklärung, welche ich jetzt auf Grund von neuem Versuchsmaterial für diese merkwürdige Erscheinung habe, wird sich im nachfolgenden finden; sie beruht darauf, daß der Körper, welcher aus Stickoxyd mit Luftüberschuß zu erst entsteht, der sich wie N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verhält und bei der Analyse entsprechende Zahlen gibt, noch atom Sauerstoff in loser Bindung enthält und sich in Wasser unter Umständen mit diesem Sauerstoff, also als N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, löst.

#### Abschnitt IV der Arbeit von Lunge und Berlin.

In diesem Abschnitt (S. 861) kritisieren Lunge und Berlin meine Versuche zur Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher sich Stickoxyd durch Sauerstoff oder durch Luft oxydiert. Nachdem sie verschiedene andere Methoden, diese Geschwindigkeit zu ermitteln, ohne Erfolg versucht haben, kommen sie schließlich doch auf das von mir angewandte Verfahren zurück. Es wäre ihnen jedoch offenbar schrecklich gewesen, wenn sie genau meine Anordnung adoptiert hätten; sie machen ihr daher den Vorwurf, daß man sie in einem Thermo- staten nicht unterbringen könne — wer die Abbildungen der beiden Apparate auf Seite 1284 (1905) und Seite 863 (1906) miteinander vergleicht, wird sofort ein Urteil über die Grundlosigkeit dieser Vorwürfe haben — und wählen eine andere, die leider zum Dichthalten einen Kautschukkitt benötigt, der schon bei 35—40° erweicht, so daß sie trotz der Möglichkeit, den Apparat in einen Thermo- staten zu stellen, auf Versuche bei höherer Temperatur verzichten. Dafür zeigt aber ihre Arbeitsweise zwei sehr große Nachteile. Erstens einmal erlaubt ihr Apparat nicht, zum Schluß jeden Versuches das ganze Rohrsystem mit Sauerstoff auszu- spülen und so für den nächsten Versuch vorzubereiten. Zweitens erzeugen sie die verschiedenen Reaktionszeiten auf dem Wege, daß sie die Komponenten verschieden schnell strömen lassen. Sie erhalten daher auch an der Vereinigungsstelle verschiedene Geschwindigkeit, also auch ungleich intensive Mischung, während ich stets Gasströme von konstanter Geschwindigkeit wähle und verschiedene Reaktionszeiten durch Aufenthalt des Produkts in verschiedenen

<sup>10)</sup> Diese Z. 18, 69 (1905).

großen Röhren erhielt. Trotzdem finden sie im wesentlichen dasselbe wie ich; die Differenzen betragen etwa 5%, und was die Hauptsache ist, auch Lunge und Berlin müssen zugeben, daß Stickoxyd, mit dem mehrfachen Sauerstoff volumen gemischt, schon nach einer Viertelsekunde so weit oxydiert ist, als sei es ganz in  $N_2O_3$  oder genau zur Hälfte in  $NO_2$  übergegangen, während sie die vollständige Oxydation zu  $NO_2$  auch nach 14 Sekunden noch nicht erreicht haben. Nach meinen Versuchen sind ca. 25 Sekunden dafür notwendig. Für Gemische von Stickoxyd mit dem fünffachen Luftvolumen fand ich Übergang des NO in  $N_2O_3$  nach rund einer Sekunde und dessen Umwandlung in  $NO_2$  vollständig nach 100 Sekunden. Lunge und Berlin, die mit ihrer Arbeitsweise so große Intervalle nicht umschließen können, finden doch, daß nach 1,76 Sekunden die Reaktion schon merklich über  $N_2O_3$  hinaus ist und nach 30 Sekunden  $NO_2$  noch lange nicht erreicht hat. Also im wesentlichen finden wir dasselbe; in der Interpretation allerdings gehen wir weit auseinander.

Lunge und Berlin versuchen einmal eine mathematische Behandlung des Gegenstandes (S. 865), die ich nicht zu beurteilen vermag. Aber ich kann mir nicht helfen; wenn ich in einer Zeitschrift, deren Leserkreis zum weitaus größten Teil im praktischen Leben steht und den Sinn für höhere Mathematik, falls er ihn je besaß, längst verloren hat, derart lang-ausgesponnene mathematische Entwicklungen vorgesetzt bekomme, so fällt mir immer die Gräfin in Lortzing's Oper: „Der Wildschütz“ ein, die ihre Dienerschaft damit zu unterhalten meint, daß sie ihr Sophokles' Dramen vorliest. Die Dienerschaft hält denn auch mit ihrer Anerkennung nicht zurück:

„Die Frau Gräfin liest vortrefflich,  
Unnachahmlich, wunderschön;  
Tränen könnte man vergießen —  
Schade, daß wir's nicht verstehn.“

Ich habe es auch nicht verstanden. Ich habe nur sehen können, daß Lunge und Berlin ihre mathematische Behandlung gar nicht anwenden auf die Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff, weil die „durch die Reaktion erzeugte und nicht rasch genug aus dem Apparat durch Ausstrahlung abgeleitete Wärme“ die Rechnung stört. Aber es hat sie doch niemand gehindert, durch Beimischung von noch mehr Sauerstoff die Erwärmung herabzudrücken. Statt dessen unterwarfen sie der Berechnung nur ihre zweite Versuchsreihe, wo Stickoxyd mit Luft behandelt wurde, obwohl sie hier nur sechs Versuche, welche ein Intervall von 52,49% bis 91,77% oxydierten Stickoxyds umschließen, zur Verfügung haben. Den letzten davon lassen sie ferner noch — warum ist nicht ersichtlich — aus der Berechnung fort, beschränken sich also auf ein Intervall von 52—85%, was nach meiner Ausdrucksweise, wo für  $N_2O_3 \frac{N}{O}$  (nämlich das Verhältnis des Stickstoffs, den die Substanz enthält, zum Sauerstoff, der nötig ist, um sie zu Salpetersäure zu oxydieren) = 1 und für  $N_2O_4 \frac{N}{O} = 2$  ist, nur ein

Viertel der Oxydation bedeutet, nämlich von  $\frac{N}{O}$

= 1,03 bis  $\frac{N}{O} = 1,54$ . Sie mischen also 125 ccm Stickoxyd mit 500 ccm Luft (enthaltend 125 ccm Sauerstoff), nehmen also an, daß in ihrem Reaktionsgemisch das Volumen des Stickoxyds dem des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs gleich war, und integrieren auf Grund dieser Annahme lustig darauf los.

Nun kann ich aber beim besten Willen nicht glauben, daß die Luft in Zürich mehr Sauerstoff enthält, als anderswo, nämlich 25% statt rund 20%. Also wird hier wohl ein Flüchtigkeitsfehler vorliegen, mit dem aber die ganze Rechnung ihre Grundlage verliert. Was ist also schließlich das Ergebnis des ganzen Abschnittes IV? Daß Lunge und Berlin vor lauter Mathematik die einfache chemische Tatsache übersehen haben, daß Luft nur 20% Sauerstoff hat, und daß sie demnach nicht 125 ccm, sondern nur 100 ccm Sauerstoff in Anwendung brachten. Unter solchen Umständen kann ich ihre ganze mathematische Behandlungsweise nur mit einem langen faltenreichen Mantel vergleichen, bestimmt, die einfache Wahrheit, daß Stickoxyd mit Sauerstoffüberschüssen gemischt, sich sehr schnell so oxydiert, als sei  $N_2O_3$  entstanden, und dann 100 mal langsamer, als ginge dieses  $N_2O_3$  in  $N_2O_4$  über, zu verschleieren oder gar zu ersticken. Wenn das der Vorteil ist, den die mathematische Behandlung chemischer Fragen mit sich bringt, daß sie einfache Dinge so kompliziert hinstellt, bis niemand sie mehr versteht, sogar der Mathematiker selber nicht, so möchte man fast vor dem Umschreifen dieser Richtung warnen. Ich will aber nicht so weit gehen. Wer das Instrument wirklich beherrscht, der mag ruhig auf ihm weiter spielen; er wird ihm gewiß nur Töne entlocken, die dankbare Zuhörer finden, und wird auch nie vergessen, daß die Grundlage aller Musik das Einmaleins ist. Wem es aber so viel Schwierigkeiten macht, daß er dabei übersieht, daß zweimal zwei gleich vier ist, dem möchte man zurufen, wie weiland jenem Schuster: Bleib bei deinem Leisten!

Was also Lunge und Berlin aus ihrer Berechnungsweise erschließen wollen, kann ich nicht ersehen, ist aber auch gleichgültig; denn die Rechnung ist falsch, da sie gleiche Volumina Stickoxyd und Sauerstoff zugrunde legt. Sie behandeln aber ferner ihre Versuchsergebnisse, genau wie ich es auch getan habe, graphisch (S. 867) und kommen hier ebenfalls zu dem Schluß, daß NO sich ohne Zwischenkörper zu  $NO_2$  oxydiere, daß die aufgetragene Kurve keinen Knick, wie ich ihn zu verzeichnen hatte, erkennen lasse an der Stelle, wo die  $N_2O_3$ -Bildung aufhört, und die von  $N_2O_4$  anfängt. Auch meine Resultate, auf ihre Weise aufgetragen, lassen diesen Knick nicht mehr sehen, und damit ist auch sogleich dargetan, worauf sein Verschwinden beruht, nämlich auf einer absichtlich verzerrten Auftragung dieser Kurve. Lunge und Berlin haben einfach meine Kurve um das  $2\frac{1}{2}$ fache verkürzt, dafür aber um das  $2\frac{1}{2}$ fache erhöht, d. h. um das  $6\frac{1}{4}$ fache verzerrt. Sie haben dadurch den wichtigen Punkt, wo nach meiner bisherigen Auffassung die  $N_2O_3$ -Bildung vollendet ist, und die  $NO_2$ -Bildung beginnt, mit allen anderen Punkten in seiner Nähe so zusammen und an die Ordinaten-

achse gebracht, daß allerdings ein Knick nicht mehr zu erkennen ist. Sie haben mit anderen Worten die Kurve so gezeichnet, daß dasjenige, was ich als in ihr liegend nachgewiesen habe, nicht mehr zu sehen ist, und behaupten dann jubelnd, es liege nicht drin. Sie kommen mir vor, wie ein Zeichner, dem man den Auftrag gäbe, einen Kirchturm abzubilden, und der zu dem Behufe in einen Luftballon stiege, um ihn gerade von oben aufzunehmen. Sicher würde er ein ganz naturgetreues Bild liefern, aber kein Mensch würde den Kirchturm darin erkennen.

Es bleibt also dabei und ist durch Lunge und Berlin, soweit es ihr mangelhafter Apparat zuließ, nur bestätigt worden, daß Stickoxyd durch Sauerstoff- wie durch Luftüberschüsse schon nach  $\frac{1}{4}$  bzw. 1 Sekunde so weit oxydiert ist, als sei es, aus der Analyse des in konz. Schwefelsäure aufgefangenen Oxydationsprodukts zu schließen, vollständig in  $N_2O_3$  übergegangen, und daß dann etwa die 100fache Zeit nötig ist, um diese  $N_2O_3$  zu  $NO_2$  zu oxydieren. Lunge und Berlin dagegen stellen auf, es sei nach dem ersten Zeitabschnitt nur die Hälfte des NO, aber zu  $NO_2$ , oxydiert. Sie bleiben dann aber die Erklärung dafür, warum die zweite Hälfte 100mal soviel Zeit gebraucht, als die erste, schuldig.

#### *Neue Beweise für meine Auffassung.*

Ich habe aber doch geglaubt, für die Richtigkeit meiner Auffassung erneutes Beweismaterial beibringen zu sollen, und habe daher nochmals die Eigenschaften der Oxydationsprodukte des Stickoxyds untersucht. Ich habe ja früher schon aus meinen Zahlen den Schluß gezogen, daß sich  $N_2O_3$  leichter, d. h. bei einer gewissen Geschwindigkeit des Gasstromes vollständiger in starker Schwefelsäure löst als  $NO_2$ , daß also das Reaktionsprodukt aus 1 Vol. NO und 5 Vol.  $O_2$  nach  $\frac{1}{4}$  Sekunde, wo es  $N_2O_3$  ist, besser von Schwefelsäure aufgenommen wird, als nach 25 Sekunden, wo es  $NO_2$  ist. Lunge und Berlin bestreiten das, und ein solches Ergebnis würde ja in der Tat sehr in Widerspruch stehen mit ihrer Ansicht, daß das Reaktionsprodukt nach  $\frac{1}{4}$  Sekunde ein Gemisch von halb NO und halb  $NO_2$  sei, und daß beim Auflösen dieses Gemisches aus dem  $NO_2$  halb Nitrosulfosäure und halb Salpetersäure entstehe, welche letztere durch das vorhandene NO bei Gegenwart der starken Schwefelsäure ebenfalls zu Nitrosulfosäure reduziert werde. Sie halten demnach die Auflösung von  $NO + NO_2$  in konz. Schwefelsäure für einen komplizierten Lösungsvorgang und die von  $NO_2$  für einen einfacheren; letzterer sollte sich also schneller, leichter und vollständiger vollziehen. Ich habe damals aber das Gegenteil gefunden und jetzt die Versuche wiederholt. Der Oxydationsapparat von Seite 1284 (1905) wurde wieder aufgebaut, und diesmal stellte man nur die Produkte nach  $\frac{1}{4}$  Sekunde und nach 25 Sekunden dar, um sie sodann durch genau das gleiche Glasrohr unter gleicher Tauchhöhe in gleich viel Schwefelsäure aufzufangen. Um aber die Verhältnisse noch möglichst zu meinen Ungunsten zu gestalten, wurde diesmal die Geschwindigkeit der zulaufenden Schwefelsäure und damit die des Gasstromes um das Sechsfache gegen früher verlangsamt, so daß

der Versuch jetzt rund 900 Sekunden gebrauchte. Da zugleich das geförderte Gasquantum auf ziemlich 900 ccm erhöht wurde, so reichte ein Einleitungsrohr von  $\frac{1}{4}$  ccm Inhalt gerade aus, um die Reaktionszeit von  $\frac{1}{4}$  Sekunde zu erzielen; und für die vollständige  $NO_2$ -Bildung, welche 25 Sekunden gebraucht, wurde ein Rohr von 25 ccm Inhalt zwischen geschaltet. Das Einleitungsrohr war am Ende so verengt, daß der Gasstrom in einer Unzahl sehr kleiner Bläschen entwich, und auch in dieser Hinsicht waren die Bedingungen so ungünstig wie möglich für mich und möglichst günstig einer vollständigen Absorption gestaltet. Um etwas größere Mengen an Oxydationsprodukt zu erhalten, wurde ferner ein größeres Stickoxydrohr als früher gewählt, von etwa 220 ccm Inhalt, und damit der Sauerstoffinhalt des Apparates ein wenig verringert, so daß jetzt stets ziemlich genau 1 Vol. NO mit 3 Vol.  $O_2$  (statt früher 5 Vol.) zusammentrat. Das ist immer noch sechsmal so viel Sauerstoff, als sich für den Übergang in  $NO_2$  und zwölftmal so viel als sich für  $N_2O_3$  berechnet. In der Tat zeigten die Versuche, daß auch unter diesen Mischungsverhältnissen die früher beobachteten Erscheinungen in genau gleicher Weise auftreten.

Es wurde weiter von der früheren Gepflogenheit abgewichen, die Stickoxydröhre mit einem Stickoxydgasometer in Verbindung zu setzen, weil sich herausstellte, daß ein solcher Gasometer nicht von Anfang bis zu Ende ein Gas von konstanter Qualität liefert, sondern von stetig abnehmendem Stickoxydgehalt. Offenbar stört der Luftgehalt des mit dem Gasverbrauch zunehmenden Absperrwassers. Daher wurde diesmal ein mit Kupfer und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 beschickter Kipp'scher Apparat unter Zwischenschaltung einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure direkt an die Stickoxydseite des Oxydationsapparates angeschlossen; für die Sauerstoffseite wurde der Gasometer beibehalten, weil es hier auf geringe Schwankungen im Sauerstoffgehalt gar nicht ankommt. Das aus Salpetersäure und Kupfer entwickelte Stickoxydgas ist freilich nicht ganz rein, aber bei derselben Entwicklerfüllung, die für alle Versuche ausreichte, von ziemlich konstanter Zusammensetzung. Um die Menge, welche jeweils das Stickoxydrohr des Oxydationsapparates füllte, zu bestimmen, wurde verschiedene Male sein Inhalt nach Art des Bunsen'schen Chlorbestimmungsapparates in eine umgekehrte, mit Wasser gefüllte Retorte geleitet, unter Zusatz spärlicher Mengen von Sauerstoff, so daß alles Stickoxyd in ein Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure überging. Dessen Titration ergab, daß es zwischen 78 und 81 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge verbrauchte; es wurde die 80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entsprechende Menge Stickoxyd als Normalinhalt angenommen und in den Berechnungen der Versuche mit 100 angesetzt, so daß die in den verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen Mengen von salpetriger Säure und Salpetersäure, ausgedrückt durch die Mengen von  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, welche sie absättigen, gleich in Prozenten angeben, wieviel der vorhandenen höheren Stickoxyde sich gelöst hat.

Im folgenden ist, um einfache Bezeichnungen für die Oxydationsprodukte zu finden, deren Natur zwischen Lunge-Berlin und mir strittig ist, das

Gemisch von 1 Vol. NO mit 3 Vol. O<sub>2</sub> nach  $\frac{1}{4}$  Sekunde Reaktionszeit Erstprodukt und dasselbe Gemisch nach 25 Sekunden Reaktionszeit Nachprodukt genannt; um die Streitfrage noch einmal in wenigen Worten klarzustellen, wiederhole ich, daß ich annahm, das Erstprodukt bestehe aus N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und überschüssigem Sauerstoff und oxydiere sich in 25 Sekunden zum Nachprodukt, in dem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (oder NO<sub>2</sub>) und Sauerstoff enthalten sei; Lunge und Berlin dagegen stellen auf, das Erstprodukt sei mit dem Nachprodukt identisch, nur sei die Hälfte des Stickoxyds vom Sauerstoff noch nicht angegriffen, also als solches noch im Gasgemisch enthalten. Sie müssen aus ihrer Annahme den Schluß ziehen, daß vom Nachprodukt in alle Lösungsmittel (natürlich sofern deren Menge überhaupt zur vollständigen Lösung ausreicht) mehr eingeht als vom Erstprodukt, zum mindesten aber ebensoviel; meine Annahme dagegen läßt die Möglichkeit zu, daß vom Nachprodukt sich weniger löst, als vom Erstprodukt, da dieses einen ganz anderen chemischen Körper darstellt, der auch seine besonderen guten Lösungseigenschaften haben kann.

Schon die ersten orientierenden Versuche, bei denen, um alle Versuchsfehler nach Möglichkeit auszuschließen, abwechselnd Erstprodukt und Nachprodukt in 25 ccm Schwefelsäure (mit 97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) aufgefangen wurden, ließen mit voller Deutlichkeit erkennen, daß stets vom Erstprodukt mehr absorbiert wird, als vom Nachprodukt; beim Erstprodukt ging aller Stickstoff in Lösung, bei dem unter sonst genau gleichen Umständen aufgefangenen Nachprodukt aber nur 90%. Und es zeigte sich wiederum, wie schon früher, daß die Lösung des Erstprodukts, wenn man in einem Teil mittels des Nitrometers den Stickstoffgehalt und in einem anderen Teile die Oxydationsstufe durch Titration mit Permanganat bestimmte, das Atomverhältnis  $\frac{N}{O} = 1$ , also genau die Gaszusammensetzung N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erkennen ließ; die Lösung des Nachproduktes dagegen zeigte, wie auch von mir schon früher beobachtet, von Lunge und Berlin aber bestritten,

$\frac{N}{O} \neq 2$ , sondern nur im Mittel 1,9, trotzdem zu gleicher Zeit angestellte Analysen desselben Nachprodukts in  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Natronlauge aufgefangen, genau  $\frac{N}{O} = 2$  und auch 100% Stickstoffabsorption aufwiesen. Alles, was ich früher über diesen Punkt gesagt habe, fand sich also bestätigt: Unter denselben Umständen, wo sich das Erstprodukt vollständig und mit der Zusammensetzung N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in konz. Schwefelsäure löst, entzieht sich, wenn man dasselbe Gasgemisch 25 Sekunden sich selbst überlassen hat und dadurch zum Nachprodukt werden ließ, ein Teil der Absorption, und der absorbierte Teil zeigt nicht vollständig die Zusammensetzung NO<sub>2</sub>, sondern erscheint etwas sauerstoffärmer. Dasselbe Nachprodukt löst sich aber vollständig in schwacher Natronlauge, und die Zusammensetzung dieser Lösung berechtigt zum Schlusse, daß es doch NO<sub>2</sub> ist. Es bleibt also, trotz allen Widerspruchs von Lunge und Berlin, dabei, daß konz. Schwefelsäure das beste und rich-

tigste Lösungsmittel für N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und daß Natronlauge das beste und richtigste Lösungsmittel für NO<sub>2</sub> ist.

Noch viel stärker tritt aber der Unterschied zwischen Erstprodukt und Nachprodukt in Erscheinung, wenn man zu Schwefelsäure von 79% (60°Bé.) als Absorptionsmittel übergeht. Wegen der hervorragenden technischen Bedeutung des Lösungsvermögens dieser Säure für die roten Oxydationsprodukte des Stickoxyds, die ja im Gay-Lussacturm die ausgedehnteste Anwendung findet, wurde dieser Fall besonders eingehend und genau untersucht. Es sind wohl 100 Versuche mit dieser Säure ange stellt worden, sämtlich mit demselben Ergebnis; und ich greife, da ich sie nicht alle hier anführen kann, als besonders lehrreich eine Serie von sechs schnell nach einander angestellten Stickoxydoxydationen heraus, wo immer abwechselnd einmal Erstprodukt und darauf das Nachprodukt zur Untersuchung kam. Besonders lehrreich sind diese Versuche deswegen, weil sie zeigen, welchen Grad von Übereinstimmung man unter ihnen erzielen kann, wenn man alle Bedingungen gleich hält, gleich viel derselben Schwefelsäure nimmt, dasselbe Glasrohr gleich tief eintauchen läßt usw., und weil um so deutlicher aus ihnen hervorgeht, daß der große Unterschied der Resultate in den Versuchen 1, 3 und 5 von denen bei Versuch 2, 4 und 6 ausschließlich der einzigen Änderung zuzuschreiben ist, die vorgenommen wurde, der Ein- und Ausschaltung eines 25 ccm fassenden Glasrohres zur Erzielung kurzer ( $\frac{1}{4}$  Sekunde) und langer (25 Sekunden) Reaktionszeiten, also zur Bildung von Erstprodukt und Nachprodukt. Zur Absorption dienten jeweils 25 ccm Schwefelsäure von 79% (60° Bé.).

Versuch	Erstprodukt		Nachprodukt	
	N/O	Ausbeute	N/O	Ausbeute
1	1,01	100		
2			1,87	81,14
3	1,01	100		
4			1,87	81,14
5	1,01	100		
6			1,88	81,59

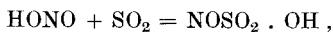
Man sieht hier ganz deutlich aus den miteinander genau übereinstimmenden Versuchen 1, 3 und 5, daß die roten Gase, welche nach  $\frac{1}{4}$  Sekunde aus Stickoxyd und Sauerstoff entstanden sind, sich in der 60grädigen Schwefelsäure zu 100% lösen (Spalte 3) und genau mit der Zusammensetzung N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spalte 2), und aus den Versuchen 2, 4 und 6, daß dieselbe Menge derselben roten Gase, wenn man sie 25 Sekunden hat aufeinander einwirken lassen, sich nur noch zu 81% in derselben Menge der gleichen 60grädigen Schwefelsäure löst (Spalte 5) und nicht die erwartete Zusammensetzung NO<sub>2</sub> (Spalte 4)

$\frac{N}{O} = 2$  aufweist, welche verlangen würde. Trotzdem zeigt die Kontrollbestimmung durch Lösen in Natronlauge, worin 100% Lösung erreicht und der Faktor  $\frac{N}{O} = 2$  erzielt wird, daß die ganze berechnete Menge als NO<sub>2</sub> vorhanden ist, die Oxydation des Stickoxyds also tatsächlich ihr Ende erreicht hat.

Diese Beobachtungen stehen in voller Über-

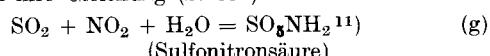
einstimmung mit den schon zitierten Angaben hervorragender Schwefelsäuretechniker, daß es hoch oxydierte rote Gase gibt, die sich im Gay-Lussac schlecht auffangen lassen. Sie sind aber auf keine Weise zu vereinigen mit der Annahme von L u n g e und B e r l , das Erstprodukt sei nichts, als die halbe Menge des Nachprodukts mit noch unangegriffenem Stickoxyd gemischt, eine Annahme, die mit sich bringt, daß L u n g e und B e r l auch jenen Technikern widersprechen müssen. Man sieht vielmehr ganz klar, daß Erstprodukt und Nachprodukt zwei voneinander ganz verschiedene Dinge sind, von denen das erste sich sehr leicht und mit seiner richtigen Zusammensetzung  $N_2O_3$ , das zweite aber schwerer, unvollkommener und n i c h t mit seiner richtigen Zusammensetzung  $NO_2$  in Schwefelsäure auflöst. Der Satz von dem „Schwefelsäurefabrikanten, der namhafte Salpeterverluste erleidet, wenn er seinem Gay-Lussac Gase zuführt, die vorwiegend  $NO_2$  enthalten“ (S. 1284), ist also erneut bewiesen.

Es gibt noch andere Reaktionen, welche nachweisen, daß Erstprodukt und Nachprodukt verschiedene Dinge sind. Eine davon habe ich früher schon beschrieben (S. 1301), ohne daß L u n g e und B e r l den Versuch wiederholt hätten: wenn man die roten Gase in wässerige schwefelige Säure leitet, so bekommt man weitaus mehr Schwefelsäure mit Hilfe des Erstprodukts als des Nachprodukts. Ich habe diesen Versuch, um ihn ganz sicherzustellen, wiederholt. Das Erstprodukt, also das rote Gas mit  $1/4$  Sekunde Reaktionszeit, wurde in 50 ccm gesättigter wässriger Lösung von Schewfeldioxyd geleitet. Die Flüssigkeit wurde dann sofort zur Vertreibung der schwefeligen Säure bis zur Geruchlosigkeit kräftig gekocht, darauf mit Natronlauge titriert, und schließlich bestimmte man in ihr mittels Benzidin die Schwefelsäure. Das Ergebnis war 200 ccm  $1/10$ -n. Natronlauge, und 98% der vorhandenen Säure erwiesen sich als Schwefelsäure. Eine Wiederholung des Versuches mit dem Nachprodukt gab nur 176 ccm  $1/10$ -n. Natronlauge, und nur 80% der Säure war Schwefelsäure. Der Rest der Säure war Salpetersäure; denn eine Fällung mit Nitronlösung lieferte einen dicken Niederschlag, während in der Reaktionslösung des E r s t p r o d u k t s mit schwefeliger Säure Nitronlösung nur eine geringfügige Trübung hervorrief. Wäre, wie L u n g e und B e r l meinen, das Erstprodukt nur die Hälfte des Nachprodukts, mit Stickoxyd gemischt, so hätte man im erstenen Falle auch nur halb soviel Schwefelsäure, als im zweiten erhalten dürfen. Da das Ergebnis aber gerade das umgekehrte war, so ist wiederum bestätigt, was ich schon früher betonte, daß das Erstprodukt glatt mit Wasser in salpetrige Säure übergeht, die dann mit der schwefeligen Säure zu Nitrosulfosäure zusammentritt.



welche darauf schnell mit Wasser wieder in Stickoxydul und Schwefelsäure zerfällt. Das Nachprodukt dagegen bildet im Wasser halb Salpetersäure und halb salpetrige Säure; nur die letztere H ä l f t e wirkt auf die schweflige Säure ein, während die Salpetersäure unangegriffen in der Flüssigkeit bleibt und mit Nitronlösung nachgewiesen werden

kann. Eine Einwirkung von  $SO_2$  auf  $NO_2$  bei Gegenwart von Wasser, wie sie L u n g e und B e r l neuerdings wieder annehmen, besteht also nicht, und ihre Gleichung (S. 890)



drückt einen Vorgang aus, der wie dieser Versuch mit dem Nachprodukt zeigt, n i c h t eintritt.  $NO_2$  wirkt vielmehr auf  $SO_2$  bei Gegenwart von Wasser n u r in d e r Weise, daß es sich zuerst zu einem molekularen Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure löst, von denen dann n u r die letztere mit der schwefeligen Säure zusammentritt.

Auf andere tiefgreifende Unterschiede zwischen Erstprodukt und Nachprodukt komme ich noch zurück; aber auch die genannten beweisen klar, daß hier zwei chemisch voneinander verschiedene Substanzen vorliegen, daß also, solang wir darin einig sind, daß nach 25 Sekunden Reaktionszeit aus NO mit Sauerstoffüberschüssen  $NO_2$  entstanden ist, nach kurzer, etwa  $1/4$  Sekunde dauernder Reaktionszeit a l l e s Stickoxyd in einen Körper übergeführt ist, der k e i n  $NO_2$  s e i n k a n n , sondern nach allem, was wir b i s j e t z t davon wissen,  $N_2O_3$  s e i n m u ß.

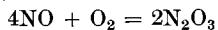
#### Wahre Zusammensetzung der höheren Stickstoffoxyde.

Von dem ganzen Versuchs- und Rechnungsmaterial, das uns L u n g e und B e r l im Abschnitt IV vorführen, von der graphischen Darstellung und den Schlüssen daraus, bleibt also nichts übrig; und nur wenige Sätze, die auf Analogieschlüssen beruhen (S. 869), kann ich unterschreiben. Sie lauten: „Aber auch bei Berücksichtigung aller Erfahrungen bei Autoxydationserscheinungen ist R a s c h i g s Annahme (nämlich, daß aus NO zuerst  $N_2O_3$  entstehen soll) 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 3, im zweiten aber 5 Mol. miteinander reagieren, und wir nach Anschauung v a n 't H o f f s jedenfalls die Reaktionen, bei denen eine kleinere Molekülzahl beteiligt ist, als die wahrscheinlichen gelten lassen müssen.“

Es ist nicht zu leugnen, daß in diesen Sätzen etwas Wahres liegt; und wenn man ihnen auch nicht entfernt die Beweiskraft einräumen kann, wie einer ganzen Fülle gelungener und miteinander übereinstimmender Versuche, so mußte ich mir doch

<sup>11)</sup> Auf der intermediären Bildung der blauen Nitrosulfosäure (Sulfonitronsäure von L. und B.) nach obiger Gleichung beruht L u n g e s neueste, dritte Theorie des Bleikammerprozesses. Da nun L u n g e in einer neueren Diskussion mit M. Neumann (diese Z. 20, 267 [1907]) wieder emphatisch behauptet, diesen Vorgang mit B e r l durch direkte Versuche nachgewiesen zu haben, so muß ich dem nachdrücklich entgegen treten. Was L. und B. (diese Z. 19, 890 [1906]) zur Begründung dieser Gleichung anführen, entbehrt aller Merkmale eines Beweises und reicht nicht einmal aus, um genannte Reaktion als möglich, geschweige denn als wahrscheinlich hinzustellen.

sagen, daß eine Formulierung der Stickoxydoxydation, welche sowohl dem vorhandenen Versuchsmaterial gehorcht, als auch im Sinne der gedachten Anschauungen van't Hoff's den Charakter einer einfachen Reaktion zeigt, die allergrößte Gewähr für ihre Richtigkeit geben würde. Einfa ch ist aber, wie auch Lange und Berlin vorheben, eine Oxydation von NO zu  $N_2O_3$ , welche der Gleichung:



folgen müßte, nicht. Ich sah mich also wiederum vor die Frage gestellt: Enthält das Erstprodukt, obwohl es sich — das dürfte ja jetzt über allen Zweifel erhaben sein — stets wie  $N_2O_3$  verhält, wirklich  $N_2O_3$ ? Schon einmal hatte ich dadurch, daß ich mit seiner Hilfe Zinnchlorür oxydierte (S. 1299), deutliche Anzeichen dafür bekommen, daß der Körper in Wirklichkeit sauerstoffreicher ist; und ich glaubte damals, aus meinen Versuchen schließen zu sollen, daß in ihm noch ein Molekül Sauerstoff in loser Bindung vorhanden ist, also in Wirklichkeit eine Substanz  $N_2O_3 + O_2$  vor liegt! Und daß im Nachprodukt dementsprechend ein Körper  $N_2O_4 + O_2$  anzunehmen wäre!

Ich bin jetzt genauer auf die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Erstprodukt und Nachprodukt eingegangen und habe festgestellt, daß meine damaligen Beobachtungen qualitativ und quantitativ vollkommen richtig waren. Nur wurden vorhandene Absorptionsverluste nicht richtig eingeschätzt, und vor allem war nicht genügend Rücksicht auf die erst jetzt erkannte Tatsache genommen worden, daß man verschiedene höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs erhält, je nachdem verschiedene Überschüsse von Sauerstoff, und je nachdem man ihn verdünnt (als Luft) oder rein anwendet.

In Wirklichkeit enthält das Erstprodukt bei Anwendung von Luft nicht  $N_2O_3 + O_2$ , sondern  $N_2O_3 + O$ , also eine Substanz, welche die Zusammensetzung  $N_2O_4$  hat, aber nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Stickstofftetroxyd  $N_2O_4$ . Ich will sie daher Isostickstofftetroxyd nennen. Man könnte sie auch  $ON_2O_3$  schreiben und Oxystickstofftrioxyd nennen; denn sie enthält ein Atom Sauerstoff in so lockerer Bindung, daß es sich sehr leicht abspaltet, ohne irgend oxydierende Einflüsse auszuüben, außer auf sehr starke Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür. Salpetrige Säure wird durch dieses sehr leicht abspaltbare Sauerstoffatom nicht (oder wenigstens gewöhnlich nicht) oxydiert; daher löst sich das Erstprodukt, dieses Isostickstofftetroxyd, in Alkalien und Säuren zu Nitrit bzw. salpetriger Säure und zu Sauerstoff auf. Und das Nachprodukt ist nicht, wie man bisher geglaubt hat,  $NO_2$  oder  $N_2O_4$ , auch nicht, wie ich annahm,  $N_2O_4 + O_2$ , sondern es ist  $N_2O_5$ , nicht identisch mit dem Salpetersäureanhydrid, also ein Isostickstoffpentoxyd. Auch dieses spaltet leicht ein Atom O in ganz indifferenter Form ab, so daß man zu seinem Nachweis sogar einer gewissen Konzentration der Zinnchlorürlösung bedarf und es mittels verd. Lösungen gar nicht findet.

Diese Verbindungen treten auf, wenn man Erstprodukt und Nachprodukt aus Stickoxyd und Luftüberschüssen herstellt. Sie liegen also vor

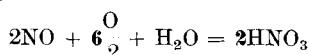
in allen technischen Fällen, in jeder Bleikammer, bei jeder Salpetersäurerregeneration, bei der Herstellung von Salpetersäure aus Luft. Die roten Dämpfe, welche man beobachtet, wenn Stickoxydgas in Luft strömt, sind also zu Anfang und nach Zeit von einer Sekunde ziemlich quantitativ Isostickstofftetroxyd,  $N_2O_4$ , und gehen allmählich in Isostickstoffpentoxyd,  $N_2O_5$ , über. Dieser Übergang ist in etwa 100—200 Sekunden vollständig geworden.

Arbeitet man aber mit großen Überschüssen von reinem Sauerstoff, so findet man Erstprodukt und Nachprodukt noch weit sauerstoffreicher. Das Erstprodukt hat dann die Zusammensetzung  $NO_3$  oder  $N_2O_6$ ; es ist also ein Stickstoffhexoxyd, löst sich aber dessen ungeachtet in Schwefelsäure glatt und in Natronlauge fast glatt zu salpetriger Säure auf. Und das Nachprodukt, welches sich auch hier in Natronlauge genau, in Schwefelsäure nicht ganz vollständig hälfzig zu Salpetersäure, hälfzig zu salpetriger Säure löst, hat die Zusammensetzung  $N_2O_7$ , ist also Stickstoffhexoxid.

Nachgewiesen wurden diese Verbindungen, indem man feststellte, wieviel Sauerstoff die roten Dämpfe an kalte, salzaure, möglichst konz. Zinnchlorürlösung abgeben, indem man diese Lösung vor und nach dem Durchleiten der Stickstoffoxyde mit  $1/10$ -n. Jodlösung titrierte. Angewandt wurde eine Lösung von 500 g käuflichem krystallisierten Zinnchlorür in 500 g konz. Salzsäure. 1 ccm dieser Lösung verbrauchte 68,5 ccm  $1/10$ -n. J. Zunächst wurde mehrfach der Inhalt des Oxydationsapparates an Sauerstoff, also ohne Stickoxydbeimischung, durch 10 oder 20 ccm dieser Zinnchlorürlösung geleitet, um festzustellen, wieviel davon schon unter diesen Umständen angegriffen wird. Es ergab sich eine Verminderung des Titers von 68,5 auf 68,2, also nur ein unbedeutender Angriff, der jedoch bei den nachfolgenden Versuchen in Rücksicht gezogen wurde. Alsdann wurde festgestellt, daß Stickoxyd durch Zinnchlorürlösung nicht im geringsten reduziert wird. Die entgegenstehenden Angaben in der Literatur sind demnach zu berichtigen; sie beziehen sich offenbar auf warme Zinnchlorürlösungen, von denen man ja weiß, daß sie Stickoxyd und auch seine Oxydationsprodukte zu Hydroxylamin reduzieren. Und schließlich wurde nochmals mit aller Schärfe bewiesen, daß die rotgefärbten höheren Oxydationsprodukte des Stickstoffs durch kalte Zinnchlorürlösung genau bis zur Stickoxydulstufe reduziert werden. Für die wässrige salpetrige Säure habe ich diesen Nachweis schon im Jahre 1904<sup>12)</sup> geliefert; und im Jahre 1905 (S. 1299) habe ich gezeigt, daß auch die Gase, welche aus einem Glaskügelchen voll  $N_2O_4$  beim Zerbrechen entweichen, beim Schütteln mit Zinnchlorür gerade so viel davon oxydieren, als seien sie quantitativ in  $N_2O$  übergegangen. Ich habe jetzt noch den Nachweis derselben Reaktion geliefert für die roten Dämpfe, welche aus Stickoxyd mit Hilfe von so viel Sauerstoff entstehen, daß seine Menge wohl mehr ist als zur Überführung in  $N_2O_3$  nötig, aber nicht reicht zur Oxydation zu  $N_2O_4$ . Zur ersten Reaktion gehören nämlich auf 12 Vol. NO 3 Vol.  $O_2$ ,

<sup>12)</sup> Diese Z. 17, 1408 (1904).

und zur letzteren 6 Vol. O<sub>2</sub>; genommen wurden ungefähr 4 Vol. O<sub>2</sub>, d. h. auf 3 Vol. NO 1 Vol. O<sub>2</sub>. Das Verhalten des Gemisches von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welches so entsteht, ließ sich mit großer Leichtigkeit und Genauigkeit quantitativ verfolgen, indem man einfach den zu den beschriebenen Versuchen dienenden Stickoxydoxydationsapparat so an Stickoxyd- und Sauerstoffentwickler schaltete, daß diesmal Stickoxyd den äußeren, etwas über 600 ccm, und Sauerstoff den kleineren inneren, etwas über 200 ccm fassenden Raum anfüllte. Nun ließ man die beiden durch ein T-Rohr zusammen ausströmen (wobei sehr starke Erwärmung eintritt, weil hier keinerlei verdünzendes Gas vorhanden ist), und fing sie dann in einer umgekehrten Retorte mit titrierter Natronlauge vollständig auf. Übrig blieben dabei nur die den Sauerstoff und das Stickoxyd verunreinigenden Gase, etwas Stickstoff, aber kein Stickoxyd. Die Analyse dieser Lauge ergab einmal, daß sie zur Neutralisation 233 ccm 1/10-n. Natronlauge verbrauchte, woraus sich die in Arbeit genommene Stickoxydmenge ergibt, und sodann, daß zur vollständigen Überführung in Salpetersäure noch 374 ccm 1/10-n. KMnO<sub>4</sub> nötig waren. Da, wenn man gar keinen Sauerstoff zugesetzt hätte, dreimal soviel 1/10-n. KMnO<sub>4</sub> gebraucht worden wäre, um aus dem Stickoxyd Salpetersäure zu erzeugen, als diese Salpetersäure 1/10-n. Natronlauge absättigt, nach der Gleichung



also 699 ccm 1/10-n. KMnO<sub>4</sub>, so ist damit festgelegt, daß die Sauerstoffmenge, welche der Apparat enthält, genau so groß ist, wie 699—374, also 325 ccm 1/10-n. KMnO<sub>4</sub> abgeben. Ferner ist aber im angewandten Stickoxyd so viel chemisch gebundener Sauerstoff enthalten, wie 466 1/10-n. KMnO<sub>4</sub> ausgeben können, so daß nunmehr die Zusammensetzung der roten Gase, welche eine Apparatenfüllung liefert, genau festliegt: Es ist so viel Stickstoff darin, daß die daraus entstehende Salpetersäure (oder auch salpetrige Säure) 233 ccm 1/10-n. Natronlauge absättigt, und so viel Sauerstoff, als 325 + 466, also 791 ccm 1/10-n. KMnO<sub>4</sub> abgeben können. Leite ich nun die roten Gase durch Zinnchlorür und würden sie hier all ihren Sauerstoff abgeben, also in Stickstoff übergehen, so müßte dieses Zinnchlorür nachher diese 791 ccm 1/10-n. KMnO<sub>4</sub> (besser nimmt man hier 1/10-n. J) weniger zur Oxydation gebrauchen als vorher. Gäben die roten Gase aber nicht allen Sauerstoff her, sondern nur so viel, wie zur Überführung in die Stickoxydulstufe nötig, so würde das 791—233 = 558 ccm 1/10-n. KMnO<sub>4</sub> entsprechen, und die Differenz zwischen Zinnchlorür vor und nach dem Durchleiten wäre also 558 ccm 1/10-n. J. Und ginge die Reduktion schließlich nur bis zur Stickoxydulstufe, was ja nicht undenkbar wäre, da, wie wir gesehen haben, fertiges Stickoxyd von Zinnchlorür nicht reduziert wird, so wären nur noch 791 — 2 × 233 = 325 Kubikzentimeter 1/10-n. J zu konstatieren.

Neun Versuche, bei denen die roten Gase durch je 20 ccm Zinnchlorürlösung, die 1364 ccm 1/10-n. J titrierten, unter Kühlung (sonst tritt beträchtliche Erwärmung ein, und die Zahlen fallen anders aus) geleitet wurde, ergeben zwischen 794

und 802, im Mittel 798 ccm 1/10-n. J. Die Differenz gegen den Anfangsstör ist also 566 ccm 1/10-n. J; berechnet ist, für Stickoxydulbildung, wie oben dargelegt, 558. Es kann also kein Zweifel sein, daß wiederum Reduktion bis genau zur Stickoxydulstufe stattgefunden hat. Wer sich diese Versuchsanordnung genau durchdenkt, der wird mit mir zu dem Schluß kommen, daß sie mit ebenso großer Einfachheit die höchste Beweiskraft verbindet; denn sie ist vollständig unabhängig von der Reinheit der Gase, da deren Verunreinigungen als reaktionlos vollkommen ausfallen; sie ist unabhängig auch von der genauen Messung der Gasvolumina und verlangt nur, daß bei allen Versuchen genau dasselbe Volumen der gleichen Gase zur Anwendung gelangt, und daß die Sauerstoffmenge zwischen der liegt, die für N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnet ist. Er wird aber weiter sehen, daß hier wieder ein neuer Beweis für die Existenz von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Gaszustand vorliegt; denn existierte ein solches nicht, so hätten wir ein Gemisch von NO mit NO<sub>2</sub>; und von einem solchen Gemisch würde wohl das NO<sub>2</sub> bis zur Stickoxydulstufe reduziert, wie 1905 gezeigt, nicht aber das NO, welches, wie oben schon gesagt, eine kalte Zinnchlorürlösung unverändert passiert. Das tritt aber nicht ein, und wir haben hier genau dieselbe Erscheinung, wie sie uns schon bekannt ist von der Absorption eines Gemisches von NO mit NO<sub>2</sub> in konz. Schwefelsäure. Während aber in letzterem Falle wenigstens denkbare ist, daß sich zunächst nur NO<sub>2</sub> löst zu HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>, und daß dann letztere sekundär durch NO zu HNO<sub>2</sub> reduziert wird, eine Erklärung, die ja Lunge von jeher benutzt, um die überraschende Tatsache, daß sich seine vermeintlichen Gemische von NO mit NO<sub>2</sub> vollkommen in Schwefelsäure lösen, verständlich erscheinen zu lassen, läßt dieser Ausweg uns hier im Stich; denn in kalter Zinnchlorürlösung ist Salpetersäure ganz beständig und wird, im Gegensatz zur Lösung in konz. Schwefelsäure, von Stickoxyd nicht angegriffen. Wir haben hier dieselbe Erscheinung in saurer Lösung, die uns von alkalischen Flüssigkeiten schon bekannt ist, daß Gemische von NO mit NO<sub>2</sub> sich stets wie N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verhalten; und die einzige Erklärung, die ich dafür finde, bleibt nach wie vor, daß es derartige Gemische gar nicht gibt, sondern daß hier wirklich chemische Verbindungen vorliegen.

Nachdem nun auf drei verschiedenen Wegen festgestellt war, daß kalte Zinnchlorürlösung höhere Stickstoffoxyde, wenn sie überhaupt angreift (Salpetersäure und Stickoxyd werden ja gar nicht verändert), stets genau bis zur Stickoxydulstufe reduziert, ist wohl der Schluß gerechtfertigt, daß auch die mit Sauerstoff oder Luftsüberschuß aus Stickoxyd erzeugten Verbindungen die gleiche Reduktion erleiden, und daß die Sauerstoffmenge, welche sie beim Leiten durch eine Zinnchlorürlösung abgeben, identisch ist mit dem Sauerstoff, den sie mehr enthalten, als im Stickoxydul vorhanden ist. Ich kann nun im folgenden nicht eine ausführliche Darlegung der umfangreichen Versuche bringen, welche in dieser Richtung angestellt wurden. Sie erforderten acht Monate hindurch die angestrebte Arbeit eines Chemikers, und ich müßte Bände füllen, wenn ich die vielen Hunderte von Versuchen einzeln beschreiben und erläutern wollte. Ich muß

mich hier darauf beschränken, das Wesentliche herauszugreifen, und gebe daher zunächst wieder, was aus Stickoxyd im extremsten Falle entsteht, wenn man es nämlich mit einem sehr großen Überschuß von reinem Sauerstoff mischt. In dem oft genannten Apparat (S. 1284) wurden 60 ccm NO mit 540 ccm O<sub>2</sub>, also dem neunfachen Volumen, zusammengebracht. Der Zufluß von Schwefelsäure war so schwach gestellt, daß man durch Anwendung von Mischröhren mit dem Inhalt 0,3, 0,6, 1,2, 2,5, 5, 10, 20, 40 und 80 ccm Inhalt die Reaktionszeiten 0,07, 0,15, 0,3, 0,6, 1,2, 2,5, 5, 10 und 20 Sekunden erzielen konnte; eine Verlangsamung des Schwefelsäurezuflusses erlaubte dann noch, das Verhalten der roten Gase bei 40, 80, 160 und 250 Sekunden Reaktionszeit zu ermitteln. Bei jeder Serie wurden sechs Versuche angestellt. Zweimal wurde das Gemisch von 60NO und 540 O<sub>2</sub> in 4 ccm 1/1-n. Natronlauge aufgefangen, aus deren Analyse man die scheinbare Oxydationsstufe (ob N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder NO<sub>2</sub>) und, da die Blasen sehr langsam durch eine hohe Schicht aufstiegen, also Absorptionsverluste, die in meinen früheren Versuchen eine große Rolle gespielt hatten, in Wegfall kamen, auch die Menge des in Reaktion getretenen Stickoxyds entnehmen konnte. Zweimal wurde das Gemisch in 5 ccm konz. Schwefelsäure aufgefangen und aus deren Analyse wiederum die scheinbare Oxydationsstufe und die Löslichkeit der roten Gase in Schwefelsäure erschlossen. Zweimal schließlich wurde es durch 4 ccm Zinnchlorürlösung geleitet, deren Jodtiter vorher und nachher anzeigen, wieviel Sauerstoff die roten Gase an dieses Reagens abgeben, also welches die wirkliche Oxydationsstufe ist. In allen Fällen wurde das Absorptionsmittel, um recht große Schichthöhen (von 15—20 cm) zu erzielen, in enge Glasröhren gefüllt angewandt; das Gasgemisch gelangte durch eine Capillare auf den Boden dieser Röhren.

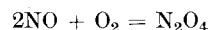
Ich sehe nun von einer Wiedergabe der Versuche mit 0,07 und 0,15 Sekunden Reaktionszeit ab, weil sie wieder, wie schon meine früheren Versuche mit nur dem fünffachen Sauerstoffüberschuß (S. 1290) ergaben, daß nach diesen Zeiträumen noch unangegriffenes Stickoxyd im Gasgemisch vorhanden ist; das Verhältnis N/O in konz. Schwefelsäure blieb unter 1. Sogar die Reaktionszeit von 0,3 Sekunden wies diesmal im Gegensatz zu früher, und offenbar, weil bei den heutigen Versuchen mit dem neunfachen Sauerstoffvolumen lange nicht so starke Temperaturerhöhung eintrat, als bei den früheren mit der fünffachen Sauerstoffmenge, immer noch ein wenig unverändertes Stickoxyd nach; und erst bei 0,6 Sekunden Reaktionszeit war es vollständig verschwunden. Die Analyse der Lösung in konz. Schwefelsäure lieferte dann das Verhältnis N/O = 1,03, woraus man zu schließen hätte, daß N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorliegt, die Analyse der Lösung in Natronlauge ergab, wie früher auch schon, eine etwas höhere Zahl, nämlich N/O = 1,12, und die Menge von Stickstoffsäuren (salpetrige und Salpetersäure) welche sie aufgenommen hatte, entsprach 25 ccm 1/10-n. NaOH. Das ist genau soviel, wie man erwarten kann, wenn man einen geringen Gehalt des Stickoxyds an Stickstoff in Rechnung setzt; Absorptionsverluste von Belang liegen also hier nicht vor.

Nach alledem würde man schließen, wie ich es früher auch getan habe, daß hier aus 60 ccm NO und 540 ccm O<sub>2</sub> nach 0,6 Sekunden Reaktionszeit ein Gemisch von reinem N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Sauerstoff entstanden ist. Das ist das, was ich oben die scheinbare Oxydationsstufe nannte. Aber die Untersuchung der Zinnchlorürlösung belehrt uns eines anderen und zeigt den wahrscheinlichen Sauerstoffgehalt der erhaltenen Stickstoffverbindung an. Die Zinnchlorürlösung titrierte nämlich vor dem Durchleiten der roten Gase 272 1/10-n. J und nachher nur 147 1/10-n. J. Dieselbe Gasmenge, welche nur so viel salpetrige Säure liefert als 25 ccm 1/10-n. NaOH sättigen, hat so viel Sauerstoff abgegeben, als genau der fünffachen Menge 272 — 147 = 125 1/10 n. J entspricht, und hat dabei doch noch die Sauerstoffmenge behalten, welche es gebraucht, um Stickoxydul zu bilden. Eine einfache Überlegung zeigt, daß nur eine Zusammensetzung der roten Gase von NO<sub>3</sub> oder N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> imstande ist, diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, denn:

1. N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = N<sub>2</sub>O + 5O (entsprechend 10 J)
2. N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O = 3O + 2HNO<sub>2</sub> (entspr. 2NaOH).

Gleichung 1 gibt an, was geschieht, wenn man die roten Gase in Zinnchlorür leitet, Gleichung 2, wie sie sich beim Lösen in Natronlauge und in Schwefelsäure benehmen.

Das erste Produkt der Stickoxydoxydation mit sehr großen Sauerstoffüberschüssen ist also ein Stickstoffhexoxyd N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> oder einfacher NO<sub>3</sub>. Da haben wir mit einem Schlag den einfachen Reaktionsverlauf, den Lunge nach van't Hoff's Vorgang nachgewiesen wünscht. Er ist noch viel einfacher, als Lungen's Gleichung (S. 869):



ausdrückt; denn diese läßt drei Moleküle aufeinander einwirken. Ich aber finde, daß es sogar nur zwei sind; es treten einfach zuerst 1 Mol. NO und 1 Mol. O<sub>2</sub> zu einem neuen Molekül NO<sub>3</sub> zusammen. Ist es erlaubt, sich ein Bild über die Struktur dieser Verbindung zu machen, so möchte ich die Annahme hegen, daß in ihr sowohl das Molekül NO als auch das Molekül O<sub>2</sub> noch unverändert oder wenig verändert vorliegen, daß sie etwa dem Schema N—O—O—O entspricht. Das Verhalten des Sauerstoffs in dieser Verbindung ist nämlich noch fast genau so, wie das des molekularen Sauerstoffs überhaupt; er benimmt sich als ein träges Oxydationsmittel. Denn löst man das NO<sub>3</sub> in Schwefelsäure oder in Natronlauge auf, so wird zwar so viel von diesem Sauerstoff zur inneren Oxydation verwandt, daß aus dem Stickoxyd salpetrige Säure wird, aber diese wird nicht weiter oder wenigstens in der Regel (daß es Ausnahmen gibt, werde ich nachher noch zeigen) nicht weiter oxydiert, gerade so wie molekularer Sauerstoff salpetrige Säure und Nitrite nicht oxydiert. Das Stickstoffhexoxyd, NO<sub>3</sub>, ist also ein unbeständiges Superoxyd, das, wie viele andere uns bekannte Superoxyde der anorganischen Chemie, sich in Wasser unter Abspaltung von Sauerstoff löst; aber zum Unterschied von diesen allen hinterläßt es dabei nicht die uns bekannte höchst beständige Oxydationsstufe des Stickstoffs, die Salpetersäure, sondern eine niedrigere, die salpetrige Säure. Wie bei vielen derartigen Superoxyden, wenn sie

in Säuren gelöst werden, entweicht auch beim Lösen des Stickstoffhexoxyds in Schwefelsäure ein Teil des Sauerstoffs in Form von Ozon. Ich komme darauf noch zurück.

Untersuchen wir zunächst, was aus dem Körper  $\text{NO}_3$  wird, wenn wir ihn länger als etwa die halbe Sekunde, die er zu seiner Entstehung gebraucht, mit dem Sauerstoffüberschuß, der von Anfang an da war, in Berührung lassen. Wir lassen das Gemisch von 10% NO und 90%  $\text{O}_2$ , das nach einer halben Sekunde aus 20%  $\text{NO}_3$  und 80%  $\text{O}_2$  besteht, jetzt durch Glasröhren von 0,3, 0,6 usw. Inhalt treten, so daß es erst nach 1,2, 2,5 usw. Sekunden zur Untersuchung gelangt. Dabei erhalten wir genau dieselben Ergebnisse, wie ich sie schon vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren (S. 1290) beschrieben habe, die also im einzelnen aufzuführen ich mir hier ersparen kann. In dem Maße, wie die Reaktionsdauer fortschreitet, steigt das Verhältnis N/O an auf 1,2, 1,3, 1,4 und so fort und zeigt damit an, daß der scheinbaren ersten Oxydationsstufe  $\text{N}_2\text{O}_3$  sich mehr und mehr von der zweiten scheinbaren Stufe  $\text{N}_2\text{O}_4$  beimischt. Dabei ist der Wert, den man für N/O mittels Absorption in Natronlauge findet, genau wie früher allemal um rund 0,10—0,15 höher als der in Schwefelsäure bestimmte, trotzdem stets eine vollständige Absorption der roten Gase, gekennzeichnet durch den immer gleich bleibenden Verbrauch von 25 ccm  $1/10\text{-n}$ . Natronlauge, erfolgt. Hat die Steigerung ihr Ende erreicht, was nach 40 Sekunden der Fall ist, so ist N/O in Natronlauge auf 2 angekommen, genau wie es die scheinbare Oxydationsstufe  $\text{NO}_2$  erheischt, ändert sich auch nicht mehr, wenn man 80, 160 oder 250 Sekunden Reaktionszeit gibt. Dagegen steht N/O, in Schwefelsäure untersucht, nach 40 Sekunden auf 1,88—1,90 und steigt ebenfalls bei längerer Reaktionszeit nicht höher. Das ist alles von Lunge und Bérl bestritten worden, findet aber trotzdem ausnahmslos aufs neue seine Bestätigung.

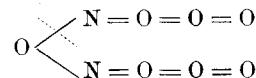
Auch das Vermögen, Zinnchlorür zu oxydieren, steigt mit der Reaktionszeit, die man dem Stickoxydsauerstoffgemisch setzt, allmählich an. Die Differenz des Jodtiters der Zinnchloridlösung vor und nach Durchleiter der roten Gase kommt von 125 bei 0,6 Sekunden, dem Stadium des Stickstoffhexoxyds, allmählich auf 134 bei 10 Sekunden, ist bei 147 angelangt bei 40 Sekunden und ändert sich nun nicht weiter. Das entspricht fast genau einem Stickstoffheptoxyd,  $\text{N}_2\text{O}_7$  (berechnet 150).

Also wie dem scheinbaren Oxydationsgrad  $\text{N}_2\text{O}_3$ , der nach etwa einer halben Sekunde erreicht wird, in Wirklichkeit der Körper  $\text{NO}_3$  oder  $\text{N}_2\text{O}_6$  entspricht, so gehört zu der scheinbaren Oxydationsstufe  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Wirklichkeit das Stickstoffheptoxyd  $\text{N}_2\text{O}_7$ . Auch dieser Körper hat die Eigenschaft, beim Lösen in Säuren und Alkalien Sauerstoff abzuspalten, im ersten Falle einen kleinen Teil davon als Ozon. Er ist daher keineswegs aufzufassen als das Anhydrid, der von mir<sup>13)</sup> vor einigen Jahren aufgefundenen Übersalpetersäure,  $\text{HNO}_4$ ; denn diese ist in Wasser einige Zeit beständig und spaltet sich dann allmählich in Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure. Das

Stickstoffheptoxyd,  $\text{N}_2\text{O}_7$ , dagegen zerfällt beim Zusammentreffen mit Wasser, Alkalien und Säuren sofort und liefert beim Lösen in Alkalien so glatt nach der Gleichung:

$\text{N}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$

1 Mol. Nitrat, 1 Mol. Nitrit und Sauerstoff, daß ich wieder, wie oben beim  $\text{NO}_3$  annehmen muß, daß der Sauerstoff sich ohne wesentliche oxydierende Eigenschaften, also in Molekülform entwickelt, und daß diese Molekülform im Molekül  $\text{N}_2\text{O}_7$ , vorgebildet existiert. Ich schreibe also das Auftreten von 1 Mol. Nitrat nicht etwa dem Umstände zu, daß beim Auflösen in Natronlauge durch innere Oxydation ein Teil des Stickstoffs in Nitratform übergeht, sondern ich meine, das Gerippe des Nitrats und der Salpetersäure, als welches ich die Gruppe  $\text{ONO}$  betrachte, ebenso wie ich die  $\text{NO}_2$ -Gruppe für das Gerippe der salpetrigen Säure halte, ist im Molekül  $\text{N}_2\text{O}_7$ , bereits vorgebildet und tritt beim Lösen nur als Salpetersäure in Erscheinung. Dementsprechend würde mein struktur-chemisches Schema für Stickstoffheptoxyd so



aussehen. Es erklärt die allmähliche Entstehung aus dem Hexoxyd,  $\text{NO}_3$ , durch Einschiebung eines Sauerstoffatoms, welches zwei  $\text{NO}_3$ -Gruppen am Stickstoffende miteinander verbindet; es erklärt, daß beim Lösen molekularer Sauerstoff mit unmerklichen oxydierenden Eigenschaften entweicht, und es zeigt auch in sich die Struktur des bekannten Stickstofftetroxyds,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , das genau dieselben Lösungsscheinungen zeigt, und dem man schon längst Grund hat, die unsymmetrische Konstitution



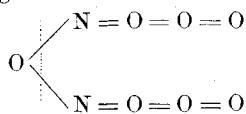
an Stelle der näher liegenden symmetrischen



zuzuschreiben. In der Tat, denkt man sich das Molekül des Stickstoffheptoxyds an der gestrichelten Linie gespalten, so sieht man, daß die Spaltstücke zur Hälfte den Komplex NO bzw.  $\text{NO}_3$  enthalten, von dem wir wissen, daß er glatt salpetrige Säure liefert, und zur anderen Hälfte den Komplex  $\text{ONO}$  bzw.  $\text{ONO}_3$ , das Gerippe der Salpetersäure. Ich bin mir wohl bewußt, daß es eine prekäre Sache ist, in der anorganischen Chemie derart lange Kettenformeln, die in der organischen Chemie ihre volle Berechtigung haben, zu konstruieren, und daß ich mich der Gefahr aussetze, daß die Kritik sich wieder einmal durch sie an das Bild von Münchhausenens Entenfang erinnert fühlt, aber wir werden später noch sehen, daß diese Schemata zum Verständnis der scheinbar unendlich komplizierten Verhältnisse, welche bei der Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff und Luft auftreten, doch wesentlich beitragen. Schon jetzt können wir aus dem Umstand, daß das Molekül  $\text{N}_2\text{O}_7$  zu zerfallen pflegt an der im obigen Schema durch eine punktierte Linie gekennzeichneten Stelle, den Schluß ziehen, daß die damit symmetrisch gelagerte Bindung am anderen Stickstoffatom auch nicht viel

<sup>13)</sup> Diese Z. 17, 1418 (1904).

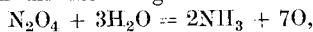
fester sein wird. Unter Umständen wird also die Verbindung



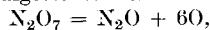
auch in dem Sinne zerfallen können, wie es hier die punktierte Linie zeigt. Dann entsteht kein Geippe der Salpetersäure mehr, und das Produkt des Zerfalls wird nur salpetrige Säure und Sauerstoff sein. In der Tat scheint ein Teil der Moleküle diesen Zerfall durchzumachen; sobald man das Heptoxyd in Schwefelsäure löst, so kommt man, wie wir ja gesehen haben, niemals auf das Verhältnis  $\text{N}/\text{O} = 2$ , welches einen glatten Zerfall in halb Salpetersäure und halb salpetrige Säure nachweist, sondern höchstens auf 1,9; es entsteht stets mehr salpetrige Säure als die Hälfte. Wenn ein Teil des  $\text{N}_2\text{O}_7$  nach dem eben erwähnten Schema zerfiele, wäre dieses Verhalten erklärt.

Doch kehren wir auf den Boden der Tatsachen zurück. Auch bei den beschriebenen Versuchen zeigt sich die schon oft von mir erwähnte, von Lungé und Bell allerdings energisch bestreitete Erscheinung, daß die später entstehende, höhere Oxydationsform des Stickstoffs, die wir für diesen Fall der sehr großen Sauerstoffüberschüsse als  $\text{N}_2\text{O}_7$  nachgewiesen haben, sich schlechter löst in Schwefelsäure als unter sonst ganz gleichen Umständen die erste Form, das Hexoxyd  $\text{NO}_3$ . Während die Absorption des Erstprodukts, das nach 0,6 Sekunden fertig gebildet war, sowohl in 4 ccm Natronlauge als in 5 ccm konz. Schwefelsäure stets einen Stickstoffgehalt aufwies, der (als Salpetersäure oder salpetrige Säure gedacht) genau 25 ccm  $1/10\text{-n}$ . NaOH entsprach, blieb die Absorption bei Zunession langer Reaktionszeiten für das Stickoxydsauerstoffgemisch genau so für die Natronlauge, fiel aber für die Schwefelsäure, sowie man sich dem Stadium des Heptoxyds näherte, um 5—10%. Es bleibt nach wie vor bestehen und bestätigt sich allemal wieder, daß das Erstprodukt leicht und das Nachprodukt wesentlich träger in Schwefelsäure eingeht.

Es wurde mit dem Gemisch von 60 ccm NO und 540  $\text{O}_2$  noch eine weitere Versuchsreihe ange stellt, um ganz sicher festzustellen, daß der große Zinnchlorürkonsum, der ja das einzige Kriterium für die Existenz der Verbindungen  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_7$  ist, nicht etwa darauf beruht, daß der Stickstoff in diesen Fällen nicht, wie für andere allerdings nachgewiesen, als Stickoxydul die Reaktion verläßt, sondern weiter reduziert wird. Wollte man, wie es bisher geschah, annehmen, das Endprodukt der Stickoxydoxydation sei  $\text{N}_2\text{O}_4$ , und dies werde unter den obwaltenden Verhältnissen von Zinnchlorür zu Ammoniak reduziert, so bestünde dafür die Gleichung:

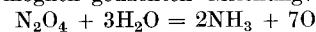


die im analytisch nachweisbaren Effekt, nämlich in der Abgabe von sieben Sauerstoffatomen an Zinnchlorür, nicht wesentlich abweichen würde von meiner oben aufgestellten Gleichung:



die mit sechs Sauerstoffatomen abschließt. Es wurde daher versucht, ob sich Ammoniak in den

mit den roten Gasen behandelten Zinnchlorürlaugen nachweisen lasse. Fünfmal nacheinander wurde eine Apparaturfüllung durch dieselben 20 ccm Zinnchlorür unter denselben Kautelen, wie sonst auch, geleitet. Da man aus zinnhaltigen Flüssigkeiten durch Übersättigen mit Natronlauge nicht mit Sicherheit Ammoniak austreiben kann, so wurde die Lauge zunächst mit Schwefelwasserstoff entzinnnt und dann mit Alkali destilliert. Im Destillat fand sich nur eine Spur von Ammoniak vor, soviel wie 4 ccm  $1/10\text{-n}$ . HCl entsprach. Beim Bestehen der oben als möglich gedachten Gleichung:



hätte man aber 125 ccm  $1/10\text{-n}$ .  $\text{NH}_3$  auffinden müssen; es ist also klar, daß diese Gleichung nicht besteht und die gefundene sehr kleine Menge wohl aus der Laboratoriumsluft angezogen worden ist. Zudem müßte man, bestünde diese Gleichung wirklich, dann im Nachprodukt immer und gleichgültig, ob es mit viel oder wenig Sauerstoff hergestellt ist, die Eigenschaft, Zinnchlorür zu oxydieren, gleich stark finden. Das ist aber, wie wir sofort sehen werden, nicht der Fall.

Wir wissen jetzt also, daß beim Mischen von 1 Vol. Stickstoff mit 9 Vol. Sauerstoff nacheinander zwei Stickstoffsuperoxyde entstehen,  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_7$ , von deren Existenz man bisher keine Ahnung hatte, die sich auch fast allen Reagenzien gegenüber so verhalten, als läge  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  vor. Sie enthalten eben das Mehr an Sauerstoff in so eigentümlich lockerer Bindung, daß es sich nur einem so starken Reduktionsmittel gegenüber, wie es das Zinnchlorür ist, verrät. Die nächste Frage ist natürlich: Gelingt es nicht, diese beiden Verbindungen rein herzustellen, indem man nur die berechneten Sauerstoffmengen mit Stickoxyd zur Reaktion bringt? Gleiche Volumina NO und  $\text{O}_2$  zusammengebracht, müßten ja  $\text{NO}_3$  ergeben. Zahllose Versuche, die ja mit Hilfe von anderen, größeren Stickoxydröhren im Oxydationsapparat leicht anzu stellen waren und jede beliebige Mischung von NO mit  $\text{O}_2$  herzustellen erlaubten, zeigten mit Sicherheit, daß man auf diesem Wege nichts erreicht. Schon wenn man das Sauerstoffvolumen auf das Sechsfache des Stickoxyds ermäßigt, erhält man zwar Erstprodukte und Nachprodukte, die sich genau wie  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_7$  zu salpetriger Säure bzw. einem molekularen Gemisch von salpetriger und Salpetersäure lösen, aber die Zinnchlorürprobe weist aus, daß nicht mehr Hexoxyd und Heptoxyd vorliegt, sondern ein Gemisch, dessen Zusammensetzung für das Erstprodukt zwischen  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_6$  und für das Nachprodukt zwischen  $\text{N}_2\text{O}_6$  und  $\text{N}_2\text{O}_7$  steht. Und geht man mit dem Sauerstoffzusatz noch weiter herunter, so fällt die Zusammensetzung schließlich unter  $\text{N}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_6$ . Offenbar sind Stickstoffhexoxyd und Heptoxyd beständig und bilden sich nur bei Gegenwart von sehr großen Sauerstoffüberschüssen. Wendet man weniger Sauerstoff an, so entstehen augenscheinlich noch andere Stickstoffoxyde, welche im Gemisch mit Hexoxyd und Heptoxyd jene Produkte von wechselnder Zusammensetzung liefern.

Welcher Art sind nun diese anderen Produkte, die bei geringeren Sauerstoffüberschüssen entstehen? Diese Frage ließ sich nicht in der Weise beantworten, daß man mit dem Sauerstoffüber-

schuß immer weiter herunterging. Denn in gleichem Maße steigt die Temperatur an der Stelle, wo NO und O<sub>2</sub> zusammentreffen, so erheblich, daß das Erstprodukt mit solcher Geschwindigkeit in das Nachprodukt übergeht, daß beide nicht mehr scharf voneinander zu halten sind. Man mußte also den Sauerstoff durch ein indifferentes, aber Wärme aufnehmendes Gas verdünnen, wenn man Ergebnisse haben wollte, die mit den oben dargelegten vergleichbar sein sollten; und dazu bot sich als einfachstes Mittel die Anwendung von Luft an Stelle von Sauerstoff.

Es wurde also die ganze oben dargelegte Versuchsreihe mit 60 ccm NO wiederholt, nur nahm man diesmal 540 ccm Luft statt Sauerstoff. Das erste Ergebnis war, daß man, um alles Stickoxyd zum Verschwinden zu bringen, was sich wieder daran zeigte, daß die Lösung des Gemisches der roten Gase in Schwefelsäure den Faktor N/O = 1 zeigte, während er vorher stets eine Kleinigkeit unter 1 gewesen war, nicht weniger als 2,5 Sekunden von dem Augenblick des Zusammentretens des NO mit der Luft warten mußte. Meine früheren Untersuchungen (S. 1293) über Stickoxydluftgemisch hatten nur 1 Sekunde ergeben; sie waren aber nur mit fünffachem Luftüberschuß angestellt und hatten daher immer noch recht deutliche Erwärmung gezeigt. Eine solche war jetzt, wo der Luftüberschuß das Neunfache betrug, nicht mehr wahrzunehmen, dafür aber hat sich auch die Reaktionsdauer, genau wie oben beim Sauerstoff auch, auf das Zwei- bis Dreifache erhöht. Die Absorption im Zinnchlorür zeigte, daß das in diesem Stadium fertige Erstprodukt, dessen scheinbare Oxydationsstufe nach der Analyse der Lösung in Natronlauge und in Schwefelsäure natürlich wiederum als N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erschien, in Wirklichkeit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> war; denn dieselbe Gasmenge, welche, in Natronlauge absorbiert, so viel salpetrige Säure gab, als 25 ccm 1/10-n. NaOH entspricht, zeigte einem Endtitrer der Zinnchlorürlösung von 197 ccm 1/10-n. J gegen einen Anfangstitter von 272. Die Differenz, also die Menge Sauerstoff, welche an das Zinnchlorür abgegeben war, entsprach demnach 75 ccm 1/10-n. J, d. h. gerade drei mal soviel, als obige 25. Ein solches Verhalten ist nur durch die Zusammensetzung N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu erklären, denn

1. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = N<sub>2</sub>O + 3O (entsprechend 6J).
2. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = O + 2HNO<sub>2</sub> (entspr. 2NaOH).

Gleichung 1 gibt wieder an, was geschieht, wenn man das Erstprodukt in Zinnchlorür leitet, Gleichung 2, was beim Lösen in Natronlauge und in Schwefelsäure geschieht.

Aus Stickoxyd und Luft überschuß entsteht also als Erstprodukt eine Substanz N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ein Stickstofftetroxyd. Dieser Körper hat aber natürlich gar nichts zu tun mit dem bekannten flüssigen, bei 25° siedenden Stickstofftetroxyd, dem man, wie schon gesagt, die Konstitution

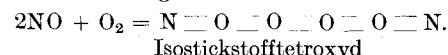


zuschreibt, und das sich in Alkalien zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat löst. Unser Erstprodukt aber, das ich also Isostickstofftetroxyd nennen muß, gibt beim Lösen in Alkalien so gut wie ausschließlich

lach Nitrit, spaltet also dabei Sauerstoff ab. Um zu einer auf das Isotetroxyd passenden Strukturformel zu gelangen, rufen wir uns das Schema des aus einem Molekül Stickoxyd und einem Molekül Sauerstoff entstehenden Hexoxyds



in das Gedächtnis zurück. Die Vereinigung der beiden Moleküle ist hier so gedacht, daß sowohl der Sauerstoff des Stickoxyds, wie auch ein Sauerstoffatom des Sauerstoffmoleküls aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergehen, der uns ja seit den Arbeiten v. Baeyer's<sup>14)</sup> gut bekannt ist. Nichts hindert uns dann an der Annahme, daß bei der Entstehung des Isotetroxyds, bei welcher sich ein Sauerstoffmolekül mit 2 Stickoxydmolekülen vereinigt, auch das andere Atom des Sauerstoffmoleküls vierwertig wird:



Ein derartiges Schema, welches ein symmetrisches Analogon zu dem unsymmetrischen Hexoxyd N = O = O = O darstellt, enthält wie dieses an keiner Stelle das Gerippe der Salpetersäure ONO, sondern stets nur die NO-Gruppe; es zerfällt also ebenfalls beim Lösen in Alkalien und Säuren nur in salpetrige Säuren und Sauerstoff.

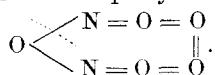
Sehen wir nun zu, was aus dem Isotetroxyd wird, wenn es länger als die zu seiner vollständigen Bildung nötigen 2 1/2 Sekunden mit dem Luftüberschuß zusammenbleibt. Ich überschlage aber die ausnahmslos gründlich untersuchten Zwischenstufen nach 5, 10, 20, 40, 80 und 160 Sekunden, weil sie im wesentlichen bestätigen, was ich früher (S. 1293) schon gefunden habe. Der Faktor N/O steigt allmählich an; er wird wiederum mit Natronlauge stets etwas höher gefunden, als mit Schwefelsäure, aber erst bei 250 Sekunden ist das Ende erreicht; N/O in Natronlauge ist dann genau 2, in Schwefelsäure nur 1,86; wir haben die scheinbare Oxydationsstufe N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Die wahre ist aber auch hier wieder um ein Sauerstoffatom höher; denn der Zinnchlorürtiter, vorher 272, fällt beim Durchleiten des Gemisches von 60 ccm Stickoxyd und 540 Luft, dem man 250 Sekunden Zeit zur Einwirkung gelassen hat, auf 170,5; die Differenz ist also 101,5 1/10-n. J, während sich für einen Körper N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 100 1/10-n. J berechnen. Wir haben hier also, ein Stickstoffpentoxyd, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das aber nicht identisch ist mit dem bekannten Pentoxyd, dem Anhydrid der Salpetersäure, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das ich also Isostickstoffpentoxyd, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nennen will. Wie dem Erstprodukt Stickstoffhexoxyd, welches beim Behandeln des Stickoxyds mit starkem Überschuß von reinem Sauerstoff entsteht, das um ein Sauerstoffatom reichere Nachprodukt Heptoxyd entspricht, so entsteht mit Hilfe von Luft überschuß ein Erstprodukt N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Isotetroxyd, und später das um 1 Atom Sauerstoff reichere Isopentoxyd, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Will man sich daher ein Strukturbild für das Isopentoxyd schaffen, so wird man es wiederum bekommen, indem man sich dieses Sauerstoffatom zwischen 2 Stickstoffatome des Isotetroxyds, und zwar desselben Moleküls ein-

<sup>14)</sup> Berl. Berichte 34, 2679 (1901).

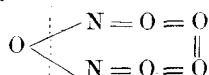
geschoben denkt; das Strukturbild des Isopentoxyds wäre also



oder, was auf dasselbe hinauskommt, aber mehr die Ähnlichkeit mit dem Heptoxyd nachweist



Es enthält wiederum die Gruppe ONO, das Skelett der Salpetersäure nur einmal, gibt daher beim Zerfall an der punktierten Stelle 1 Mol. Salpetersäure, 1 Mol. salpetrige Säure und Sauerstoff. Es kann aber auch teilweise im Sinne der punktierten Linie in folgender Formel



zerfallen, nämlich beim Lösen in Schwefelsäure, und liefert dann etwas mehr als die Hälfte salpetrige Säure und etwas weniger Salpetersäure.

Die erste Oxydation des Stickoxyds mit Luft oder mit Sauerstoff geschieht also in zweierlei Weise; bei wenig oder verd. Sauerstoff verbinden sich 2 Mol. Stickoxyd mit 1 Mol. Sauerstoff zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  Isostickstofftetroxyd, bei viel reinem Sauerstoff entsteht aber aus 1 Mol. Stickoxyd und 1 Mol. Sauerstoff das Stickstoffhexoxyd,  $\text{NO}_3$ . Geringere Mengen von reinem Sauerstoff erzeugen Gemische von  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_3$ , wie sie oben mit der Zusammensetzung zwischen  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ , oder zwischen  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_6$  nachgewiesen wurden. Beide Erstprodukte,  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_3$ , sowie auch die Gemische von ihnen, zeigen die Eigenschaft, sich in konz. Schwefelsäure *glat* und in Natronlauge *fast glatt* zu salpetriger Säure zu lösen, wobei Sauerstoff frei wird. Man könnte sie daher beide auch als Oxyde des Stickstofftrioxyds,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , auffassen und das Isostickstofftetroxyd,  $\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ , Monoxystickstofftrioxyd und das Stickstoffhexoxyd,  $\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ , Trioxystickstofftrioxyd bezeichnen, gerade so, wie man die beiden Kaliumsuperoxyde  $\text{K}_2\text{O}_2$  und  $\text{K}_2\text{O}_4$  als  $\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}$  Monoxykaliumoxyd und  $\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  Trioxykaliumoxyd ansehen kann.

Der ersten Oxydation des Stickoxyds folgt dann mit etwa hundertfach geringerer Geschwindigkeit eine Nachoxydation, bei welcher auf je zwei Stickstoffatome noch ein Sauerstoffatom aufgenommen wird. Es entstehen die Nachprodukte entweder  $\text{N}_2\text{O}_5$  Isostickstoffpentooxyd, oder  $\text{N}_2\text{O}_7$ , Stickstoffheptoxyd. Beide, sowie auch die Gemische von ihnen zeigen die Eigenschaft, sich in Natronlauge *leicht* und *glat* zu halb Nitrat, halb Nitrit und Sauerstoff zu lösen; in Schwefelsäure lösen sie sich etwas trüger, und dabei entsteht stets *etwas mehr* als die Hälfte an salpetriger Säure. Sie benehmen sich also chemisch genau wie das bekannte flüssige Stickstofftetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$  (natürlich bis auf die Sauerstoffabspaltung), und damit stimmt vollkommen überein, daß ein Gemisch dieser beiden mit einer zwischen  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_6$  liegenden Zusammensetzung entsteht, wenn man fertiges gewöhnliches Stickstofftetroxyd in Sauerstoffgas auflöst. Das habe ich ja schon vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren nachgewiesen (S. 1300). Man kann diese Nachprodukte

daher auch auffassen als Oxyde des Stickstofftetroxyds und könnte das Isostickstoffpentooxyd,  $\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ , Monoxystickstofftetroxyd und das Stickstoffheptoxyd,  $\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ , Trioxystickstofftetroxyd schreiben.

Mit den beschriebenen 4 Verbindungen, 2 Erstprodukten und 2 Nachprodukten, ist, soviel ich bisher sehen kann, die Zahl der Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit Luft- oder Sauerstoff übereinstimmen entstehen, erschöpft. Für technische Zwecke, für den Bleikammerprozeß, für die Herstellung von Salpetersäure aus Luft bleiben, da man hier niemals mit reinem Sauerstoff arbeitet, die beiden hochoxydierten Körper, das Hexoxyd und das Heptoxyd, außer Betracht; und wir haben also in der Praxis, wo ja stets für die nötigen Überschüsse an Luftsauerstoff gesorgt wird, ausschließlich zu tun mit dem einen Erstprodukt, dem Isostickstofftetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , welches salpetrige Säure liefert, und dem einen Nachprodukt, dem Isostickstoffpentooxyd,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , welches halb salpetrige Säure, halb Salpetersäure gibt. Das gewöhnliche, allbekannte Stickstofftetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{NO}_2$ , welches man bisher allgemein als Oxydationsergebnis der Behandlung von Stickoxyd mit Luft ansieht, kommt in Wirklichkeit dabei gar nicht vor. Was man in den roten Dämpfen, die Stickoxyd an der Luft gibt, bislang für  $\text{NO}_2$  gehalten hat, ist also in Wirklichkeit Isopentoxyd  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; der Umstand, daß bis auf die bisher unbekannte Zinnchlorürreaktion sich beide chemisch gleich verhalten, erlaubte eben nicht, die beiden voneinander zu unterscheiden. Und was, ich will nicht sagen man, aber was ich in den roten Dämpfen bisher für  $\text{N}_2\text{O}_3$  hielt, allerdings nur dafür halten konnte im Widerspruch mit Avogadro's Hypothese (S. 1298), nämlich das Anfangsstadium, das ist in Wahrheit Isotetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , und wider spricht damit dieser Hypothese nicht mehr. Denn über seine Dampfdichte wissen wir nichts; wir können sie auch nicht bestimmen, weil die Substanz sich schnell zum Isopentoxyd weiter verändert.

#### O z o n b i l d u n g .

Ich habe schon früher (S. 1293) die Behauptung aufgestellt, beim Lösen der Oxydationsprodukte des Stickoxyds in Schwefelsäure traten Spuren von Ozon auf. Lungene und Berlin haben das entschieden bestritten (S. 815), freilich ohne sich auf Versuchsmaterial zu stützen. Ich will daher im folgenden darlegen, wie der Nachweis des Ozons geführt wurde.

In den Oxydationsapparat wurde eine Röhre gesetzt, die eine Füllung mit 200 ccm Stickoxyd zuläßt. In den Außenraum kamen bei der gleichen Niveaupläte 700 ccm Luft. Nachdem vorbereitende Versuche den Nachweis erbracht hatten, daß auch dieses gegen das bisher angewandte wesentliche luftärmer Gasgemisch, nach 1 bis 2 Sekunden Isostickstofftetroxyd und nach der hundertfach so langen Zeit Isostickstoffpentooxyd enthielt, wurden nacheinander zehn solche Apparatenfüllungen roten Gasgemisches mit langer Reaktionszeit, d. h. so viel Isopentoxyd, wie 800 ccm

$\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge entsprach, in sehr kleinen Gasblasen durch 50 ccm konz. Schwefelsäure in etwa 15 ccm hoher Schicht geleitet. Das Gas trat dann weiter durch ein angeschmolzenes Rohr in 10 ccm 10%ige Jodkaliumlösung. Gummiverbindungen wurden bei diesem Versuche gänzlich ausgeschlossen.

Die Jodkaliumlösung färbte sich bald braun und nahm alkalische Reaktion an. Nach Beendigung der zehn Versuche wurde sie mit 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl angesäuert, wobei die Braunfärbung erheblich zunahm, und dann das Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert: Verbrauch 7,4 ccm. Darauf wurde die freie Säure zurücktitriert: Verbrauch 22,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Der Alkaligehalt der braungewordenen Jodkaliumlösung war also  $30 - 22,8 = 7,2$  ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gewesen. Demnach sind beim Durchleiten der Gase auf 7,4 Atome Jod 7,2 Mol. NaOH gebildet worden; also bis auf die Fehlergrenze gleiche Äquivalente, wie es die Gleichung:



erfordert.

Keine von den vielen Substanzen, die Jod aus Jodkalium in Freiheit setzen, außer dem Ozon, zeigt die Entstehung gleicher Äquivalente Jod und Alkali. Chlor und Brom machen gar kein Alkali frei; und die salpetrige Säure, an die man hier wohl am ehesten denkt, macht die Lösung sogar sauer. Vor allen Dingen aber verrät sie sich beim Titrieren mit Thiosulfat und Stärkelösung stets dadurch, daß die eben fortgenommene Blaufärbung in einem Augenblick wieder erscheint. Dieses sogen. „Nachblauen“ fand aber hier nicht statt; die Schwefelsäure hatte bei der gedachten Versuchsanordnung die Stickoxyde quantitativ aufgenommen und ließ auch nicht die geringste Spur davon weiter wandern. Was also das Jod abschied, kann nichts wie Ozon gewesen sein.

Wäre aller frei werdende Sauerstoff des Isostickstoffpentoxyds zu Ozon geworden, so hätte man 267 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen müssen. Da in Wirklichkeit 7,4 ccm gefunden wurden, so hat also nur rund der 40. Teil die Ozonform angenommen; der Rest muß in aktiver Sauerstoff gewesen sein.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit dem gleichen Gasgemisch angestellt, ohne daß man ihm lange Reaktionszeit gab. Hier lag also Isostickstofftetroxyd vor. Es spaltet genau soviel Sauerstoff ab, wie das Pentoxyd; und auch die Ozonmenge und das gebildete Alkali wurde fast genau so gefunden, nämlich zu 7,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. J und 7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Die Ozonbildung bei der Spaltung dieser Körper dürfte damit zweifellos festgestellt sein.

#### Lösungerscheinungen der höheren Stickstoffoxyde.

Jetzt, wo wir in den roten Gasen aus Stickoxyd und Luft Isotetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , und Isopentoxyd  $\text{N}_2\text{O}_5$  erkannt haben, läßt sich auch Licht bringen in einen sehr dunklen Punkt in ihrem chemischen Verhalten; ich meine in ihre Reaktionen gegen Natronlauge und Wasser.

Es ist ja schon mehrfach betont worden, daß das Isostickstofftetroxyd, welches sich in Schwefelsäure ganz glatt zu Nitrosulfosäure löst, also genau

so benimmt, als sei  $\text{N}_2\text{O}_3$  vorhanden, sich Natronlauge gegenüber etwas anders verhält, nämlich neben viel Nitrit stets ein wenig Nitrat liefert, so daß das Verhältnis N/O im gelösten Gas nicht, wie für  $\text{N}_2\text{O}_3$  berechnet, sich genau auf 1 stellt, sondern zwischen 1,05 und 1,2. Ich habe früher, als ich noch meinte,  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Händen zu haben, geglaubt, diese Erscheinung durch die Annahme (S. 1291) erklären zu sollen, ein gewisser kleiner Teil dieser Verbindung spalte sich unter diesen Umständen in NO und  $\text{NO}_2$ , von denen letzteres unabsorbiert entweiche, letzteres sich zu Nitrit und Nitrat löse. Ich muß heute an Hand meiner Versuche diese Erklärung zurückziehen; denn ihre Konsequenz ist natürlich, daß man das Erstprodukt, in dem ich ja  $\text{N}_2\text{O}_3$  annahm, nicht vollständig in Natronlauge zur Absorption bringen könnte; das, wie erwähnt, abgespalten gedachte Stickoxyd mußte ja einen Verlust bedeuten. Wir wissen aber jetzt — und ich habe es oben, bei den Versuchen mit 60 ccm Stickoxyd und 540 Sauerstoff bzw. Luft, ausdrücklich hervorgehoben —, daß keine Absorptionsverluste eintreten, wenn man das Gas langsam genug und in recht kleinen Blasen durch eine möglichst hohe Schicht von Natronlauge treten läßt. Trotzdem liefert das Erstprodukt stets etwas Nitrat, und, was das Merkwürdigste ist und bisher nicht bekannt war, diese Nitratmenge ist abhängig von der Konzentration der Natronlauge in der Weise, daß aus demselben Gas sehr wenig Nitrat entsteht in starker und viel in schwacher Natronlauge, immer ohne daß dabei Stickstoff verloren geht. Wurde das Erstprodukt aus 200 ccm Stickoxyd und 540 Luft in nur 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH geleitet, so zeigte die Analyse derselben nachher, daß fast ausschließlich Nitrit entstanden war; man fand N/O = 1,06 statt 1. Löste man dasselbe Erstprodukt dagegen in 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, so fand sich N/O = 1,25 und wurde es in 1000 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH aufgefangen, so war N/O schon auf 1,42 gestiegen. Das heißt: beim Lösen des Erstprodukts in  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge erhält man rund 5% Nitrat statt Nitrit, beim Lösen in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH aber rund 20% und in  $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge rund 30%. Und dabei war in allen drei Fällen aller Stickstoff zur Absorption gelangt; von einem Entweichen von Stickoxyd, wie ich es früher angenommen habe, kann also keine Rede sein und eine Erklärung für die Nitratbildung ist auf diese Weise nicht zu finden.

Sie ist aber auch nicht zu finden in der Annahme von Lunge und Berlin (S. 859), das Erstprodukt bestehe aus NO und  $\text{NO}_2$ ; letzteres löse sich in der Natronlauge zu Nitrit und Nitrat, und dieses Nitrat im Entstehungszustande werde durch das NO zu Nitrit reduziert, aber nicht quantitativ, so daß immer noch etwas Nitrat übrig bleibt. Auch da müßten natürlich Stickstoffverluste durch Entweichen derjenigen Stickoxydmengen, die nicht zur Reduktionswirkung gelangten, stattfinden; und in den Fällen, wo man viel Nitrat findet, also in der  $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge, müßten sie recht beträchtlich sein.

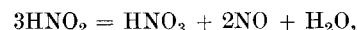
Erst an Hand unserer Erkenntnis, daß das Erstprodukt weder  $\text{N}_2\text{O}_3$ , noch NO +  $\text{NO}_2$ , sondern Isostickstofftetroxyd ist und die Zusammen-

setzung  $N_2O_4$  hat, werden uns die Lösungerscheinungen dieser Substanz klar. Betrachten wir es, wie es oben schon gelegentlich geschah, als  $O \cdot N_2O_3$ , als ein Monooxystickstofftrioxyd, das sein Oxy-sauerstoffatom in sehr lockerer Bindung zum Radikal  $N_2O_3$  enthält, so wird uns die unter Umständen eintretende Nitratbildung am ehesten einleuchten. Wenn auch dieser Körper sich in Schwefelsäure unter Abspaltung von O glatt als  $N_2O_3$  zu Nitrosulfosäure löst, und wenn er auch in starker Natronlauge sich fast genau so verhält, so sehen wir doch, daß hier schon ein geringer Teil sich wie das andere  $N_2O_4$ , das normale Stickstofftetroxyd nämlich zu Nitrit und Nitrat löst, also das locker gebundene Sauerstoffatom nicht frei werden läßt, sondern zur inneren Oxydation verwendet. Und dieser Teil, der sich als  $N_2O_4$  löst, wird um so größer, in je schwächerer Natronlauge man das rote Gas auffängt. Warum? Mir scheint die Annahme ganz einleuchtend, daß beim Zusammentreffen jeden Moleküls von Isostickstofftetroxyd mit Alkali lokal eine sehr starke Temperaturhöhung eintritt, unter deren Einfluß diese locker gebundenen Sauerstoffatome schnell zu Molekülen zusammentreten, womit sie chemisch inaktiv werden. Je mehr aber durch Verdünnung mit dem indifferenten Wasser ein kühlendes Moment in die Nähe der Stelle gebracht wird, wo Isostickstofftetroxyd und Alkali sich miteinander vereinigen, je mehr sich auch dieser Vereinigungsvorgang selbst durch Verdünnung verlangsamt, desto länger behält der abgespaltene Sauerstoff seinen Atomcharakter, oxydiert das entstandene Nitrit und bildet daraus Nitrat.

Wer also aus den nitrosen Gasen, welche durch elektrische Entladungen aus Luft gewonnen werden, möglichst viel des wertvollen Nitrits und möglichst wenig Nitrat gewinnen will, der leite sie bald nach der Entstehung, wo sie also noch aus Isostickstofftetroxyd bestehen, in möglichst starke Natronlauge; und wenn diese dabei warm wird, so dürfte das nur vorteilhaft sein.

Sind diese meine Annahmen richtig, so muß es möglich sein, den Gehalt der Lösung des Erstprodukts an Nitrat noch höher zu treiben, bis schließlich der Grenzzustand, wo  $N/O = 2$  wird, und halb Nitrit und halb Nitrat entsteht, erreicht wird. Das gelingt in der Tat dadurch, daß man den Lösungsvorgang des Isostickstofftetroxyds noch mehr verlangsamt, indem man das Gas statt in Alkali in reines Wasser leitet. In einem Liter Wasser aufgefangen, zeigte das Erstprodukt  $N/O = 1,49$ ; und als zur besseren Verteilung des Gases und Abführung der lokal entwickelten Wärme die Mündung des Gaseinleitungsrohres verengt wurde, so daß die Gasbläschen nur noch in Stecknadelkopfgröße entwichen, stieg  $N/O$  auf 1,66. Eine nochmalige Veränderung der Mündung trieb  $N/O$  sogar auf 1,74, was bereits die Überführung von 42% des Stickoxyds in Salpetersäure bedeutet, oder daß von je 100 Mol. Isostickstofftetroxyd sich nur noch 15 als  $N_2O_3$ , 85 aber als  $N_2O_4$  aufgelöst haben. Höher konnte der Salpetersäuregehalt bei dieser

Versuchsanordnung nicht gesteigert werden. Aber als Schlußversuch schließt sich hier naturgemäß der schon vor zwei Jahren beschriebene an, dessen Richtigkeit Lunge so oft bestritten hat, jetzt aber, nachdem er ihn in Gemeinschaft mit Berlin wiederholt hat (S. 861), zugeben muß; ich meine den schon oben erwähnten Versuch, wo ich in einen mit Wasser gefüllten umgekehrten Literkolben in der pneumatischen Wanne 40 ccm Stickoxyd brachte, schnell einen halben Liter Luft zutreten ließ, dann sofort unter der Flüssigkeit zustopfte und augenblicklich kräftig bis zum Verschwinden der entstehenden roten Dämpfe schüttelte. Die Analyse des Wassers zeigte dann, daß es genau halb Salpetersäure und halb salpetrige Säure enthielt (Lunge und Berlin finden 54% und 46%); hier sind also die Bedingungen eingehalten, unter denen sich Isostickstofftetroxyd quantitativ als  $N_2O_4$ , also halb zu Salpetersäure und halb zu salpetriger Säure löst; sowohl die Langsamkeit der Absorption als auch die Kühlwirkung durch das starke Schütteln haben ihr Maximum erreicht. In der Zusammensetzung des Erstproduktes als Isostickstofftetroxyd haben wir also die wahre Erklärung dieses merkwürdigen Versuchsergebnisses; die Erklärung von Lunge und Berlin, hier liege eine direkte Oxydation einer primär entstandenen Salpetrigäurelösung durch das Schütteln mit Wasser und Luftsauerstoff vor, kann, wie schon oben erwähnt, nicht Stich halten; denn dann müßte man durch ganz besonders schnelles Arbeiten mit dem Salpetrigäuregehalt über 50% und durch besonders langdauerndes Schütteln unter 50% kommen können. Beides gelingt nicht. Zudem ist es ein Irrtum zu glauben, wässrige salpetrige Säure sei eine leicht oxydierbare Substanz. Schon der Augenschein bei der Titration mit Permanganat lehrt ja, wie schwer und langsam sie selbst von diesem starken Oxydationsmittel angegriffen wird; und eine genügend verd. ( $1/100\text{-n}$ ) Lösung von salpetriger Säure ist, wie ich schon 1904<sup>15)</sup> betonte, bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang beständig. Durch Luftsauerstoff werden derartig schwache Lösungen überhaupt nicht oxydiert; und wenn stärkere dagegen empfindlich sind, so liegt das nur daran, daß sie, in dem Maße wie ihre Konzentration zunimmt, desto mehr in Salpetersäure und Stickoxyd zerfallen,



von denen dann das letztere der Oxydation durch Luft unterliegt und somit eine Oxydation der salpetrigen Säure selbst vortäuscht.

Gehen wir vom Isostickstofftetroxyd zum Isopentoxyd über und untersuchen, wie dieses sich gegen Natronlauge und gegen Wasser verhält, so finden wir ganz andere Erscheinungen. Hier ist es vollkommen gleichgültig, ob man starke Natronlauge oder verd. oder reines Wasser nimmt; man erhält regelmäßig bei vollständiger Absorption genau halb Salpetersäure und halb salpetrige Säure. Das Isostickstoffpentoxyd spaltet also beim Lösen in Alkalien, gleichgültig welcher Konzentration, glatt die Sauerstoffmenge, welche es mehr enthält als  $N_2O_4$  ab, und löst sich als  $N_2O_4$  auf. Selbstver-

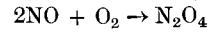
<sup>15)</sup> Diese Z. 17, 1408 (1904).

ständlich ist aber, wenn man den Lösungsversuch mit reinem Wasser anstellt, notwendig, so viel Wasser zu nehmen, daß die entstehende Salpetrigsäurelösung verdünt genug ist, um nicht der oben gedachten Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd zu unterliegen; denn sonst findet man mehr als die Hälfte Salpetersäure; das Mehr ist aber sekundärer Entstehung.

Lunge und Berl, welche stets mehr als die Hälfte Salpetersäure fanden, als sie  $N_2O_4$  durch einen Luftstrom vergasten und in Natronlauge aufgingen, widersprechen allerdings auf das lebhafteste meinen Angaben; wenn sie auch der Meinung sind, es entstehe zuerst halb Nitrat und halb Nitrit, so glauben sie doch ferner noch, daß von letzterem ein Teil im Entstehungszustand durch Sauerstoff zu Nitrat oxydiert werde (S. 816). Ich habe aber eine solche Oxydation niemals konstatieren können und muß den Mehrfond an Nitrat bei den Versuchen von Lunge und Berl daher erneut dem Umstande zuschreiben, daß sie — wie zugestanden — mit feuchten Präparaten von  $N_2O_4$  arbeiteten, welche demnach von vornherein Salpetersäure enthielten. Daß man tatsächlich auch aus lange genug oxydiertem Stickoxyd, selbst bei Sauerstoffüberschuß, durch Absorption in Natronlauge haarscharf halb Nitrit und halb Nitrat erhält, hätten sie übrigens aus einem von ihnen selbst früher, schon im Jahre 1904<sup>16)</sup>, beschriebenen Versuche erschließen können, bei denen sie Stickoxyd und Luft, jedes durch konz. Schwefelsäure getrocknet, im Verhältnis 1 : 8 in einem T-Rohr zusammengetreten und dann durch eine trockene 2 Literflasche streichen ließen. Von dem Gemisch der Gase, welche so nach meiner Schätzung etwa eine halbe Stunde miteinander reagieren konnten, bevor die Absorption erfolgte, wurde eine Hälfte in Schwefelsäure, die andere Hälfte in Natronlauge gelöst. Die Untersuchung der letzteren ergab ihnen 50,07% als salpetrige Säure, 49,93% als Salpetersäure. Soll diese bis an die Fehlergrenzen genaue Übereinstimmung mit 50% und 50% ein Zufall sein? Wollen Lunge und Berl etwa behaupten, die Zeit von einer halben Stunde hätte noch nicht gereicht, um das NO bei Gegenwart von achtfachem Luftüberschuß vollkommen zu oxydieren? Warum haben sie dann aber die Zeit nicht noch etwas länger gewählt und zugesehen, ob eine höhere Nitratzahl überhaupt erreichbar ist? Für mich ist gar kein Zweifel, daß Lunge und Berl in diesem Versuch schon den Endzustand erreicht hatten — denn er tritt ja, wie aus den Messungen der Geschwindigkeit der Stickoxydoxydation mit Luft hervorgeht, schon nach 100—250 Sekunden ein; sie haben also wirklich Stickstoffisopentoxyd in Händen gehabt und bei seiner Lösung in Natronlauge genau halb Nitrit und halb Nitrat wie auch ich stets erhalten. Aber die Untersuchung der Lösung des gleichen Gasgemisches in Schwefelsäure gab ihnen nur 40% Salpetersäure und dafür 59% salpetrige Säure, womit sie wiederum meine Angaben bestätigen, daß  $NO_2$  (oder das, was ich früher für  $NO_2$  hielt, jetzt aber als Isostickstoffpentoxyd nachgewiesen habe) sich unter Sauerstoffabgabe in

Schwefelsäure löst und hier seine scheinbare Zusammensetzung als  $N_2O_4$  nicht kund gibt.

Volle Bestätigung erfahren meine Angaben auch durch eine neuere Untersuchung von Leblanc<sup>17)</sup>, der einen anderen Weg einschlug und doch dasselbe fand, wie ich. Er leitete ein Gemisch von  $NO_2$  (erhalten durch Erhitzen von Bleinitrat) mit Luft auf den Boden einer gut getrockneten Literflasche, überließ das Gemisch einige Zeit sich selbst und löste es dann nach Zugabe von Kalilauge unter Schütteln darin auf. Ergebnis Nitrat zu Nitrit sehr nahe 1 : 1. Nur wenn er die Lauge, ohne zu schütteln, acht Minuten lang in der Flasche stehen ließ, erhielt Leblanc mehr Nitrat als Nitrit; er erklärt diese Erscheinung aber auch ganz richtig und genau wie ich dadurch, daß sich an der Oberfläche der Flüssigkeit freie salpetrige Säure bildet, die sich dann (nämlich nach Aufspaltung in  $HNO_3$  und NO) leicht weiter oxydiert. Wenn er weiter aber überrascht ist, zu finden, daß die Oxydation des NO keineswegs momentan vor sich geht, wie vielfach angenommen werde, und eine Bestätigung dafür in den Versuchen von Lunge und Berl findet, welche, wie er meint, nachgewiesen haben, daß die Geschwindigkeit sich sogar messen lasse, so muß ich doch darauf hinweisen, daß sowohl diese Erkenntnis als auch die Messung schon  $1\frac{1}{2}$  Jahr alt ist und von mir herrührt. Leider hält er auch die mathematische Entwicklung von Lunge und Berl, wonach die Oxydation des NO eine einzige trimolekulare Reaktion sei, also der Gleichung:



folge, für zutreffend; daß in den Voraussetzungen dieser Rechnung die Luft mit 25% Sauerstoffgehalt angesetzt, die Rechnung also falsch ist, scheint ihm demnach entgangen zu sein.

Auch der sonst so kritische Bredig hat, wie es aussieht, diesen Fehler übersehen; denn anders ist seine Äußerung<sup>18)</sup>: „für Rachigs eigentümliche Vernichtung der Avogadroschen Regel, zu der ich früher als Zuhörer nicht gerade aus Zustimmung geschwiegen hatte, hat sich bereits von berufener Seite die Charakterisierung eingefunden“ nicht zu erklären. Es müßte höchstens sein, daß er „berufen“ versteht im Sinne der Schrift: Viele sind berufen, aber wenige sind auserwählt.

#### Umlagerung des Isostickstofftetraoxyds und Rückverwandlung der Nachprodukte in Erstprodukte.

Wie schon gesagt, ist das Auftreten des Stickstoffhexoxyds und des Heptoxyds an große Sauerstoffüberschüsse gebunden; es muß mindestens etwa neunmal soviel Sauerstoff da sein, als Stickoxyd. Wählt man die Überschüsse nicht so groß, so mischt sich dem Hexoxyd und Heptoxyd mehr und mehr vom Isotetroxyd und Isopentoxyd bei. Man bekommt also dann keine reinen Produkte mehr.

Dagegen erfordert die Bildung von Isotetroxyd und Isopentoxyd keineswegs ähnliche Luftüberschüsse; und man kann von dem oben angewandten Verhältnis 1 Vol. NO + 9 Vol. Luft her-

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. 28, 1243 (1904).

<sup>17)</sup> Z. f. Elektrochem. 12, 541 (1906).

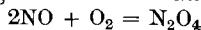
<sup>18)</sup> Diese Z. 20, 308 (1907).

unter gehen bis zu 1 Vol. NO + 4 Vol. Luft, ohne daß man wesentliche Änderungen im Erfolg bemerkte; nach wie vor entsteht zu Anfang Isotetroxyd, und dieses geht allmählich in das Nachprodukt Isopentoxyd über. Da dieses Verhältnis 1 : 4 dem für Isopentoxyd theoretisch notwendigen (4 : 15) sehr nahe kommt, so kann man sagen: Stickoxyd oxydiert sich an der Luft stets zu Isostickstofftetroxyd und falls noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, geht dies allmählich weiter in Isopentoxyd über. Es entstand nun die Frage: Was geschieht, wenn es an Sauerstoff zur Weiteroxydation fehlt? Bleibt dann das Isostickstofftetroxyd bestehen?

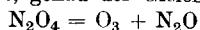
Zur Beantwortung dieser Frage wurde Stickoxyd mit nur so viel Luft im Oxydationsapparat zusammengebracht, daß ihr Sauerstoffgehalt nur bis zur Bildung von  $N_2O_4$  ausreichte. Das sind auf 4 Vol. NO 10 Vol. Luft; da man aber mit einem geringen Gehalt des Stickoxyds an fremden Gasen zu rechnen hatte, so wurden auf 240 ccm NO nicht 600 Luft, sondern nur 540 genommen. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes nach einer Sekunde ergab in Natronlauge N/O = 1,06 in Schwefelsäure N/O = 1,00; es war also wiederum scheinbar  $N_2O_3$  gebildet worden. Aber die Absorption im Zinnchlorür zeigte zweifellos, daß in Wirklichkeit Isostickstofftetroxyd vorlag.

Die Untersuchung des Nachproduktes, welche nach 100 Sekunden Reaktionszeit erfolgte, konnte selbstverständlich keine anderen Zinnchlorürzahlen ergeben und lieferte auch tatsächlich dieselben wie vorher; denn da schon zur Bildung des Isotetroxyds aller Sauerstoff aufgebraucht war, konnte eine Nachoxydation nicht erfolgen. Trotzdem ist das Nachprodukt von dem Erstprodukt deutlich verschieden, denn die Prüfung seiner Lösung in Schwefelsäure ergab N/O = 1,79 und in Natronlauge sogar N/O = 1,85. Es kann kein Zweifel sein, daß, wenn man noch 50 oder 100 Sekunden gewartet hätte, N/O auf 2 (wenigstens in Natronlauge) gekommen wäre; also hat sich das Isostickstofftetroxyd, bei dem man stets N/O = 1 findet, zum gewöhnlichen, allbekannten Stickstofftetroxyd,  $N_2O_4$ , für welches N/O stets gleich 2 in Natronlauge und fast gleich 2 in Schwefelsäure gefunden wird, umgelagert.

Eine andere Versuchsreihe, bei der an Stelle von Luft reiner Sauerstoff trat, lieferte das gleiche Ergebnis. 200 ccm NO mit 100 ccm  $O_2$  zusammengebracht, also genau wie es der Gleichung:



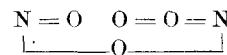
entspricht, waren (da hier sehr starke Erwärmung eintritt) schon nach einer Viertelsekunde vollständig in Isostickstofftetroxyd übergegangen; das Verhältnis N/O war = 1, und die Gesamtmenge des zugefügten Sauerstoffs zuzüglich der Hälfte des im Stickoxyd vorhandenen wurde in Zinnchlorür wiedergefunden, genau der Gleichung



entsprechend. Nach 127 Sekunden fand man den Zinnchlorürverbrauch — wie vorauszusehen — unverändert, aber N/O in Schwefelsäure war auf 1,87 in Natronlauge auf 2 gestiegen; aus dem anfänglich

gebildeten Isostickstofftetroxyd ist quantitativ gewöhnliches Stickstofftetroxyd geworden.

Nimmt man die bisher gebrauchten Strukturformeln an, so ist der Gang der Umlagerung der, daß eines der beiden mittleren Sauerstoffatome des Isostickstofftetroxyds,  $N-O-O-O-N$  sich aus dem Verbande löst und sich zwischen die beiden Stickstoffatome als Bindeglied einschiebt; es entsteht



oder was damit identisch ist  $O\backslash NO/N_2O_2$ .

Bei gewöhnlicher Temperatur ist also das Bestreben der höheren Stickstoffoxyde dahin gerichtet, Dauerformen vom Typus der Nachprodukte zu bilden. Auch durch Sauerstoffmangel läßt sich dem nicht entgegenarbeiten; fehlt es an Sauerstoff, so entnimmt das Isostickstofftetroxyd das zur Bildung eines Nachproduktes nötige Sauerstoffatom einfach seinem eigenen Innern und formt sich in gewöhnliches Tetroxyd um.

Aber es gibt ein anderes Mittel, die Erstprodukte auf die Dauer zu erhalten, ein Mittel, das sogar bei Gegenwart von Sauerstoffüberschüssen seine Wirksamkeit beibehält und daher auch schon gebildete Nachprodukte in Verbindungen vom Typus der Erstprodukte zurückverwandelt: Temperaturerhöhung. Es ist bekannt geworden durch das kürzlich erschienene französische Patent Nr. 363 643 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. In dieser Patentschrift wird betont, daß man Stickoxyd, wie man es in der Hochspannungsflamme aus atmosphärischer Luft erhält, in alkalischen Laugen praktisch nur als Gemisch von Nitrit mit Nitrat auffangen könne; denn das von mir vorgeschlagene Mittel (S. 1294), fast ausschließlich das wertvollere Nitrit und nur wenig von dem billigeren Nitrat zu bekommen — Absorption der Gase möglichst bald nach ihrer Bildung, also, wie wir heute sagen würden, in Form von Isostickstofftetroxyd, — sei mit einer großen Apparatur nicht gut ausführbar. Aber auch wenn längere Zeit seit der Bildung verflossen sei und die roten Gase sich in Natronlauge zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat lösen — wenn sie also meiner jetzigen Auffassung nach in Isostickstoffpentoxyd übergegangen sind — könne man doch erreichen, daß sie sich zu reinem Nitrit lösen, indem man sie einfache kurz vor der Absorption auf Rotglut anwärmt. Dasselbe erreiche man auch, wenn man die Gase, denen naturgemäß bei ihrer Entstehung eine sehr hohe Temperatur innewohnt, durch Einhüllen der Gasleitungen in schlechte Wärmeleiter auf hoher Temperatur erhält; gleichgültig ob seit ihrer Entstehung lange oder kurze Zeit verflossen ist, liefern sie dann bei der Absorption fast nur Nitrit.

Diese Beobachtungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sind vollkommen richtig, und wir müssen sie so interpretieren, daß das Isostickstoffpentoxyd, der Typus der Nachprodukte, beim Erwärmen unter Sauerstoffabgabe in das Isostickstofftetroxyd, den Typus der Erstprodukte rückverwandelt wird, womit übereinstimmt, daß Isostickstofftetroxyd, wenn man es erwärmt oder

warm erhält, trotz Anwesenheit von Sauerstoff unverändert bleibt und sich nicht zum Isopentoxyd weiter oxydiert. Bei höherer Temperatur ist also die Dauerform der höheren Stickstoffoxyde das Isostickstofftetroxyd, das Erstprodukt, welches mit Alkali Nitrit und kein (oder kaum) Nitrat liefert.

Nun kennen wir als leicht herstellbares und abzuwägendes höheres Stickstoffoxyd vom Typus der Nachprodukte das alte bekannte Stickstofftetroxyd. An ihm mußte man die Richtigkeit obiger Aufstellungen leicht durch scharfe quantitative Versuche prüfen können. Geht — umgekehrt wie Isostickstofftetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur sich in Zeit von 100—200 Sekunden in normales Stickstofftetroxyd umwandelt — dieses normale Oxyd beim Erhitzen in Isooxyd über? Löst sich erwärmtes Stickstofftetroxyd, im Gegensatz zum kalten, in Alkalien nur zu Nitrit?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde wiederum nach von mir schon früher angegebener Vorschrift<sup>19)</sup> (S. 1286) eine größere Menge von flüssigem Stickstofftetroxyd hergestellt und in Glaskügelchen abgefüllt. Zur Analyse des Präparates wurde zunächst mehrmals je eines dieser Kügelchen in einer Glasstopfenflasche mit konz. Schwefelsäure geschüttet bis es zerbrach, und der Inhalt sich in der Säure vollständig gelöst hatte. Die Säure wurde dann auf bekannte Weise, einmal im Nitrometer, einmal durch Permanganat untersucht. Vier derartige Proben ergaben

$N/O = 1,99, 1,96, 1,98$  und  $1,95$ ,  
und es wurden

99,3 99,3 99 und 99,8%

des angewandten Stickstofftetroxyds in Gestalt von Stickoxyd im Nitrometer wiedergefunden. Geht schon aus diesen Zahlen hervor einmal, daß das angewandte Tetroxyd so gut wie rein ist, und zweitens, daß es sich unter diesen Umständen fast fehlerfrei und mit dem richtigen Verhältnis  $N/O = 2$  analysiert, so fand dies noch seine Bestätigung, als zweimal der Inhalt eines Kügelchens  $N_2O_4$  (etwa 0,4 g) in einem Wasserstoffstrom verdampft und in Natronlauge getragen wurde. Das wurde ähnlich ausgeführt, wie auch von Lunge und Berlin, indem man in eine trockene Drechselische Waschflasche das Kügelchen mit  $N_2O_4$  und einige kurze dicke Glassstäbchen legte, trockenen Wasserstoff durch die Flasche leitete und sie dabei — um zu verhindern, daß beim Zertrümmern des Kügelchens allzu plötzlich Drucksteigerung eintrete — in einer Kältemischung abkühlte. Nun wurde ein capillares Glasrohr angeschlossen, das

in eine gemessene Menge  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Natronlauge tauchte, durch Schütteln das Kügelchen mit  $N_2O_4$  zerbrochen und das Gemisch von  $H_2$  mit  $NO_2$  so lange durch das Alkali geleitet, bis das Gas auch keine Spur von Gelbfärbung mehr erkennen ließ. Trotzdem durch den Geruch wahrzunehmen war, daß ein geringer Teil der roten Dämpfe die Natronlauge unabsorbiert passierte, ließ deren Analyse doch 98,6 und 98,9% davon wiederfinden und das Verhältnis  $N/O$  stellte sich hier auf 1,99 und 2.

Eine Menge von 0,9369 g  $N_2O_4$  durch einen Wasserstoffstrom auf die gleiche Weise in Zinnchloridlösung getragen, ließ deren Jodtitration von 1020 auf 399, also um 621 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . J fallen. Berechnet sind für den Übergang des  $N_2O_4$  in  $N_2O$  611 ccm, so daß auch hier der glatte Übergang des Tetroxyds in Stickoxyd festgestellt ist.

Das Präparat war also so gut wie rein; denn es lieferte, durch einen Strom eines indifferenten Gases in Natronlauge getragen, das Atomverhältnis  $N/O = 2$ , d. h. halb Nitrit und halb Nitrat und zwar fast in berechneter Menge. Jetzt wurden dieselben Versuche wiederholt mit der Abänderung, daß man das Gasgemisch kurz vor der Absorption durch ein auf etwa 3—400° erhitzen Rohr von schwer schmelzbarem Glase streichen ließ. Dabei stellte sich allerdings heraus, daß man den Wasserstoff nicht beibehalten konnte, weil seine Mischung mit  $NO_2$  in der heißen Röhre explodierte. Er wurde also durch Kohlensäure ersetzt; da diese aber die Titration der salpetrigen Säure in vorgelegter Natronlauge sehr erschwert hätte, so wurde bei diesen Versuchen das Gasgemisch in Schwefelsäure aufgefangen. Vier Versuche ergaben  $N/O = 1,11, 1,04, 1,07$  und  $1,10$ , und dabei wurden 97,8, 97,4, 97,6 und 98,5% des angewandten  $N_2O_4$  in Form von Stickoxyd im Nitrometer wiedergefunden. Statt  $N/O = 2$  bei dem nicht erhitzen Gase findet man also nach dem Durchleiten durch ein erwärmtes Rohr  $N/O$  fast gleich 1; und da ferner Zinnchlorür beim erwärmten Gas dieselbe Abnahme des Titers aufwies wie beim nicht erwärmten, so ist der Schluß nicht von der Hand zu weisen, daß beim Erhitzen aus dem gewöhnlichen Stickstofftetroxyd das Isotetroxyd, aus dem Nachprodukt also das Erstprodukt wird. Wenn  $N/O$  nicht ganz auf 1 herunterkam, wie eine vollständige Umwandlung verlangen würde, so liegt das wohl nur daran, daß in dem Gasstrom, den man, um möglichst vollständige Absorption in der vorgelegten Schwefelsäure zu erzielen, sehr langsam fließen ließ, von der Stelle, wo er aufgeheizt wurde, bis zu der, wo die Absorption erfolgte, schon wieder Abkühlung und damit teilweise Rückbildung des normalen Tetroxyds stattfand.

In der Kälte geht also Isotetroxyd in gewöhnliches Tetroxyd über, in der Wärme verwandelt sich letzteres in die Isoverbinding zurück. Allerdings hat man sich auf Grund von Dampfdichtheitsbestimmungen daran gewöhnt, im Dampf des Tetroxyds bei höherer Temperatur, ebenso auch, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur mit großen Mengen eines indifferenten Gases gemischt wird, nicht mehr  $N_2O_4$ , sondern  $NO_2$ -Moleküle anzunehmen. Man spricht dann von Stickstoffdioxyd; und wenn

19) Lunge und Berlin (S. 809) bemängeln, daß ich in dieser Vorschrift angebe, ich hätte das  $N_2O_4$  „völlig farblos“ erhalten, während es in Wirklichkeit stets gelb gefärbt sei. Wenn nun auch das Wort „völlig“ von mir nicht gebraucht, sondern von L. u. B. hinzugefügt worden ist, so muß ich doch zugeben, daß meine Angabe, ich hätte zur Gewinnung von  $N_2O_4$  durch das grüne Kondensat aus NO und  $O_2$  Sauerstoff geleitet, bis er farblos geworden sei, zu Mißverständnissen leicht Anlaß geben kann. Ich wollte sagen „bis die grüne Färbung verschwunden und einer rein gelben Platz gemacht hat.“

auch ich als Zweifler an der Allgemeingültigkeit der Hypothese von Avogadro es nicht nötig hätte, so halte ich es doch für angebracht, meine Betrachtungen auch auf diesen Fall zuzuschneiden. Man wird nämlich wenig geneigt sein zu der Annahme, das Stickstoffdioxyd,  $\text{NO}_2$ , polymerisiere sich bei höherer Temperatur zu einem Isotetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; aber gerade so gut, wie man sich das normale Tetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , beim Erwärmen und beim Verdünnen mit indifferenten Gasen in Dioxyd  $\text{NO}_2$  zerfallen denkt, hindert uns nichts daran, das Gleiche vom Isotetroxyd anzunehmen und sein Molekül  $\text{N}=\text{O}=\text{O}=\text{O}=\text{N}$  in je zwei Moleküle Isodioxyd  $\text{N}=\text{O}=\text{O}$  gespalten zu denken. Daß dem gewöhnlichen Stickstoffdioxyd eine andere Konstitutionsformel, bei der beide Sauerstoffatome an Stickstoff gebunden sind, also entweder  $\text{O}=\text{N}=\text{O}$  oder aber

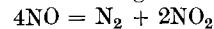


zukommt, begegnet keinem Zweifel. Wenn ich also in den folgenden Zeilen aus Zweckmäßigkeitssgründen nicht mehr vom Isotetroxyd, sondern vom Isodioxyd spreche, so meine ich doch damit immer noch dieselbe Substanz, das Erstprodukt, charakterisiert dadurch, daß es beim Lösen in Säuren und Alkalien ausschließlich oder fast ausschließlich salpetrige Säure liefert.

Stickstoffisodioxyd ist weit schwächer braun gefärbt als das normale Dioxyd. An der Stelle, wo letzteres das erhitzte Glasrohr passierte, ging die dunkelbraune Färbung des Gases in ein helles Braun gelb über. Dieser Farbenwechsel ist bekannt und hat bisher Anlaß zu der Annahme gegeben, beim Erhitzen zersetze sich  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO} + \text{O}$ , in ein Gemisch der farblosen Gase Stickoxyd und Sauerstoff. Diese Annahme kann jedoch nicht richtig sein. Denn dann hätten im Stickstoffdioxyddampf, der im Kohlensäurestrom überhitzt wurde, Gemische von je 2 Mol. Stickoxyd  $\text{NO}$  mit je 1 Mol. Sauerstoff  $\text{O}_2$  und sehr viel Kohlensäure vorgelegen, also mit einem außerordentlich verdünnten Sauerstoff-Kohlensäuregemisch. Fügt man zu so verdünntem Sauerstoff Stickoxyd in der für Bildung von  $\text{NO}_2$  berechneten Menge, so tritt die Reaktion sehr langsam ein, und Absorptionsmittel, gleichgültig ob Natronlauge, Schwefelsäure oder Zinnchlorür, nehmen, gleich dahinter geschaltet, nur geringe Mengen von Stickstoffverbindungen heraus, lassen also einen sehr großen Teil unverändert passieren. Hier aber hat uns der Versuch bis zu 98,5% des angewandten Stickstoffdioxyds zurückgeliefert; in dem erhitzen Dioxyd muß also wohl kein Stickoxyd-Sauerstoff gemischt, sondern eine Stickoxyd-Sauerstoff Verbindung vorgelegen haben, die sich in Schwefelsäure so löst, als sei sie  $\text{N}_2\text{O}_3$ , die aber bei der Absorption in Zinnchlorür ihre wahre Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{O}_4$  kundgibt, also Isostickstoffdioxyd.

Gehe ich mit der Temperatur des Glasrohres, durch welches Stickstoffdioxyd im Kohlensäurestrom geleitet wird, höher, bis zur Glühhitze, so absorbiert es sich schnell danach doch vollständig als Isostickstoffdioxyd. Dieser Körper ist also auch bei höheren Temperaturen beständig und stellt

offenbar die Dauerform der höheren Stickstoffoxyde bei Glühhitze und vielleicht auch bei Temperaturen über diese hinaus, bei  $2000^\circ$  und mehr vor. Halte ich damit zusammen, daß Stickoxyd sich beim Leiten durch ein glühendes Glasrohr teilweise nach der Gleichung



ersetzt, wobei ein gelbbraun gefärbtes Gas entsteht, das man bisher für Stickstoffdioxyd hielt, das aber nach dem oben Gesagten Isostickstoffdioxyd sein muß, und daß NO nach V. Meyer und Langen bei  $1690^\circ$  vollständig zerfallen sein soll, so drängt sich mir die Vermutung auf, daß die Stickstoffsauerstoffverbindung, welche sich bei noch höheren Temperaturen, in der Hochspannungsflamme, aus Luft bildet, gar nicht Stickoxyd ist, wie man bisher allgemein annimmt, sondern daß dabei sofort, indem sich ein Mol. Stickstoff in seine Atome spaltet, und je eines von diesen sich direkt mit einem Molekül Sauerstoff vereinigt,  $\text{N}=\text{O}=\text{O}$ , also Isostickstoffdioxyd entsteht. Jedenfalls ist der direkte Beweis, daß sich in der Hochspannungsflamme Stickoxyd bildet, niemals geführt worden, da es bisher an Methoden dafür fehlte. Stets hat man ja bisher beim Auffangen der in der Hochspannungsflamme entstandenen nitrosen Gase salpetrige Säure gefunden und daraus eine vorausgegangene Stickoxydbildung nur erschlossen. Wir wissen aber jetzt, daß die salpetrige Säure sich gerade so gut durch Vorausgehen einer Isostickstoffdioxydbildung erklären läßt.

Ich möchte daher den Fachgenossen, welche sich mit diesen Fragen beschäftigen, eine Beobachtung von mir (S. 1290) in das Gedächtnis zurückrufen, mit deren Hilfe man die Frage, was in der Hochspannungsflamme wirklich entsteht, sollte beantworten können. Ich habe seinerzeit nachgewiesen, daß hochkonzentrierte Schwefelsäure aus Stickoxyd-Sauerstoffgemischen, denen man nicht genügend Zeit zur vollständigen Oxydation des Stickoxyds gegeben hat, Stickoxyd als solches aufnimmt, so daß man nachher in solcher Schwefelsäure den Wert  $\text{N}/\text{O}$  kleiner als 1, kleiner als für salpetrige Säure berechnet, findet. Für reines Stickoxyd berechnet er sich ja zu 0,66 und wurde auch wirklich (S. 1290) so gefunden. Saugt man also aus einer Hochspannungsflamme die nitrosen Gase ab und bringt sie schnell in hochkonzentrierter Schwefelsäure zur Absorption, zeigt dann die Analyse dieser Säure  $\text{N}/\text{O} = 1$ , so enthielten die Gase Isostickstoffdioxyd; findet man aber  $\text{N}/\text{O}$  unter 1, so ist wirklich, wie man bis jetzt allgemein glaubt, Stickoxyd in ihnen enthalten.

#### Höhere Stickoxyde aus Stickstofftetraoxyd und Sauerstoff.

Daß flüssiges Stickstofftetraoxyd, in Sauerstoff vergast, höhere Stickstoffoxyde liefert und mehr Zinnchlorür oxydiert, als das Tetroxyd selbst, habe ich schon vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren nachgewiesen (S. 1299). Ich habe jetzt die Versuche in anderer Form wiederholt, nämlich genau so, wie oben das Stickstofftetraoxyd im Wasserstoffstrom analysiert wurde. Der Wasserstoff wurde durch Sauerstoff ersetzt und zunächst untersucht, wie sich das Gemisch benimmt, wenn man es in Natronlauge zur Absorption bringt. In diesen Versuchen gab die Analyse der Natronlauge die Werte  $\text{N}/\text{O} = 2,01, 2,00$ , und es wurden

98,8, 98,8 und 98,9% der angewandten Substanz in der Natronlauge wiedergefunden.

Als dagegen das Gasgemisch in Schwefelsäure aufgefangen wurde, zeigte sich wiederum, daß N/O nicht ganz gleich 2 gefunden wird; in sieben Versuchen fand sich N/O = 1,93, 1,98, 1,93, 1,94, 1,93, 1,94, 1,94, und nur 86,7, 96,6, 95, 94,7, 96,4, 96,7 96,4% der angewandten Substanz fand sich in der Schwefelsäure wieder. Versuche im Luftstrom gaben nicht ganz so erhebliche Abweichungen vom Normalen; immerhin waren sie deutlich; denn es ergab sich in Luft N/O = 1,95, 1,95, 1,95, 1,99, 1,99, und es fanden sich 96, 96,1, 95,7, 96,6, 96,9% der angewandten Substanz in der Schwefelsäure vor.

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, daß Stickstofftetroxyd, direkt durch Zerbrechen eines Kugelchens unter Schwefelsäure in dieser gelöst, so gut wie richtige Zahlen liefert; man muß also schließen, daß beim Lösen in Luft oder Sauerstoff aus ihm eine neue Verbindung entstanden ist, die sich nun nicht mehr so glatt in Schwefelsäure zu halb  $\text{HNO}_3$  und halb  $\text{HNO}_2$  löst, sondern etwas mehr  $\text{HNO}_2$  liefert. Wir wissen auch, daß die Eigenschaft, sich nicht glatt in Schwefelsäure zu lösen, den beiden höheren Stickoxyden aus der Klasse der Nachprodukte, also  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_7$ , zukommt; und wir ziehen daher den Schluß, daß eines dieser beiden Oxyde oder ein Gemisch von beiden beim Lösen von flüssigem Stickstofftetroxyd in Sauerstoff entsteht.

Dann muß sich dieses höhere Oxyd auch durch Zinnchlorür nachweisen lassen! In der Tat zeigte die Abnahme des Titers einer Zinnchlorürlösung von 1308  $1/10\text{-n}$ . J auf 328  $1/10\text{-n}$ . J, als 1,0718 g  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Sauerstoffstrom vergast hindurchgeleitet wurden, daß eine Oxydation schon etwas über  $\text{N}_2\text{O}_5$  hinaus eingetreten ist. Das Endstadium  $\text{N}_2\text{O}_7$  konnte allerdings auf diesem Wege nicht erreicht werden, vermutlich weil die Vergasung des  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Sauerstoffstrom gleich nach dem Zerbrechen des Kugelchens so lebhaft einsetzt, daß es an dem für  $\text{N}_2\text{O}_7$ -Bildung nötigen mindestens neunfachen Sauerstoffüberschuß fehlt.

Leider ist es bisher nicht gelungen, die höheren Stickstoffoxyde in flüssigem oder gar in festem Zustande durch Abkühlen von Gemischen von wenig Stickoxyd mit viel Sauerstoff zu erhalten. Stets schlug sich aus diesen Gemischen das altbekannte  $\text{N}_2\text{O}_4$  nieder, und zwar entweder in flüssigem Zustande, wenn man mit Eiswasser oder einer Kältemischung abkühlte, oder in fester Form, sobald eine Mischung von fester Kohlensäure mit Äther zur Anwendung kam. Auch als durch flüssiges  $\text{N}_2\text{O}_4$  reiner Sauerstoff geleitet wurde, nahm es nichts davon auf, selbst bei Temperaturen bis zu  $-20^\circ$  herab nicht; und noch stärkere Abkühlung war zwecklos, da bei  $20^\circ$  das  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu gelben Krystallen erstarrt. Offenbar ist bei Temperaturen um den Nullpunkt herum und noch wesentlich tiefer das Bestreben des  $\text{N}_2\text{O}_4$ , in den flüssigen oder gar festen Zustand überzugehen, und das des Sauerstoffs, dabei gasförmig zu bleiben, größer als die chemische Affinität, welche die beiden in den höheren Oxyden  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_7$  zusammen hält. Durch einfache Abkühlung ist also das Molekül zum Zerfall zu bringen, etwa so, wie man das Kohlensäurehydrat

$\text{H}_2\text{CO}_3$ , welches man Grund hat in den wässerigen Lösungen von Kohlensäure anzunehmen, durch einfache Abkühlung in Eis und Kohlendioxyd zerlegen kann. Hoffnung, die höheren Stickstoffoxyde wirklich zu fassen, besteht also erst bei ganz niedrigen Temperaturen, wo der Sauerstoff selbst die Tendenz hat, sich zu verflüssigen oder fest zu werden. Ich habe daher die Absicht, gelegentlich zu untersuchen, ob man sie aus Stickoxyd und flüssiger Luft oder flüssigem Sauerstoff nicht doch noch erhält.

#### A b s c h n i t t V d e r A r b e i t v o n L u n g e u n d B e r l .

Im Abschnitt V (S. 881) erörtern Lungé und Berl die Frage nach der Existenz von  $\text{N}_2\text{O}_3$  im Gaszustande nochmals und im Hinblick auf Avogadro's Hypothese. Da sie das Bestehen von Stickstofftrioxyd im Gaszustande bestreiten, fällt für sie natürlich mein Zweifel an Avogadro's Lehre fort. Diese Streitfrage ist allerdings für die Chemie des Bleikammerprozesses gegenstandslos geworden in dem Augenblicke, wo festgestellt wurde, daß die roten Gase, welche durch Luftüberdrusse aus Stickoxyd zuerst entstehen, und die sich chemisch wie  $\text{N}_2\text{O}_3$ , wie ein Anhydrid der salpetrigen Säure verhalten, doch  $\text{N}_2\text{O}_4$ , Isostickstofftetroxyd, sind. Denn die Dampfdichtebestimmungen des  $\text{N}_2\text{O}_3$  von Ramsay und Cundall, von Lungé und Porschnew und auch von mir beziehen sich nur auf rote Gase ohne Sauerstoffüberschuß oder auf Gemische von NO mit  $\text{NO}_2$  und weisen nur für diesen Fall nach, daß die Annahme einer Verbindung von NO mit  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_3$  mit Avogadro's Hypothese nicht vereinbar ist. Dagegen liegen Versuche über die Raumerfüllung des Isostickstofftetroxyds nicht vor, und ich würde auch nicht, wie man sie anstellen sollte, da die Substanz sich unter der Hand zum Isostickstoffpentoxyl weiter oxydiert; wir wissen also nicht und können auch vorläufig gar nicht feststellen, ob auch die Dampfdichte dieser Substanz sich nicht mit Avogadro's Lehre verträgt.

Kann man also in Zukunft meinen Ansichten über die Oxydation des Stickoxyds durch Luftüberschuß beipflichten und doch Anhänger von Avogadro's Hypothese bleiben, so will ich immerhin betonen, daß ich ihre Allgemeingültigkeit nach wie vor bezweifeln muß.

Ich hatte (S. 1298) seinerzeit zwei Gründe, an die Existenz des Stickstofftrioxyds,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , im Gaszustande, die mit Avogadro's Hypothese nicht vereinbar ist, zu glauben. Der eine Grund war, daß ich nachweisen konnte, daß bei der Oxydation des Stickoxyds mit Luft und mit Sauerstoff zu Anfang ein Erstprodukt und später ein davon verschiedenes Nachprodukt entsteht. Da man allgemein — ich eingeschlossen — der Ansicht war, das Nachprodukt sei  $\text{N}_2\text{O}_4$ , so mußte das Erstprodukt wohl  $\text{N}_2\text{O}_3$  sein. Jetzt, wo man weiß, daß das Nachprodukt  $\text{N}_2\text{O}_5$  bis  $\text{N}_2\text{O}_7$ , das Erstprodukt  $\text{N}_2\text{O}_4$  bis  $\text{N}_2\text{O}_6$  ist, fällt dieser Grund fort.

Der zweite Grund war, daß ein molekulares Gemisch von NO mit  $\text{NO}_2$ , auch ein solches, das einen Überschuß von NO enthält, sich chemisch stets wie  $\text{N}_2\text{O}_3$ , wie das Anhydrid der salpetrigen

Säure verhält. Dieser Grund bleibt bestehen; und nachdem auch die vorjährige Diskussion<sup>20)</sup> auf der Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft keine befriedigende Erklärung für diese Tatsache zutage förderte, bleibt mein Glaube an die Existenz von  $N_2O_3$  in Gasform nach wie vor berechtigt. Folgerichtig, wie selbst Lungé und Berlin (S. 807 und 881) zugeben, ergibt sich daraus der Zweifel an der Allgemeingültigkeit von Avogadro's Hypothese; und auch die stärksten kritischen Worte<sup>21)</sup> sind nicht imstande, ihn zu erschüttern.

Ich habe aber, da die Feststellung,  $NO + NO_2$  verhalte sich wie  $N_2O_3$ , vielfach an kurze Zeit oxydiertem Stickoxyd gemacht worden ist, das bisher allerdings ziemlich allgemein für  $NO + NO_2$  hielt, während wir jetzt wissen, daß es Iso- $N_2O_4$  ist, doch für nötig gehalten, sie an zweifellosen synthetisch erzeugten Gemischen von  $NO$  und  $NO_2$  nachzuprüfen. Wiederum wurde ein Kugelchen mit einer gewogenen Menge  $N_2O_4$  in eine trockene Drechselche Waschflasche gebracht, eine gemessene Menge  $1/1\text{-n. NaOH}$  vorgelegt und nun zunächst durch einen Wasserstoffstrom alle Luft aus dem Apparat verdrängt. Darauf wurde der Wasserstoff durch Stickoxyd ersetzt, die Waschflasche in einer Kältemischung gut abgekühlt und durch Schütteln das Kugelchen zerbrochen. Der gelbe Inhalt ( $N_2O_4$ ) nahm dabei augenblicklich eine grüne Farbe an — flüssiges  $N_2O_3$  ist ja blau bis grün gefärbt — und gäste im Stickoxydstrom langsam fort. Zeigte der Gasinhalt der Waschflasche auch keinen Schimmer einer Gelbfärbung mehr, so wurde das Stickoxyd wieder durch Wasserstoff vertrieben. Schließlich wurde in der Natronlauge durch Rücktitration mit Säure die Menge der aufgefundenen Stickstoffsäure und durch Oxydation mit Permanganat deren Natur, ob salpetrige oder Salpetersäure oder ob ein Gemisch beider, bestimmt.

Drei derartige Versuche ergaben  $N/O = 0,98$  0,99 und 0,99; von dem angewandten  $N_2O_4$  wurden 196,42, 196,22 und 197% wiedergefunden. Diese Zahlen zeigen erstens, daß reines Nitrit entstanden ist (berechnet  $N/O = 1$ ) und zweitens, daß je 1 Mol.  $NO_2$  aus dem Stickoxydüberschuß genau je 1 Mol.  $NO$  entnommen hat (berechnet 200% Ausbeute). Kein Zweifel; hier hat sich ein Gemisch von  $NO_2$  mit viel  $NO$  genau so verhalten, als sei in ihm eine Verbindung  $N_2O_3$  vorhanden. Und wir lernen hier noch eins, nämlich daß die bisher allgemein — auch von mir — gehalte Annahme, Gemische von  $NO_2$  und  $NO$  lösen sich in Natronlauge zu einem Gemenge von etwas mehr Nitrat als Nitrit, indem also  $N/O$  etwas höher als 1 ausfiele, falsch ist. Diese Lösungseigenschaft kommt also nicht dem  $NO + NO_2$ -Gemisch, sondern lediglich, wie oben nachgewiesen, dem bisher für ein solches Gemisch gehaltenen Isostickstofftetroxyd oder dem Hexoxyd zu.

Luther<sup>22)</sup> sucht über die Schwierigkeit, diesen Versuch anders zu erklären wie ich, der ich im Gemenge von  $NO$  mit  $NO_2$  — allerdings im Widerspruch mit Avogadro's Regel — die

chemische Verbindung  $N_2O_3$  annehme, in der Weise hinwegzukommen, daß er meint, es liege doch ein Gemenge vor, aber das  $NO_2$  bilde mit Alkali primär ein instabiles Hyponitrat, das sich durch  $NO$  zum Nitrit reduzieren lasse. Er wird mir aber zugeben, daß ein derartiges Hyponitrat sich noch weit leichter von Zinnchlorür zum Nitrit und dann weiter zum Stickoxydul müßte reduzieren lassen. Wäre seine Vermutung richtig, so müßte aus einem Gemenge von  $NO$  mit  $NO_2$  Zinnchlorür nur das letztere unter Bildung von  $N_2O$  absorbieren; alles  $NO$  aber unverändert durchlassen. Der Versuch wurde genau wie oben mit Natronlauge angestellt; einmal mit 0,5889 g  $N_2O_4$  und ein zweites Mal mit 0,7416 g  $N_2O_4$ . Der Zinnchlorürting ging im ersten Fall von 1017  $1/10\text{-n. J}$  auf 498, im zweiten auf 380 zurück; seine Abnahme betrug also 519 und 637. Berechnet sind für  $NO_2$  384 und 483 für  $NO + NO_2 = N_2O_3$  512 und 644. Das Ergebnis spricht unzweifelhaft wider für das Bestehen des  $N_2O_3$  im Gaszustande, kann also meine Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit von Avogadro's Hypothese nur bestärken.

Ich möchte aber meinen früheren Ausführungen über diesen Punkt (S. 1298) noch nachtragen, daß ich etwas besonders Umstürzlerisches in meiner Auffassung nicht mehr erblicken kann, sondern im Gegen teil meine, hier bei den Gasen ein Verhalten aufgefunden zu haben, mit dessen Vorkommen bei Flüssigkeiten man sich seit etwa 20 Jahren vertraut gemacht hat. Was für die gasförmigen Körper das Gesetz von Gay-Lussac mit der daraus abgeleiteten Hypothese von Avogadro bedeutet, das sind bekanntlich für Flüssigkeiten die Gesetze über die Gefrierpunktserniedrigung und über den osmotischen Druck. Kaum hatte man diese Gesetze aufgefunden, so stellte sich heraus, daß sie auf ganze Klassen von chemischen Verbindungen, auf die Säuren, Basen und Salze nicht stimmen, außer wenn man diese Körper, trotzdem sie sich chemisch stets wie ein einziges Molekül verhalten, in Lösung in Teilmoleküle, zwei und mehr, gespalten denkt. Arrhenius war es, der zuerst diesen Gedanken ausführte (1887), und heute ist den meisten Chemikern schon in Fleisch und Blut übergegangen, daß in einer Kochsalzlösung nicht Chlornatrium-moleküle anzunehmen sind, sondern Chloratome und Natriumatome, begabt mit positiven und negativen elektrischen Ladungen, welche für diese Atome das Bestehen im freien Zustande in Form von Ionen ermöglichen. Immerhin kann die Spaltung des Chlornatriums in Chlorionen und Natrium-ionen keine so vollkommene sein, daß diese beiden sich in der Lösung so bewegen, als gingen sie einander nichts an, wie es etwa bei einer gemeinschaftlichen Lösung von Glycerin und Zucker in Wasser der Fall sein wird. Ein gewisser Zusammenhang zwischen den Chlorionen und den Natriumionen muß vielmehr noch bestehen, wenn er auch vielleicht nicht so aufzufassen ist, daß dauernd das selbe Chloratom sich an dasselbe Natriumatom bindet, wie wir es beim festen Chlornatrium annehmen, sondern daß ein Chloratom nacheinander im Wechsel mit vielen Natriumatomen zusammentritt und sich wieder davon löst. Aber anders als durch ein derartiges, wenn auch beschränktes Gebundensein ist es nicht zu erklären,

<sup>20)</sup> Diese Z. 19, 1017 (1906).

<sup>21)</sup> Bredig, diese Z. 20, 308 (1907).

<sup>22)</sup> Z. f. Elektrochem. 12, 544.

daß nur, wenn Chlorionen und Natriumionen in genau gleicher Zahl vorhanden sind, die Lösung die Eigenschaften des Chlornatriums zeigt; überwiegt die Zahl der Chlorionen auch nur um ein geringes, was man lokal dadurch hervorrufen kann, daß man einen elektrischen Strom durch die Kochsalzlösung leitet, so zeigt die Flüssigkeit die Eigenschaften des Chlors, bleicht und macht aus Jodkalium Jod frei, und überwiegen die Natriumionen, so zersetzen diese das Wasser, machen Wasserstoff frei und bilden Natriumhydroxyd, so daß die Lösung alkalisch wird.

Kann man nicht annehmen, daß manche Gase sich ähnlich verhalten? Kann man sich nicht vorstellen, daß der Salmiakdampf allerdings, wie es seine Dampfdichte ausweist, in HCl und NH<sub>3</sub> gespalten ist, daß aber doch diese beiden noch in beschränkter Weise aneinander gebunden sind, etwa so, daß das HCl-Molekül nacheinander mit vielen NH<sub>3</sub>-Molekülen und umgekehrt jedes NH<sub>3</sub> nacheinander mit vielen HCl-Gruppen zusammentritt, so daß jedes HCl- und jedes NH<sub>3</sub>-Molekül zwar den größten Teil der Zeit ungebunden ist, also jedes für sich in diesem größten Teil seiner Existenzzeit den Raum in Anspruch nimmt, als gingen HCl und NH<sub>3</sub> teilnahmslos nebeneinander her, daß aber doch nach Umfluß eines kleinen Zeitraumes jedes einzelne HCl-Molekül sich für eine noch viel kleinere Spanne Zeit in den Bann einer NH<sub>3</sub>-Gruppe begibt? Mit einer solchen Annahme wäre jedenfalls erklärt, daß Salmiakdampf keineswegs, wie man bei einer dauernden Trennung in HCl und NH<sub>3</sub> annehmen sollte, die Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases zeigt; er greift Metalle, wie Eisen, nicht entfernt so schnell an, wie dieses<sup>23)</sup>; dem Chlorwasserstoffgehalt des Salmiakdampfes mangelt eben, wenn man sich zu obigen Anschauungen bekennt, eine Eigenschaft, die für den chemischen Charakter einer Verbindung wesentlich bestimmend ist, die daurende Ungleicheit.

Denselben Gedankengang möchte ich auch auf das Stickstofftetroxyd anwenden. Seine Raumerfüllung ist so, als sei NO und NO<sub>2</sub> getrennt voneinander in ihm vorhanden. Aber es zeigt die für Stickoxyd ganz typische Eigenschaft, sich in alkalischen Laugen und in Wasser nicht zu lösen, nicht mehr. Beides könnte sich miteinander vertragen, wenn man annehmen wollte, NO und NO<sub>2</sub> seien in der Tat den größten Teil der Zeit unverbunden nebeneinander, aber eine beschränkte Verbindung bestehe doch in der Form, daß jedes NO-Molekül

<sup>23)</sup> Ich habe gefunden, daß blanke Eisendrehsäpne, in einem schwer schmelzbaren Glasrohr unter Überleiten von Wasserstoff zur Rotglut erhitzt, ihren Glanz behalten, wenn man über sie weg ein Quantum Salmiak, den man schon vorher in das Rohr gebracht hat, sublimieren läßt, aber augenblicklich matt werden und sich mit Chlorür oder Chlorid überziehen, wenn man etwas Chlorwasserstoffgas dem Wasserstoff beimischt. Mit einem Schützen des Eisens vor dem Angriff des Chlorwasserstoffs durch das beigemischte Ammoniak im Salmiakdampf, ist das Blankbleiben im ersten Fall natürlich nicht zu erklären; denn ein solcher Schutz setzt eben die Möglichkeit des HCl, sich mit NH<sub>3</sub> zu verbinden, die man im Salmiakdampf aber leugnet, voraus.

nach Umfluß einer gewissen sehr kleinen Zeit sich mit irgend einem der NO<sub>2</sub>-Moleküle für eine noch viel kleinere Zeit, für einen Moment nur, verbinde, um sich sofort wieder davon zu trennen und jene sehr kleine Zeit hindurch wieder ein ungebundenes Dasein zu führen. Während dieses Moments wäre die Raumerfüllung des N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gases natürlich nur die Hälfte von der seiner Komponenten NO und NO<sub>2</sub>; aber da dieser Moment selbst verschwindend klein sein kann gegenüber der Zeit, welche die beiden getrennt voneinander verbringen, so kann die durchschnittliche Raumerfüllung des Gases doch der eines wahren Gemisches von NO mit NO<sub>2</sub> so nahe kommen, daß sie damit identisch zu sein scheint.

Ich wiederhole jedoch, was ich schon einmal sagte (S. 1296), daß es sich hier um Ansichten handelt, die man billigen oder abweisen kann, daß aber die Stellungnahme dazu keinen Einfluß auf meine Theorie des Bleikammerprozesses hat. Denn für diese reicht sogar aus, was auch Lunge annimmt, daß ein molekulares Gemisch von NO mit NO<sub>2</sub> sich chemisch wie das Anhydrid der salpetrigen Säure verhält, und daß, wenn man von dem neu entdeckten Isostickstofftetroxyd absieht, die Bleikammer zum größten Teil von einem solchen Gemisch erfüllt ist. Lunge und Berlin nehmen auch Kenntnis von dieser meiner Erklärung (S. 862 Anmerkung), lassen sich aber dadurch nicht hindern, immer wieder aus ihrem vermeintlichen Nachweis der Nichtexistenz von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Gaszustande den Schluß zu ziehen, meine Theorie sei unhaltbar. Ich muß daher erneut betonen: mit demselben Recht, mit welchem Lunge, der ja jahrelang hartnäckig für die Existenz der N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Gaszustand gekämpft hat, in dem Augenblick, wo er glaubte, einschen zu müssen, daß er sich doch geirrt habe, aufstellte, seine Theorie gelte auch für diesen Fall, man müsse nur einfach da, wo man früher N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geschrieben habe, jetzt NO + NO<sub>2</sub> schreiben, mit demselben Rechte kann ich verlangen, daß der selbe Lunge mir erlaubt, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu schreiben, wo anders Denkende, die sich auch heute noch nicht entschließen können, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Gaszustand als chemisches Individuum anzunehmen, vielleicht NO + NO<sub>2</sub> schreiben würden. Die Hauptsache ist und bleibt, daß der strittige Körper sich wie das Anhydrid der salpetrigen Säure benimmt; und Lunge und Berlins Forderung, dies müßte für meine Reaktionen erst bewiesen werden, ist gar nicht am Platze in einer Abhandlung, wo die Autoren meinen Nachweis, daß ein Gemisch von Stickoxyd mit Luftüberschuß nach nur 1 Sekunde in Schwefelsäure geleitet, hier glatt salpetrige Säure (in Form von Nitrosulfosäure) liefert, nur bestätigen können. Das ist Beweis genug.

#### Abschnitt VI der Arbeit von Lunge und Berlin

Im Abschnitt VI (S. 883) schließlich gehen Lunge und Berlin zu meiner Theorie des Kammerprozesses über und halten mir erstens entgegen, daß es untrüglich sei, die bei diesem Prozeß notorisch vor sich gehende massenhafte Bildung von Nitrosulfosäure zu verschweigen. Dem gegenüber wiederhole ich, daß ich die Möglichkeit dieser Bil-

dung von jeher bestritten habe<sup>24)</sup> und noch bestreite, und daß ich nicht begreifen kann, wie man dieser offenen Erklärung gegenüber immer wieder aufstellen kann, daß ich „wohlweislich<sup>25)</sup>“ ver-schweige, was mir unbequem sei. Was würde denn Lunge sagen, wenn ich ihm gegenüber behaupten wollte, er gehe meiner wiederholten Aufforderung, doch endlich mit Beweisen herauszurücken für seine Behauptung, in der Bleikammer entstehe massenhaft Nitrosulfosäure — einer Aufstellung, deren Ablehnung mir das Epitheton „unge-heuerlich“ eintrug — „wohlweislich“ aus dem Wege? Und doch könnte ich ihm das Ausweichen mit viel größerem Rechte vorwerfen, wie er mir das Verschweigen; denn den gedachten Beweis ist er in der Tat bis zum heutigen Tage schuldig geblieben; und ich kann nicht zugeben, daß er durch die stets wiederholte Behauptung, er sei geliefert, ersetzt wird. Im Gegenteil wird auch anderen Leuten, die sich nicht von meinem Standpunkte aus mit dem Kammerprozeß befassen, dieses Entstehen der Nitrosulfosäure in der normalen Kammer immer unwahrscheinlicher; so erklärt Littmann<sup>26)</sup> geradezu, sie sei, wenn sie entstehe, dem Prozeß schädlich, und es sei Pflicht jedes Schwefelsäurefabrikanten, ihrer Bildung entgegen zu arbeiten.

Aber es ist ja ganz unnötig, einer Ansicht — und mehr ist Lungs Behauptung nicht — eine andere Ansicht entgegen zu stellen, wenn man über Beweise gegen sie verfügt. Und ich habe es schon bewiesen (S. 1313), daß die Nitrosulfosäure, HO . SO<sub>2</sub> . NOHO, das Zwischenprodukt, welches auch von Lunge und Berl., wie auch von Littmann anerkannt wird, aus Nitrosulfosäure nur bei gewissen Schwefelsäurekonzentrationen darzustellen ist, die über 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (entsprechend etwa 60° Bé.) liegen, und nur durch Reduktionsmittel, wie Kupfer und Quecksilber, nicht aber durch schweflige Säure. Und erst bei Konzentrationen von 80% und darunter tritt die Wirkung der schwefligen Säure ein, unter diesen Umständen wirken aber Kupfer und Quecksilber nicht. Und da ich ferner bewiesen habe, daß sich Nitrosulfosäure leicht aus schwefliger Säure und salpetriger Säure bildet, selbst wenn nur Schwefelsäure von 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anwesend ist, so ist der logische Schluß, den jeder Unbefangene ziehen muß, daß in Schwefelsäure von 80% und darunter die Nitrosulfosäure teilweise bis vollständig in Schwefelsäure und salpetrige Säure aufgespalten ist, und die schweflige Säure nur aus letzterer, auch in der Bleikammer nur aus letzterer, Nitrosulfosäure zu bilden imstande ist. Und was haben Lunge und Berl. dem zu entgegnen (S. 888) „Wir glauben nicht an einen fundamentalen Unterschied in der Wirkung des Quecksilbers oder Kupfers einerseits, der schwefligen Säure andererseits bei der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure,

demzufolge die Metalle direkt, die schweflige Säure nur auf das Hydrolysenprodukt, die salpetrige Säure, zu wirken vermöge“.

Da hört nun allerdings die Naturgeschichte auf; und die Glaubenslehre fängt an. Wer, statt einen einfach anzustellenden Versuch zu wiederholen, erklärt, er glaube nicht daran, mit dem kann ich nicht mehr streiten; er muß aber auch darauf verzichten, als Naturforscher ernst genommen zu werden. Jetzt wird mir auch verständlich, wie Lunge mir vor zwei Jahren<sup>27)</sup> vorwerfen konnte, ich sei päpstlicher als der Papst, womit er seine Unfehlbarkeit im Reiche der Schwefelsäure aufstellte. Aber ich möchte beileibe nicht für noch päpstlicher gelten, ich fühle mich als Reformator mehr am Platze.

Nicht für Lunge und Berl., aber für andere Fachgenossen, die auf Beweise mehr Wert legen als auf Ansichten, gebe ich im folgenden eine Beschreibung des in kürzester Frist anzustellenden Versuches, der den großen Unterschied in der Wirkung von Quecksilber und von schwefliger Säure auf Nitrosulfosäure nachweist. Man löse in 11 konz. Schwefelsäure (ich nahm solche von 97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 10 g Natriumnitrit und 5 g fein gepulverten Kupfervitriol unter Schütteln auf. Von dieser kupferhaltigen Nitrosulfosäurelösung verdünne man je 100 ccm mit 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 g Eis und bringe von der unverdünnten, sowie von diesen sieben verd. Säuren zweimal je 50 ccm in 16 kleine Erlenmeyerkolben. Die eine Serie von acht verschiedenen Konzentrationen schüttelt man je mit einem Tropfen Quecksilber; in die andere leitet man Schwefeldioxyd ein. In allen Fällen, wo Nitrosulfosäure entstand, mußte sich dies durch Bildung des stark gefärbten Kupfersalzes, also durch intensive Bläuung verraten; und die Schnelligkeit, mit der diese eintrat, gab sogar einen ungefähren Maßstab für die gebildete Menge. Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle, von der die erste Kolonne den Prozentgehalt der Schwefelsäure, welche die Nitrosulfosäure gelöst enthielt, die zweite die entsprechenden Bé.-Grade, die dritte das Ergebnis des Schüttelns mit Quecksilber und die vierte das des Einleitens von Schwefeldioxyd enthält:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Bé' %	Mit Hg geschüttelt	SO <sub>2</sub> eingeleitet
97	66	Prachtvoll blau	Ungefärbt
91	65	Schmutzig blau	Ungefärbt
85	63	Schwach blau	Erst nach 15 Min. blau
79	60	Erst nach 15 Min. blau	Nach 1 Min. blau
73	57	Ungefärbt	Sofort intensiv blau
67	53	Ungefärbt	Sofort blau, aber bald entfärbt
61	49	Ungefärbt	Schwach blau, bald entfärbt
55	45	Ungefärbt	Ungefärbt, NO-Ent- wicklung

Ich denke, die Ergebnisse reden eine sehr deutliche Sprache. Aus der dritten Spalte geht klar

<sup>24)</sup> Liebigs Ann. **248**, 125.

<sup>25)</sup> Diese Z. **17**, 1660 (1904), Anm.

<sup>26)</sup> Diese Z. **19**, 1187 (1906).

<sup>27)</sup> Diese Z. **18**, 67 (1905).

hervor, daß schon die erste Verdünnung mit 10% Wasser, auf 91% Gehalt des Lösungsmittels an  $H_2SO_4$  den Gehalt an Nitrosulfosäure merklich verringert, die zweite auf 85% ihn stark verkleinert, die dritte auf 79% ihn beinahe und die vierte auf 73% ihn ganz zum Verschwinden bringt. Denn das passendste Reduktionsmittel, welches uns für Nitrosulfosäure bekannt ist, das Quecksilber, gibt für eine Lösung davon in 73%iger Schwefelsäure, entsprechend 57° Bé., bei Gegenwart von Kupfer, keine Blaufärbung mehr. Daß aber dieses Ausbleiben der Bläbung nicht daher röhrt, daß etwa das nitrosisulfosaure Kupfer in 57grädiger Schwefelsäure nicht mehr beständig ist, das zeigt ein Blick auf Spalte 4, welche die Ergebnisse der Einwirkung von Schwefeldioxyd vorführt. Gerade bei dieser Verdünnung zeigt sich hier das Maximum der Blaufärbung und diese bleibt stundenlang bestehen; erst bei noch größeren Verdünnungen, bei 67, 61 und 55% tritt die Vergänglichkeit der Nitrosulfosäure, ihre Aufspaltung in Stickoxyd und Schwefelsäure in Erscheinung. Die Hauptsache aber ist, daß gerade in den stärksten Konzentrationen Schwefeldioxyd überhaupt keine Färbung zeigt.

Ich vermag nicht einzusehen, wie man leugnen kann, daß hier zwei voneinander ganz verschiedene Reaktionen vorliegen, und da ferner einwandfrei bewiesen ist und auch von keiner Seite bestritten wird, daß der Körper, welcher beim Schütteln mit Quecksilber blau wird, Nitrosulfosäure ist, so ist klar, daß dieser Körper in den verdünnteren der untersuchten Schwefelsäuren nicht mehr vorhanden ist. Aber in diesen ist an seine Stelle ein anderer Körper getreten, der nun mit  $SO_2$  zu reagieren imstande ist, wieder unter Bildung der blauen Nitrosulfosäure. Nach allem, was wir wissen, kann dieser andere Körper nur salpetrige Säure sein; denn für diese habe ich nachgewiesen (S. 1315), daß sie sogar in Schwefelsäure von 1,55 spez. Gew. (50° Bé.) mit schwefliger Säure zu Nitrosulfosäure zusammentritt.

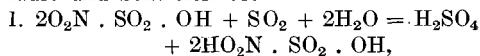
Wir haben also in diesen beiden Reaktionen ein Mittel gefunden, die Frage, bei welchen Schwefelsäurekonzentrationen die Hydrolyse der Nitrosulfosäure einsetzt, und wo sie vollendet ist, eine Frage, die selbst Trautz<sup>28)</sup>, obwohl mit allem Rüstzeug der modernen physikalischen Chemie ausgestattet, nicht erledigen konnte, einwandfrei zu beantworten. Schon bei 85%  $H_2SO_4$  (63° Bé.) beginnt die Spaltung der Nitrosulfosäure in salpetrige Säure und Schwefelsäure; bei 79%  $H_2SO_4$  (60° Bé.) ist sie stark vorgeschritten und bei 73%  $H_2SO_4$  (57° Bé.) ist sie vollendet. Diese Zahlen gelten aber nur für gewöhnliche Temperatur; erwärmt man, so verschieben sich die Angaben der Tabelle, indem schon in 91%iger und nach einiger Zeit selbst in 97%iger Schwefelsäure mit Schwefeldioxyd Blaufärbung zu erzielen ist; die Zersetzung der Nitrosulfosäure und die Abspaltung von salpetriger Säure daraus nimmt also mit der Temperatur zu, und bei 100 bis 200° kann man annehmen, daß sie auch in 79%iger Schwefelsäure (60° Bé.) vollkommen aufgespalten ist. Es bleibt also bei meiner Äußerung (S. 1319), daß dieselbe Schwefelsäure von

60° Bé., welche im kalten Gay-Lussacturm salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosulfosäure aufnimmt, sie im Gloverturm bei einer um 100° höheren Temperatur wieder abgibt; und der Widerspruch (S. 884) von Lunge und Berlin, der sich nicht auf Beweise, sondern nur auf Ansichten stützt, dagegen muß hinfallen. Wenn sie mir aber ferner die Behauptung in den Mund legen, die Denitrierung im Gloverturm erfolge ganz wesentlich durch Temperatursteigerung, so schießen sie mit dem Protest dagegen wieder über das Ziel hinaus. Denn ich habe ganz deutlich ausgeführt (S. 1315—16), daß die Denitrierung durch bloße Temperaturhöhung, wie sie in der alten Kochtrommel vor sich ging, sehr langsam verlief; und daß, um dem Prozeß die Geschwindigkeit zu verleihen, die für praktische Zwecke nötig ist, ein Umstand hinzukommen muß, nämlich, daß alle frei werdende salpetrige Säure sofort durch Zuleiten von Röstgasen zerstört und in Stickoxyd übergeführt wird.

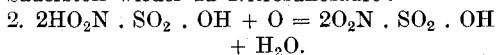
Der wichtigste Schluß jedoch, der aus der angeführten Reaktionstabelle zu ziehen ist, besteht darin, daß eine Schwefelsäure von 73%  $H_2SO_4$  (57° Bé.) selbst bei gewöhnlicher Temperatur keine unzersetzte Nitrosulfosäure mehr enthält, daß sich in ihr demnach selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht, erst recht nicht aber bei der Temperatur der Bleikammer, Nitrosulfosäure bilden kann. Da nun die Säurekonzentration in der Kammer nie über 57° Bé. hinaus kommt, in der Regel aber darunter bleibt, so ist auch die bloß vorübergehende Entstehung von Nitrosulfosäure in der Kammer, nach Lunge und Berlin der Angelpunkt des ganzen Prozesses, ausgeschlossen; und jede Bleikammertheorie, die mit diesem Zwischenprodukt arbeitet, fällt damit hin. Nun haben aber Lunge und Berlin vier Versuche angestellt (S. 888—89), welche nach ihrer Angabe bewiesen sollen, daß Nitrosulfosäure imstande ist, als Sauerstoffüberträger zu wirken und die Oxydation von Schwefeldioxyd zu vermitteln. Diese Versuche sind außerordentlich lehrreich, und wir müssen sie daher genauer betrachten. Sie bringen zunächst im Versuch I ein stöchiometrisches Gemisch von  $SO_2 + O$  mit einer Lösung von Nitrosulfosäure in konz. Schwefelsäure zusammen (leider sagen sie nicht, mit wieviel), schütteln längere Zeit (leider sagen sie nicht wie lange) und bringen auf diese Weise 173 ccm des Gasgemisches zum Verschwinden, also zur Vereinigung. Bei Versuch II und III nehmen sie 20 g einer 5%igen Lösung von Nitrosulfosäure in Schwefelsäure von 79% (60° Bé.) und bringen durch halbstündiges Schütteln 590 bzw. 650 ccm Gasgemisch zum Verschwinden. Und bei Versuch IV schließlich wird auf 65° aufgeheizt und dadurch erreicht, daß in kurzer Zeit (offenbar ist damit weniger als die oben nötige halbe Stunde gemeint) nicht weniger als 1025 ccm Gasgemisch zur Vereinigung kamen. In den Versuchen II, III und IV findet starke Blaufärbung der Säure, also Bildung von Nitrosulfosäure statt, und aus ihr entwich Stickoxyd, welches sich durch Braufärbung des Gasraumes über der Flüssigkeit verriet. Durch sehr energisches Schütteln konnte die Bläbung der Flüssigkeit hintangehalten oder doch auf ein Minimum beschränkt werden; bei Versuch I blieb sie auch ohnedies dauernd aus.

<sup>28)</sup> Z. physikal. Chem. 47. 601 (1904).

Aus diesen Versuchen ziehen L u n g e und B e r l den Schluß, durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Nitrosulfosäure bilde sich Nitrosisulfosäure und Schwefelsäure:



und letztere oxydiere sich durch den vorhandenen Sauerstoff wieder zu Nitrosulfosäure:

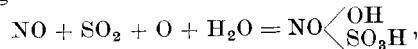


Die Nitrosulfosäure wirke also hier als Katalysator und übertrage den Sauerstoff auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Wasser, indem sie daraus Schwefelsäure erzeuge. Ich kann mich diesen Folgerungen, die L u n g e s neueste, dritte Theorie des Bleikammerprozesses bedeuten, gar nicht anschließen und komme sogar direkt zum entgegengesetzten Ergebnis. Denn wenn L u n g e und B e r l hier Recht hätten, so müßte man doch verlangen, daß um so mehr Schwefeldioxydsauerstoffgemisch zur Vereinigung gebracht werden kann, je mehr vom vermeintlichen Katalysator anwesend ist. Nun habe ich aber oben schon gezeigt, daß nur in konz. Schwefelsäure (Versuch I von L u n g e und B e r l) Nitrosulfosäure fast ganz unzersetzt bleibt, daß aber in 79%iger Säure in der Kälte (Versuch II und III) ein großer Teil und in der Wärme (Versuch IV) sogar alles in salpetrige Säure übergeführt ist. L u n g e s und B e r l s Versuche zeigen aber gerade, daß dreimal soviel Schwefelsäure gebildet wird in Versuch II und III als in Versuch I, obwohl durch Verdünnung auf 79% der Nitrosulfosäuregehalt erheblich herabgesetzt war, und daß man sogar sechsmal soviel erhält in Versuch IV, wo durch Erwärmung alle Nitrosulfosäure zerstört worden ist. Es ist also ganz klar, daß der wirksame Katalysator bei diesen Versuchen gerade die Nitrosulfosäure nicht ist, sondern ihr Zersetzungsprodukt, die s a l p e t r i g e S ä u r e; j e m e h r Nitrosulfosäure da ist, desto w e n i g e r Schwefelsäure wird gebildet, und man sieht deutlich, wie Recht L i t t m a n n hat mit seiner Äußerung: Die Bildung von Nitrosulfosäure ist dem Bleikammerprozeß s c h ä d l i c h, und es ist Pflicht des Schwefelsäurefabrikanten, ihrer Entstehung e n t g e g e n zu arbeiten.

In der Tat: Einen besseren Schlüßstein zur Krönung meines Theoriegebäudes, als ihn mir L u n g e und B e r l durch diese vier Versuche unbewußt geliefert haben, hätte ich mir gar nicht wünschen können; denn sie beweisen mit unwiderleglicher Klarheit, daß es gerade die salpetrige Säure ist, welche die Katalyse des Schwefelsäure-Sauerstoffgemisches vermittelt, wie ich das vom ersten Tage ab, wo ich mich mit diesen Fragen beschäftigte, aufgestellt habe. Und sie wirkt, wie ja ebenfalls vollkommen aufgeklärt, in der Weise, daß zuerst ein Molekül davon mit schwefliger Säure zu Nitrososulfosäure zusammentritt, welche schleunigst durch ein z w e i t e s Molekül davon zu Nitrosisulfosäure oxydiert wird. Dabei entsteht Stickoxyd, und auch die Nitrosisulfosäure zerfällt in der schwachen Säure der Bleikammer und bei der hohen Temperatur derselben schnell in Stickoxyd und Schwefelsäure. Der Fall, daß Nitrosisulfosäure sich zur Nitrosulfosäure o x y d i e r t,

was L u n g e und B e r l jetzt v o r n e h m l i c h in Betracht ziehen, tritt im Kammerprozeß n u r dann ein, wenn die Bedingungen zum schnellen Zerfall der Nitrosisulfosäure in Stickoxyd und Schwefelsäure f e h l e n , demnach, wenn die Kammer zu kalt ist oder zu wenig Wasser, also zu starke Schwefelsäure enthält, oder wenn beides der Fall ist. D a n n k a n n die Nitrosisulfosäure, da unter d i e s e n Umständen l ä n g e r e Zeit beständig, dem oxydierenden Einflusse des Luftsauerstoffes, der nur langsam darauf einwirkt<sup>29)</sup>, anheim fallen; d a n n aber scheidet sich die so entstehende Nitrosulfosäure auch gleich augenfällig in Krystallform aus. D a s also ist die einfache Erklärung für die Bildung von Bleikammerkrystallen bei Störung des Kammerganges; und L u n g e s Irrtum war von jeher, die Erscheinungen, welche bei S t ö r u n g des Prozesses auftreten, für m a ß g e b e n d bei normalem Gang zu halten.

Es mag hier der Ort sein, um einem Einwand zu begegnen, den L i t t m a n n<sup>30)</sup> meiner Theorie entgegenhält. L i t t m a n n , der im übrigen m i t mir und im G e g e n s a t z zu L u n g e und B e r l der Ansicht ist, daß die Schwefelsäurebildung in der Kammer auf einer Spaltung der Nitrosisulfosäure in Stickoxyd und Schwefelsäure beruht, kann sich doch meiner Meinung über die E n t s t e h u n g dieser Nitrosisulfosäure n i c h t anschließen. Er gibt für ihre Bildung vielmehr die summarische Gleichung:



welche sich aus der Addition meiner drei Einzelgleichungen 1, 2 und 4 ergibt, und betont, diese Einzelgleichungen, bei denen zuerst e i n Molekül salpetriger Säure und dann gleich darauf ein z w e i t e s auf Schwefeldioxyd einwirkend gedacht ist, seien unwahrscheinlich; wenn man wirklich annehmen wolle, am Anfang der Kammer, in dieser durchaus reduzierenden Region trete tatsächlich s a l p e t r i g e S ä u r e in Reaktion, so dürften wir uns kaum begreiflich machen können, daß sich sogar noch e i n z w e i t e s Molekül derselben als solche an die stets vorherrschenden kolossalen Mengen von SO<sub>2</sub> herantraut“.

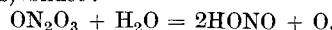
Das ist, wenn auch keine sehr klare Form, ein durchaus logischer Gedanke, wie er ähnlich auch von L u n g e und B e r l geäußert wird; sie meinen, daß es kaum denkbar sei, daß die anfänglich gebildete Nitrososulfosäure, die ja offenbar ein sehr zersetzlicher Körper ist, bei dem großen Schwefelsäureüberschuß zu Anfang der Kammer immer das zur Überführung in Nitrosisulfosäure nötige zweite Molekül salpetriger Säure vorfinde, daß also vielmehr Aufspaltung der Nitrososulfosäure zu Stickoxydul oder Weiterreaktion derselben mit schwef-

<sup>29)</sup> Daß die blaue Nitrosisulfosäure sich mit Luft keineswegs so schnell oxydiert, wie L u n g e und B e r l meinen, daß also dieser Vorgang nicht zu den sämtlich s c h n e l l verlaufenden Zwischenreaktionen des Bleikammerprozesses gehört, geht auch daraus hervor, daß oft genug die Säure aus dem Gay-Lussac-Turme r o t von Nitrososulfosäure (purple acid der Engländer) abfließt, trotzdem doch auch die Gase an dieser Stelle des Systems immer noch ziemlich viel Sauerstoff enthalten.

<sup>30)</sup> Diese Z. 19, 1188 (1906).

liger Säure zu Hydroxylamin- und Ammoniakderivaten zu erwarten sei.

Aber dem ist entgegenzuhalten, daß dieses zweite Molekül salpetriger Säure nicht erst von der Nitrososulfosäure aus einem großen Molekülgewirr zu suchen ist, sondern daß es immer schon da ist, wo man es braucht. Denn es entstehen immer zwei Moleküle miteinander, indem ja die salpetrige Säure sich zu zwei Molekülen aus einem Molekül des bei der Oxydation des Stickoxyds entstehenden Stickstofftrioxyds (oder besser des Isostickstoff-tetraoxyds) bildet:

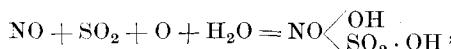


Das erste Molekül, welches die Entstehung der Nitrososulfosäure vermittelt:

1.  $\text{ON} \cdot \text{OH} + \text{SO}_2 = \text{ON} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ , und das zweite, welches sie zur Nitrosisulfosäure oxydiert:



sind also — und darin kann sie auch der größte Überschuß an indifferenten Gasen nicht stören — immer beieinander, und nichts hindert uns daran, zu glauben, daß Reaktion nach Gleichung 2 der nach Gleichung 1 so auf dem Fuße folgt, und daß wiederum letztere so schnell nach Bildung der salpetrigen Säure eintritt, daß die beiden Moleküle davon sich noch nicht weit haben voneinander entfernen können. Es liegt also kein Grund vor, meine Einzelgleichungen, von denen jede für sich bewiesen worden ist, zu beanstanden, namentlich da die summarische Gleichung, welche Littmann aufstellt:



vier verschiedene Moleküle miteinander in Reaktion treten läßt, also nur eine Bruttogleichung vorstellt, die nicht aussagt, w a r u m die schweflige Säure, sonst so reaktionsträge, hier mit der gleichen Geschwindigkeit in eine chemische Verbindung eintreten soll, wie das äußerst schnell mit Sauerstoff reagierende Stickoxyd. Littmanns Bruttogleichung schreit förmlich nach Auflösung in Untergleichungen; und in Ermangelung von besseren wird man vorläufig wohl die meinigen als die besten ansehen müssen.

Diese Erörterungen führen mich auf den darin teilweise schon widerlegten zweiten Einwand von Lunge und Berlin (S. 885), nämlich auf die Behauptung, daß, verliefe die Reaktion nach meinem Schema, unbedingt und an vielen Stellen der Kammer die Produkte der weiteren Veränderung der Nitrososulfosäure unter dem Einfluß von schwefriger Säure auftreten und nachweisbar sein müßten, nämlich Stickoxydul, Hydroxylamin und Ammoniak. Es ist allerdings nicht recht ersichtlich, woher Lunge und Berlin die ausgedehnte Kenntnis der Eigenschaften der Schwefelstickstoffsäuren haben, welche sie zu solcher Vorhersage berechtigt. Denn die einzige Arbeit, welche sie auf diesem Gebiete geleistet haben<sup>31)</sup>, besteht darin, daß sie meine Nitro-

sulfosäure zu Sulfonitronsäure umtaufen; und wenn ich auch weit entfernt bin, die Bedeutung dieser Leistung zu unterschätzen, so wird sie doch nicht gut den Erfahrungen, welche ich mir mit sehr viel Mühe gesammelt habe, das Gleichgewicht halten können. An Hand dieser Erfahrungen kann ich sagen, daß Lunge und Berlin verlangen, man müßte sogar das Auftreten von Hydroxylamin in der Kammer, also in der Kammersäure, feststellen können, ungereimt ist. Denn die Kammersäure ist entweder salpetrig, der gewöhnliche Fall, oder, was seltener vorkommt, schweflig. Salpetrige Säure zerstört aber Hydroxylamin und führt es in Stickoxydul über, schweflige Säure zerstört es ebenfalls und gibt damit Amidosulfosäure, die sich in der stark sauren Flüssigkeit vermutlich bald weiter in Ammoniak und Schwefelsäure spaltet. Hydroxylamin wird man also, selbst wenn es entsteht, niemals finden können.

Anders ist es mit dem Stickoxydul; denn dieses ist ein chemisch so indifferenter Körper, daß er, einmal entstanden, weder durch schweflige, noch durch salpetrige Säure weiter verändert wird. Daß es in den Kammergasen spurenweise vorkommt, steht auch fest; Inglis<sup>32)</sup> hat es mit Sicherheit darin nachgewiesen. Hемpel<sup>33)</sup> behauptet neuerdings sogar, daß er es in erheblicher Menge, so daß sich die Stickstoffverluste des Bleikammerprozesses dadurch erklären, gefunden habe. Nachdem ich aber schon vor 2½ Jahren nachgewiesen habe, daß die Zersetzungsfähigkeit der Nitrososulfosäure in Gegenwart von Säure, also auch in der Bleikammer, nicht entfernt so groß ist, wie in wässriger Lösung, also nichts im Wege steht, anzunehmen, daß sie mindestens zum allergrößten Teil ruhig unzersetzt warten wird, bis ihr das zweite Molekül salpetriger Säure näher tritt, nachdem ich ferner vor einem Jahre (S. 1313) das Eintreten dieser Erscheinungen für die Konzentrationsverhältnisse der Kammersäure quantitativ nachgewiesen habe, versteh ich nicht, wie Lunge und Berlin den Nachweis der Entstehung von viel Stickoxydul verlangen können. Sie täten besser, zuzusehen, ob sie von ihrem Standpunkte aus eine Erklärung für das Vorkommen der geringen Mengen, welche nachgewiesen sind, überhaupt finden.

Ähnlich ist es mit dem Vorkommen des Ammoniaks in der Kammer; Lunge habe schon mehrfach hervorgehoben, daß man es, die Richtigkeit meiner Theorie vorausgesetzt, allenthalben und in erheblichen Mengen finden müßte. Es verschlägt ihm nichts, daß ich schon 1887<sup>34)</sup> betont habe, man könne

kommen dieser blaugefärbten Säure in der Kammer hingewiesen hat, daß Sabatier sie irrtümlich für  $\text{NO}(\text{SO}_3\text{H})_2$  hielt, daß Trautz diesen Irrtum teilte, aber die Säure als Zwischenprodukt des Bleikammerprozesses nachwies, daß ich ihre richtige Zusammensetzung fand und sie Nitrosisulfosäure nannte, und daß Lunge und Berlin ihr dann den Namen Sulfonitronsäure gaben. Wenn Lunge das den Nachweis der Sulfonitronsäure als Zwischenstufe des Kammerprozesses nennt und für sie reklamiert, so hat auch Amerigo Vespucci Amerika entdeckt!

<sup>32)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1904, 643.

<sup>33)</sup> Liebigs Ann. 241, 248.

<sup>34)</sup> Diese Z. 17, 1778.

Ammoniak nie nachweisen in nitrosen Kammersäuren, daß ich im Jahre 1904<sup>35)</sup> nochmals hervorholte, daß man es nur in solchen Kammern finde, wo die Kammersäure nitrosefrei und mit deutlichem Gehalt an schwefliger Säure niederfällt; er behandelt mich eben wie Mephisto den Faust: Du mußt es dreimal sagen! So will ich denn zum dritten Male erklären, daß Ammoniak durch salpetrige Säure in schwefelsaurer Lösung zerstört wird und damit in Stickstoff übergeht, daß also ein Nachweis des Ammoniaks, selbst wenn es wirklich „allenthalben und in erheblichen Mengen“ entstünde, ausgeschlossen wäre, außer da, wo die Säure sich mit erheblichem SO<sub>2</sub>-Gehalt niederschlägt. Da aber findet man es nicht, wie Lunge und Berlin sagen, „einmal (möglicherweise auch sonst ganz ausnahmsweise)“, sondern nach vielen Mitteilungen, die mir von den verschiedensten Seiten zugegangen sind, geradezu immer. Ich hatte sogar Gelegenheit, die Säure aus einem System der Kunheimischen Fabrik in Niederschönweide bei Berlin zu untersuchen, das aus vier hintereinander geschalteten, gleich großen Kammern bestand. Die Säure aus den beiden ersten Kammern war nicht nitros, sondern schweflig; und richtig enthielten beide Ammoniak; die erste, welche mehr schweflige Säure führte, als die zweite, enthielt auch mehr Ammoniak.

Mit den Ammoniak meingen aber, die im Kammerprozeß entstehen, verhält es sich genau so, wie mit denen des Stickoxyduls; der Kammerprozeß wird nun einmal aus Sparsamkeitsrücksichten so geführt, daß die Stickstoffverluste möglichst klein ausfallen; es ist und bleibt also unbillig, mir, der ich von meinem Standpunkte aus die Ammoniakbildung in der Bleikammer vorhergesagt und dann durch Nachsuchen bestätigt gefunden habe, davon entgegen zu treten mit dem Argument: Wenn es wirklich entsteht, so muß auch viel davon entstehen. Stickoxydulbildung und Ammoniakbildung sind und bleiben Nebenreaktionen des Bleikammerprozesses; aber nach meiner Auffassung entwickeln sie sich als selbstverständliche Konsequenzen der Hauptreaktion. Lunge dagegen hat keine Erklärung für die Stickoxydulbildung; und die Ammoniakbildung erklärt<sup>36)</sup> er „mit der allbekannten Wirkung des naszierenden

<sup>35)</sup> Z. f. Elektrochem. 12, 600 (1906). Vollkommen mit meiner Theorie stimmt auch Hempeis Beobachtung, daß die Stickoxydulbildung stark zunimmt, sobald viel Wasser, wenn auch nur lokal, in die Kammer gelangt; denn die Zersetzung der Nitrosulfosäure und ihre Spaltung in Stickoxydul und Schwefelsäure wird bei Abwesenheit von Säure besonders groß.

<sup>36)</sup> Diese Z. 18, 63 (1905).

Wasserstoffes“. Wo allerdings der herkommen soll, das sucht man in Lunges Arbeiten vergeblich.

Damit glaube ich, Lunge und Berls Einwendungen vorläufig genügend widerlegt zu haben. Wenn sie von meiner letzten Arbeit wenigstens die Hauptsache, die Nitrosulfosäure, stehen ließen, alles andere aber in Grund und Boden verdammten, so befindet ich mich ihnen gegenüber in noch anderer Lage, indem ich von der 38 Seiten langen Abhandlung gar nichts gelten lassen kann. Weder die analytischen Versuche mit Stickstofftetroxyd, welche mit unreiner Substanz angestellt wurden, noch die Schlüsse, welche sie aus meinen Resultaten der Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff und Luft ziehen; weder ihre mathematische Entwicklung, noch ihre graphische Darstellung, weder ihre abfällige Beurteilung meiner Theorie, noch die Begründung ihrer eigenen neuen können einer strengen Kritik standhalten. Sie meinen wieder, was Lunge schon früher betonte, der Bleikammerprozeß sei nun einmal nicht einfach, sondern die Zahl der Reaktionen zwischen SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> sei wahrscheinlich noch größer als schon von ihnen aufgezählt. Die Komplikation liege unbedingt in der Natur des Falles, und man könne keinen größeren Fehler begehen, als alles in das Prokrustesbett eines einzigen Vorganges einzwingen zu wollen.

Allein Prokrustes hatte noch ein anderes Bett, ein sehr großes für kleine Leute, die er so lange breit schlug, bis sie das große Bett ausfüllten. Mich dünkt, dieses Verfahren ist gerade so verwerflich wie das andere; und wenn Lunge und Berlin mich mit dem Prokrustes vergleichen, der eine komplizierte Sache mit einer einfachen kleinen Formel umfassen will (was ich mir gern gefallen lasse), so muß ich ihnen dafür den Vorwurf machen, daß sie eine an sich ganz einfache und leicht verständliche Sache so lange breit schlagen, daß sie bis zur Unkenntlichkeit — wenigstens unkenntlich für alle, die nicht Zeit und Geduld genug haben, sich eingehend mit dem Gegenstand zu befassen — entstellt ist. Die Wahrheit liegt natürlich bei keinem der beiden Vorgehen; denn sie leidet nicht, daß in irgend einer Richtung ein Zwang auf sie ausgeübt wird. Man wird aber nicht im Unklaren über sie sein, wenn man unterschreibt, was ich schon vor zwei Jahren<sup>37)</sup> sagte:

„In der Regel findet man, daß die Natur der Dinge eine größere Einfachheit besitzt, als auf den ersten Anblick erscheint. Aber man muß nach ihr suchen, sonst findet man sie nicht.“

<sup>37)</sup> Diese Z. 17, 1781 (1904).

## Referate.

### II 14. Gärungsgewerbe.

E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade. Zur Vergärung des Zuckers ohne Enzyme. (Berl. Berichte 39, 4217—4231. 29./11. [10./12.] 1906. Berlin.)

Nach einer Experimentaluntersuchung von Schade sollte es gelungen sein, den Zucker auf rein chemischem Wege in die bei der alkoholischen Gärung durch die Tätigkeit der Enzyme entstehenden Endprodukte, Alkohol und Kohlensäure, zu spalten. Die Behandlung einer alkalischen Zuckerlösung mit