

wenn mit kleinen Mengen gearbeitet wird; ein Einfluß des Gasmediums wurde nicht beobachtet.

4. 6 Gewichtsprocente Salzzusatz wurden als Minimum für die tiefste Färbung festgestellt.

5. Als Temperaturminimum der Darstellung wurde der Schmelzpunkt des zugesetzten Salzes erkannt, während bei Erhöhung der Temperatur der Salzzusatz vermindert werden darf.

6. Es wurde der Einfluß des Wassergehalts bei niederen Temperaturen ähnlich demjenigen der Salze bei höheren Temperaturen befunden.

7. Der hierdurch wahrscheinlich gewordene Einfluß der Korngröße auf die Färbung wurde eindeutig bewiesen durch Überführung der braunen und violetten Farbe in das gelbrote Ausgangsprodukt mittels des umgekehrten Vorgangs der Feinkörnigkeit infolge kombinierten Zerreibens und Schlämmens.

Über Störungen bei der Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff.

Von A. MANDL und F. RUSS.

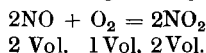
(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 1 Figur und 2 Tabellen.

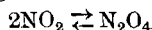
(Eingeg. d. 13./11. 1907.)

Als wir das Verhalten der gasförmigen Untersalpetersäure (dem im Polymerisationsgleichgewicht befindlichen Gemenge von NO_2 und N_2O_4) gegen Wasser experimentell in Angriff nahmen, um das hierbei zu erwartende Gleichgewicht zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure und Stickoxyd zu bestimmen¹⁾, gelangten wir bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen zu variablen Endzuständen.

Wir hatten hierbei die Untersalpetersäure durch Zusammenbringen stöchiometrischer Mengen von trockenem Stickoxyd und Sauerstoff bei Zimmertemperatur dargestellt, da wir nach den Angaben der Literatur eine nahezu vollständige Vereinigung beider Gase erwarteten. Das Stickoxyd wurde nach dem bekannten, Lunge'schen, von Emich²⁾ modifizierten Verfahren aus Nitrosylschwefelsäure und Quecksilber entwickelt, und der Sauerstoff zunächst durch Elektrolyse von Wasser gewonnen. Zur Durchführung der Reaktion bedienten wir uns pipettenförmiger Glasgefäße (vgl. A in der Figur S. 487) von bekanntem Volumen, die zunächst mit Stickoxyd gefüllt wurden. Sodann wurde entsprechend der Reaktionsgleichung



die Hälfte des Stickoxydvolumens an Sauerstoff zugefügt. Nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur war in unserem Glasgefäße ein Minderdruck zu erwarten, da gemäß der Umsetzung



eine teilweise Polymerisation des primär gebildeten

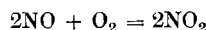
Stickstoffoxydes zum Stickstofftetroxyd eintritt, dessen Größenordnung bei den herrschenden Versuchsbedingungen aus den Nathanson'schen Zahlen³⁾ über dieses Gleichgewicht zu ermitteln war.

Als wir sodann die Untersalpetersäure mit abgemessenen Wassermengen in Reaktion treten ließen, konnten wir trotz mehrfacher Wiederholungen bei anscheinend gleichen Bedingungen (wobei die zu analysierenden Proben zu gleichen Zeiten nach Versuchsbeginn entnommen wurden) zu übereinstimmenden Werten nicht gelangen, und dies auch dann nicht, als wir — um eventuelle Störungen durch Verschiedenheit der Gefäßwände zu vermeiden — die Versuche in ein und demselben Reaktionsgefäße durchführten. Das molekulare Verhältnis von Salpetersäure zu salpetriger Säure in der wässrigen Lösung, welches zur Beurteilung der Versuchsergebnisse zunächst herangezogen wurde, erwies sich hierbei als durchaus inkonstant.

Wir haben aus diesem Grunde von weiteren Bestimmungen abgesehen und bemüht uns vielmehr, die Ursache dieser Abweichungen aufzudecken. Die beobachtete Divergenz im Endzustande der Reaktion ließ sich schließlich auf Grund orientierender Versuche darauf zurückführen, daß die primäre Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff zu Untersalpetersäure nicht in allen Fällen, wie angenommen, fast vollständig abläuft, sondern oft sehr viel früher zum Stillstand kommt.

Auffallenderweise zeigte sich, daß dieser Endzustand nicht so sehr, wie vielleicht zu erwarten, von der Trocknung der Gase, als vielmehr von der Provenienz des zur Reaktion verwendeten Sauerstoffes abhängig zu sein scheint. Denn die Verwendung von aus Luft gewonnenem Sauerstoff (Bombensauerstoff von Linde) führte zu einem fast vollkommenen Ablaufe der Reaktion, während z. B. ein aus Bariumsuperoxyd durch Umsatz mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugter Sauerstoff die Reaktion viel früher zum Stillstand brachte. Bei Verwendung von durch Elektrolyse von Wasser gewonnenem Sauerstoff ergab sich eine fast vollständige Vereinigung, falls der Sauerstoff über erhitzten Palladiumasbest geleitet wurde; unterließ man dies, so war der Vereinigungsgrad geringer. Letztere Beobachtung ließ die Vermutung aufkommen, daß die Gegenwart von Ozon dem Ablaufe der Reaktion hindernd in den Weg tritt.

Durch willkürliche Anreicherung des Sauerstoffes an Ozon konnte der experimentelle Beweis erbracht werden, daß die Gegenwart von Ozon in der Tat einen nur unvollkommenen Ablauf der Reaktion :



verursacht.

Wir lassen nunmehr jene orientierenden Versuche folgen, die wir in der erwähnten Richtung angestellt haben. Die verschiedenen Endzustände wurden auf manometrischem Wege ermittelt. Die hierbei gewählte Versuchsanordnung ergibt sich aus der Zeichnung und bestand aus dem pipetten-

¹⁾ Vgl. hierzu A. W. Ssaposchnikow, Chem. Zentralbl. 1901, II, 1331; Cl. Montemartini, Rendic. Acc. Lincei 6, 263 (1890); V. H. Velej, Chem. News 66, 175 (1892).

²⁾ Wiener Monatshefte 13, 73 (1892).

³⁾ Vgl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie 5. Aufl. S. 448; eine übersichtliche Tabelle über dieses Gleichgewicht findet sich bei v. Jüptner, Lehrbuch der physikalischen Chemie I, 106.

förmigen Reaktionsgefäß A von ca. 100 cem Inhalt, das mit einem einfachen Hahne H_1 und einem Zweiweghahn H_2 versehen war. Letzterer gestattete eine Verbindung des Reaktionsgefäßes mit Außen und eine solche mit dem Manometer (M), welches anfänglich durch einen mit Quecksilber abgedichteten Glasschliff in Verbindung mit A stand. Später wurde das Manometer an den Hahn H_2 angeschmolzen. Das Manometerrohr selbst war mit Quecksilber beschickt, über dem wenig Nitrobenzol geschichtet war, um den Angriff des Quecksilbers durch das Peroxyd abzuschwächen. Derselben Zwecke diente die capillare Verengung des Rohres bis zur Marke K. Durch den Zweiweghahn H_2 konnte die Verbindung zwischen Manometer und dem Reaktionsgefäß jederzeit unterbrochen werden, was schon deshalb wünschenswert erschien, um den Aufbrauch des Peroxydes durch das Quecksilber möglichst zu verkleinern; doch konnte derselbe nicht ganz vermieden werden. Versuche, bei denen an Stelle des gewöhnlichen Manometers ein Fadenmanometer⁴⁾ verwendet wurde, konnten nicht fortgesetzt werden, da ein Angriff des Quecksilbers nicht zu verhüten war, wodurch das Manometer gegen Druckdifferenzen unempfindlich wurde.

Für die Zwecke der Analyse, auf die wir später zu sprechen kommen, war an den Hahn H_1 ein längeres Rohr r angesetzt.

Die Arbeitsweise gestaltete sich wie folgt:

Zunächst wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe das Gefäß A tunlichst evakuiert und sodann durch das Capillarrohr b die Verbindung mit dem Stickoxydentwickler hergestellt. Es wurde so lange frisch entwickeltes Stickoxyd durchgeleitet, bis eine hinter dem Gefäß A entnommene Gasprobe sich als 100%ig erwies (Prüfung durch Absorption mit Eisensulfat). Sodann wurde der untere Hahn geschlossen, nach einigen Sekunden der obere, so daß im Reaktionsgefäße ein kleiner Überdruck herrschte. Durch rasches Wenden des Hahnes H_1 wurde Atmosphärendruck innerhalb des Gefäßes hergestellt, Barometerstand und Temperatur abgelesen und durch den Hahn H_2 der Sauerstoff, und zwar die Hälfte des Stickoxydvolumens, aus einer mit getrocknetem Quecksilber als Sperrflüssigkeit beschickten Gasbürette zugeführt. Zu dem Zwecke wurde der Sauerstoff in der Bürette durch Heben des Niveaugefäßes unter Druck gestellt, so daß auch in jenen Fällen, wo die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff nur teilweise erfolgte, der gesamte Sauerstoff in kürzester Zeit eingebracht werden konnte. Es trat dann augenblicklich eine Rotfärbung in allen Teilen des Gefäßes ein, die je nach der Konzentration des entstandenen NO_2 verschiedene Intensität aufwies. Doch waren bei ein

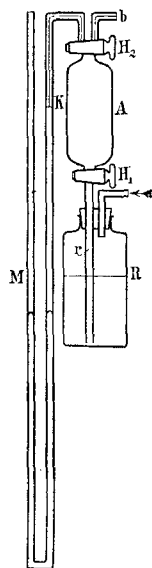


Tabelle I.

100 Vol. NO + 50 Vol. O_2
(0°, 760 mm Hg)

	Sauerstoff aus Bariumsuperoxyd										durch Elektrolyse							aus Luft														
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21											
Versuchsnummer																																
Druck in mm Hg	712	773	795	813	831	817	868	812	868	1000	455	478	480	502	508	545	484	499	490	462	468											
Temperatur	16	12	22	18,5	20	15	15	17	15	17	17	21	21	17	22	17	15	25	25	23	22,5											
Volumen nach der Ver- einigung(0°,760mmHg)	90,5	101,7	103	108,2	107,6	109,8	114,9	109,8	114,8	134,7	60,8	63,7	64,4	66,9	67,5	73,8	64,2	66,6	65,2	61,6	61,8											
NO als Nitrosylschwefel- säure	in der nitrosen Säure																															
NO als Salpetersäure . .	3,4										6,99										0,0											
NO zu Untersalpetersäure verbunden; inProzenten	41,1										31,0										39,35											
																					94,8				95,9				97,6			

⁴⁾ Vgl. T a m m a n n und N e r n s t, Z. physikal. Ch. 9, 6.

Tabelle 2.
Volumenprozentischer Gehalt des Gasgemisches
($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) an NO_2 .

Nummer des Versuches	t°C	Partial- Druck in Atmo- sphären	% NO_2	
			beobachtet	berechnet
19	25	0,60	36,93	38,9
18	25	0,58	36,82	39,3
17	15	0,55	26,86	28,5
9 u. 7	15	0,24	35,5	37,6

und demselben Versuche innerhalb der Beobachtungszeiten Nuancierungen in der Farbe nicht wahrzunehmen, indem das Gasgemisch selbst nach Stunden dieselbe Färbung hatte, wie kurz nach dem Zusammentritt seiner Komponenten. Die Manometerablesungen erfolgten zu Anfang des Versuches und wurden periodisch so lange vorgenommen, bis nach Abkühlung des Systems der Druck konstant blieb⁵⁾.

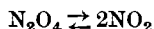
In der Tabelle 1 (S. 487) befindet sich eine Zusammenstellung von Versuchen, bei denen Sauerstoff verschiedener Provenienz zur Verwendung gelangte. Vermerkt ist die Art der Trocknung, indem die Versuche, welche mit feuchten Gasen angestellt wurden, mit einem Stern (*) versehen sind, während bei allen übrigen Versuchen P_2O_5 -getrocknete Gase verwendet wurden; ferner Druck und Temperatur im Reaktionsgefäße nach Stillstand der Reaktion und das aus diesen Größen unter Berücksichtigung sämtlicher Korrekturen berechnete Volumen, reduziert auf 0° und 760 mm Hg. Die Zahlen beziehen sich auf 100 Volumenteile NO , die in Reaktion traten. Z. B. zeigt Versuch 1, daß 100 ccm Stickoxyd und 50 ccm Sauerstoff (auf 0° und 760 mm Hg reduziert) nach ihrer Vereinigung bei 16° 90,5 ccm (auf dieselben Daten reduziert) einnahmen.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich die bereits einleitend erwähnte Beobachtung, daß die Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff in fast allen Fällen unvollständig abgelaufen ist. Setzen wir vollständigen Ablauf der Reaktion zu NO_2 voraus und nehmen ferner an, daß sich letztere mit N_2O_4 im Nathanson'schen Gleichgewichte befindet, so sollte das Gas bei einer Temperatur von 18° ein Volumen von 58,5 ccm einnehmen⁶⁾. Man

⁵⁾ Um die Abkühlungszeit zu bestimmen, wurden besondere Versuche angestellt, bei denen sich im Reaktionsgefäß ein Thermometer befand. Es ergab sich beim Zusammenbringen von NO und O_2 eine maximale Temperaturerhöhung von 10°. Nach Ablauf von höchstens 10 Minuten herrschte innerhalb des Gefäßes wieder Außentemperatur. Eine Änderung am Manometer konnte nach dieser Zeit nicht mehr beobachtet werden.

⁶⁾ Man gelangt zu dieser Zahl durch folgende Überlegung auf bekannter Grundlage:

Ist von 1 Mol N_2O_4 der Bruchteil x dissoziiert, so befinden sich im Gasgleichgewicht entsprechend der Umsetzung



neben $(1-x)$ Molen N_2O_4 noch $2x$ Mole NO_2 , im ganzen somit $(1+x)$ Mole.

ersieht, daß jene Versuche, bei welchen Luft-sauerstoff verwendet wurde, sich noch am meisten diesem vollständigen Ablaufe nähern, daß sodann die mit elektrolytischem Sauerstoff vorgenommenen Versuche zwar beträchtliche Schwankungen untereinander zeigen, daß aber die Vereinigung bis ca. 94,8% (Vers. 17) vorgeschritten ist. Am auffallendsten ist aber das Verhalten des aus Bariumsuper-oxyd dargestellten Sauerstoffes, bei dem das Volumen nach dem Stillstande der Reaktion dasjenige des ursprünglichen überschreitet, und wo nur 39,35% (Vers. 7 u. 9) des NO sich in Untersalpetersäure verwandelten. Es war in diesen Fällen anzunehmen, daß neben Untersalpetersäure noch beträchtliche

Für das Gleichgewicht bei einer Temperatur t gilt die Beziehung:

$$\frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})} = k_t \dots 1)$$

wenn mit p die resp. Partialdrucke und mit k_t die Gleichgewichtskonstante der Massenwirkung für die Temperatur t bezeichnen wird.

Die Partialdrucke können wir ausdrücken durch:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \left(\frac{1-x}{1+x} \right) P; \text{ und } p_{\text{NO}_2} = \left(\frac{2x}{1+x} \right) P,$$

wenn P den Gesamtdruck des im Gleichgewicht befindlichen Systems aus NO_2 und N_2O_4 bedeutet.

Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich sodann aus 1. zu

$$k_t = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot P \dots 2)$$

Für die Ermittlung von P ist zu berücksichtigen, daß wir NO_2 von Atmosphärendruck bei konstantem Volumen zum Teil in N_2O_4 verwandeln. Denselben Gleichgewichtszustand erreichen wir offenbar, wenn wir uns das NO_2 bei konstantem Volumen vollständig zu gasförmigem N_2O_4 umgewandelt denken und dieses N_2O_4 von nun $1/2$ Atmosphäre Druck dissoziieren lassen. Wir erhalten dann aus je einem Mol. N_2O_4 von 0,5 Atmosphärendruck $(1+x)$ Mole, deren Gesamtdruck 0,5 $(1+x)$ Atmosphären betragen wird.

Es ist demnach:

$$P = 0,5 + \frac{x}{2} \dots 3)$$

Dies in 2. eingesetzt, ergibt:

$$2x^3 + (K_t + 2)x^2 - K_t = 0 \dots 4)$$

Für z. B. 18,02° ist $K_t = 0,07103$. Zur Bestimmung von K_t wurden die von v. Jüptner*) aus den Daten von E. und L. Nathanson ermittelten Werte herangezogen.

Setzen wir in 4. für K_t obigen Wert ein, so gelangen wir zu

$$x^3 + 1,0355x^2 - 0,0355 = 0,$$

woraus sich x sehr annähernd zu 0,1702 berechnet.

Der Gesamtdruck P ergibt sich aus 3. zu 0,5851.

Unsere 100 ccm NO von Atmosphärendruck hätten bei vollständigem Ablauf der Reaktion und konstantem Druck sich zu 58,51 ccm zu kondensieren. Dieses Gasgemisch setzt sich bei 0,5851 Atmosphärendruck zusammen aus $(1-x)$ Molen N_2O_4 und $2x$ Molen NO_2 oder in Volumenprozenten aus: 29,09% NO_2 und 70,91% N_2O_4 .

*) v. Jüptner, Lehrb. der phys. Chemie I, 2, 98.

Mengen unverbundenen Stickoxydes vorhanden sind. Dieser Unterschied machte sich schon in der Farbdifferenz kenntlich, indem bei den Versuchen mit Superoxydsauerstoff die Farbentönung auffallend heller war, als bei den übrigen. Unterwirft man das mit Bariumsuperoxydsauerstoff erhaltene Gasgemenge der Kondensation durch feste Kohlensäure, so bemerkt man das Auftreten einer blauen Flüssigkeit, während bei der Kondensation jener Gasmischungen, welche durch die Wechselwirkung mit Luftsauerstoff oder elektrolytischem Sauerstoff entstanden sind, sich farblose oder nur schwachgelb gefärbte Krystalle abschieden. Da nun bekanntlich reines Stickstoffperoxyd bei tiefen Temperaturen sich zu einer festen farblosen Masse kondensiert, andererseits Gasgemenge, welche neben dem Peroxyd noch unverbundenen Stickoxyd enthalten, sich hierbei zu einer blauen Flüssigkeit kondensieren, so kann dieses Verhalten zur qualitativen Entscheidung der Frage, ob NO neben NO₂ vorliegt, herangezogen werden?). Wir haben in diesem Sinne einige Versuche wie folgt durchgeführt: Nachdem sich ein stationärer Endzustand gebildet hat, wurde das Reaktionsgefäß in feste Kohlensäure + Äther gestellt und die Farbe des Kondensates beobachtet. Sodann wurde durch Auftauen das Kondensat vergast und der Druck am Manometer abgelesen. Derselbe stimmte mit dem Anfangsdrucke überein.

Überall dort, wo das Manometer eine sehr unvollkommene Vereinigung anzeigte (BaO₂), wurde bei der Kondensation eine blaue Flüssigkeit, sonst nur schwach gelb gefärbte oder farblose Krystalle beobachtet.

Der variable Endzustand, der bei Verwendung verschiedenen und auch ein und desselben Sauerstoffes gefunden wurde, ließ es nicht zu, diesen Zustand als ein „Gleichgewicht“ anzusprechen, vielmehr hatte es den Anschein, daß eine Hemmung der Reaktion vorlag. Im Falle eines Gleichgewichtes hätte nach Entfernung der Untersalpetersäure die Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff fortgeschreiten müssen. Zu diesem Zwecke wurde in mehreren Fällen konz. Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß so lange eingebracht, bis der nach der Absorption der Untersalpetersäure verbleibende Gasrest unter Atmosphärendruck stand.

Das Einbringen der Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß erfolgte durch das Ansatzrohr r, das vorher ganz mit der Säure gefüllt wurde. Beim Öffnen des Hahnes H₁ wurde, falls im Gefäß Minderdruck herrschte, die Schwefelsäure selbsttätig eingesogen. Herrschte aber infolge sehr unvollkommener Vereinigung Überdruck, so mußte zunächst etwas Säure eingepreßt werden⁸⁾, die die Untersalpetersäure absorbierte, wodurch ein Minderdruck entstand, und weitere Säure in das Gefäß treten konnte.

Eine weitere merkliche Vereinigung des über Schwefelsäure befindlichen Gasrestes konnte selbst nach einigen Stunden manometrisch nicht beobachtet werden; der Endzustand entsprach demnach nicht einem Gleichgewichte.

⁷⁾ Vgl. hierzu die Messungen N. v. Witorfs, Z. anorg. Chem. 41, 85 (1904).

⁸⁾ Zum Einpressen diente die mit Schwefelsäure teilweise gefüllte Druckflasche R.

Durch dieses Verhalten erschien es aber möglich, den Vereinigungsgrad des Stickoxydes zu Untersalpetersäure analytisch festzulegen, zunächst unter der Annahme, daß im Endzustande nur folgende Komponenten vorhanden sind: NO, O₂, NO₂ und N₂O₄. Konz. Schwefelsäure nimmt von diesen Gasen die gesamte Untersalpetersäure und vom Stickoxyd höchstens so viel auf, als dem molekularen Verhältnis NO₂:NO entspricht, da bekanntlich ein solches Gemenge sich gegen konz. Schwefelsäure wie N₂O₃ verhält.

Während reine Untersalpetersäure mit Schwefelsäure unter Bildung gleicher Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure zusammentritt, führt das molekulare Gemenge von NO₂ + NO zu Nitrosylschwefelsäure. Im Falle aber, daß mehr Mole NO₂ als NO vorhanden sind, tritt eine geringfügige Komplikation hinzu. Es wäre zu erwarten, daß in diesem Falle die gesamten Stickoxyde von der Schwefelsäure aufgenommen werden, wobei das dem N₂O₃ entsprechende Gasgemenge von NO₂ + NO in Nitrosylschwefelsäure übergeht, während der verbleibende Rest an Untersalpetersäure zu gleichen Molen HNO₃ und Nitrosylschwefelsäure gelöst wird. Dem gegenüber zeigte sich aber in allen diesbezüglichen Fällen, daß nach der Absorption mit Schwefelsäure ein kleiner Gasrest verblieb, dessen Volumen höchstens 3% des angewandten Stickoxyds betrug, und den wir als ein hälftiges Gemisch von NO und O₂ ansehen, da derselbe von einer Eisensulfatlösung mit der für Stickoxyd charakteristischen Braunfärbung gelöst wurde. Wir haben diesen Gasrest bei der Berechnung unserer Analysenergebnisse mit berücksichtigt.

In allen Fällen, wie immer auch das molekulare Verhältnis von Untersalpetersäure zu Stickoxyd sein möge, ergibt eine Analyse der nitrosen Säure bei Bestimmung der Salpetersäure und der Nitrosylschwefelsäure die Menge des in Untersalpetersäure verwandelten Stickoxydes. Da nun das Volumen des angewandten Stickoxydes bekannt ist, so läßt sich aus beiden Größen der Vereinigungsgrad bestimmen.

Weiterhin läßt sich aus den analytischen Daten der Dissoziationsgrad des N₂O₄ in 2NO₂ ermitteln. Die in Betracht des orientierenden Zweckes nicht ganz exakten Messungen führen zu einer befriedigenden Übereinstimmung, mit den aus den Werten von E. und L. Natanson durch v. Jüptner über dieses Gleichgewicht berechneten. Dies läßt den Schluß zu, daß tatsächlich im Endzustande unserer Reaktionen in meßbarer Konzentration nur die Gase NO, O₂, NO₂ und N₂O₄ vorhanden waren.

Wir wollen die Art der Rechnung an Hand zweier Versuche erläutern, und zwar einmal für den Fall einer nur teilweisen (Versuch Nr. 7) und zweitens für den Fall einer fast vollkommenen Vereinigung (Vers. Nr. 18).

I. Unvollkommener Ablauf, Versuch Nr. 7.: 100 ccm Stickoxyd und 50 ccm Sauerstoff geben nach Ablauf der Reaktion ein Volumen von 114,9 (alle Daten auf 0°, 760 mm reduziert). Es wurde Schwefelsäure eingepreßt, geschüttelt, und weiter Schwefelsäure so lange zugelassen, bis innerhalb des Gefäßes Atmosphärendruck herrschte. In der Schwefelsäure wurde nitrometrisch das Ge-

samtstickoxyd bestimmt und mit Berücksichtigung der Löslichkeit von Stickoxyd in Schwefelsäure im Mittel 78,7 ccm NO (0°, 760 mm) gefunden. Durch Einfließenlassen der nitrosen Säure in vorgelegtes $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 bis zur Entfärbung wurde der Gehalt an Nitrosylschwefelsäure bestimmt. Hierbei wurden ebenfalls 78,7 ccm NO (0°, 760 mm) gefunden.

Das besagt, daß ein molekulares Gemenge von NO_2 und NO mit der Schwefelsäure reagierte⁹⁾.

In unserem Falle sind dies $\frac{78,7}{2}$ ccm NO, und derselbe Betrag an Stickoxyd liegt als Untersalpetersäure ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) vor. Da wir aber von 100 ccm NO ausgingen, so müssen in der Gasphase außerdem weitere $(100 - 78,7) = 21,3$ ccm unverbundenes NO enthalten gewesen sein. An Sauerstoff waren ursprünglich 50 ccm vorhanden, die zum Teil in NO_2 resp. N_2O_4 übergingen. Dieser Anteil ergibt sich zu $\frac{78,7}{4}$ ccm O_2 . Der unverbundene Anteil O_2 beträgt dann $(50 - \frac{78,7}{4})$ ccm.

Die Gaszusammensetzung nach Stillstand der Reaktion ergibt sich — ausgedrückt in Kubikzentimeter von 0° und 760 mm Hg — zu:

39,35 ccm NO_2 bzw. 19,67 ccm N_2O_4

(ohne Berücksichtigung der Dissoziation.)

60,65 ccm NO
30,33 ccm O_2

Für die Bestimmung des in NO_2 dissoziierten N_2O_4 ziehen wir das manometrisch bestimmte Volumen heran. Dasselbe betrug 114,9 ccm. Wir fanden dasselbe aus den analytischen Daten ohne Berücksichtigung der Dissoziation zu 110,65. Die Differenz von 4,25 ccm bedeutet die Volumenzunahme durch Dissoziation. Es dissoziieren demnach unter den obwaltenden Druck- und Temperaturverhältnissen 19,67 ccm N_2O_4 zu 23,92 ccm ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$).

Um den Gehalt an N_2O_4 und NO_2 auszuwerten, überlegen wir, daß, falls von a ccm N_2O_4 x dissoziieren, $2x$ NO_2 entstehen, so daß die Beziehung gilt: $(a - x) + 2x = b$, woraus $x = b - a$, wenn b das gemessene End- und a das analytisch bestimmte Anfangsvolumen der Untersalpetersäure bedeuten:

In unserem Falle sind

$$\begin{aligned} x &= 23,92 - 19,27 = 4,25 \\ \text{N}_2\text{O}_4 &= a - x = \dots \quad 15,42 \\ \text{NO}_2 &= 2x = \dots \quad 8,5 \end{aligned}$$

Mit Berücksichtigung der Dissoziation des N_2O_4 ergibt sich die prozentische Zusammensetzung des Gases im Endzustande zu:

52,8% NO
26,4% O
13,4% N_2O_4
7,4% NO_2

100,0.

⁹⁾ Vgl. Lunge und Berl, Z. angew. Chem. 19, 857 (1906) und Raschig, ebenda 20, 716 (1907).

Um zu sehen, inwieweit unsere Dissoziation des N_2O_4 mit den Zahlen von Natanson stimmt, berücksichtigen wir, daß der Partialdruck des ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) in unserem Gasgemenge 20,8 871 100 760 = 0,24 Atm. bei der Versuchstemperatur von 15° beträgt. Die volumenprozentische Gaszusammensetzung der Untersalpetersäure ist 64,5% N_2O_4 ; 35,5% NO_2 , während aus den Zahlen, welche v. Jüptner¹⁰⁾ aus den Daten von Natanson kritisch berechnet hat, sich die volumenprozentische Zusammensetzung des Gasgemisches bei 15° und 0,24 Atm. Druck zu: 62,4% N_2O_4 + 37,6% NO_2 ergibt.

2. Fast vollständiger Ablauf. Für den Fall eines fast vollständigen Ablaufes der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff tritt, wie schon erwähnt, eine kleine Komplikation ein. Man sollte erwarten, daß sich nunmehr das gesamte ursprünglich angewandte Stickstoffoxyd in der Absorptionssäure findet. Statt dessen zeigt der analytische Befund der Säure, wie auch die Prüfung des Gasrestes, daß kleine Quantitäten NO unverändert blieben. Stets findet sich in solchen Lösungen ein kleiner Überschuß an salpetriger Säure. Dieser Überschuß könnte von einer Reduktion gebildeter Salpetersäure durch unverändertes Stickoxyd herrühren. Wir neigen aber mehr der Annahme zu, daß ein Teil der Untersalpetersäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure reagierte.

Nun fanden wir bei Versuch 18:

Gesamtstickoxyd 99,72 ccm von 0° und 760 mm Hg.
ccm NO als N_2O_3 53,72 = 46,02 + 7,70
ccm NO als N_2O_4 46,02.

also 7,70 ccm NO mehr Nitrosylschwefelsäure als Salpeterschwefelsäure, die entsprechend dem früher Gesagten aus 3,86 ccm NO und 3,86 ccm NO_2 resp. 1,93 ccm N_2O_4 entstanden sein mußten. Es verbleiben demnach 92,04 ccm NO als NO_2 resp. N_2O_4 .

Demnach bestand das Gasgemenge aus
46,02 + 1,93 = 47,95 ccm N_2O_4 (ohne Berücksichtigung der Dissoz.)

4,10 „ NO
2,05 „ O
1,7 „ N

(von der Verunreinigung des Sauerstoffs stammend)

55,80 ccm.

Das tatsächlich gemessene Gasvolumen betrug 66,62 und die Differenz: 66,62 — 55,80 = 10,82 ccm bedeutet auch hier die Volumenzunahme durch Dissoziation.

Die Untersalpetersäure besteht somit aus:

37,13 ccm N_2O_4
21,64 „ NO_2 .

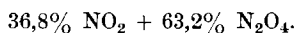
Die prozentische Zusammensetzung des Gases im Endzustand ist:

55,7% N_2O_4
32,5% NO_2
6,2% NO
2,5% O
3,1% N

100,0

¹⁰⁾ loc. cit.

Der Partialdruck der Untersalpetersäure beträgt = 0,58 Atm., und ihre volumenprozentische Zusammensetzung betrug bei 0,58 at. und $t = 25^{\circ}$



Die Zahlen von Natanson - Jüptner ergeben 39,3% NO_2 + 60,7 N_2O_4 .

Geht man von ungetrockneten Gasen aus (Vers. 1—6), so tritt eine Komplikation ein durch Reaktion des Stickstoffperoxyds mit dem Wasserdampf der Gase, weshalb die vorstehenden Betrachtungen nicht ohne weiteres auf diese Versuche anwendbar sind.

In Tabelle 1 sind bei einigen Versuchen die analytischen Daten, gewonnen durch Analyse der nitrosen Säure, angeführt. Die letzte Horizontalreihe enthält den Vereinigungsgrad, ausgedrückt in Prozenten NO , die in Untersalpetersäure umgewandelt wurden.

Tabelle 2 enthält den beobachteten Gehalt der Untersalpetersäure an NO_2 und den aus den Zahlen von Natanson durch v. Jüptner berechneten. Die Übereinstimmung ist in erster Annäherung befriedigend.

Auf die Versuche, welche wir bisher beschrieben haben, wurden wir, wie eingangs erwähnt, reich durch das Verhalten des aus Stickoxyd und Sauerstoff bestehenden Gemenges gegen Wasser geführt, wobei das in der Lösung ermittelte molekulare Verhältnis von HNO_3 : HNO_2 unter anscheinend gleichen Bedingungen variierte. Wir fanden in allen Fällen dieses in Lösung sich einstellende Verhältnis zugunsten der salpetrigen Säure verschoben. In höchstem Maße war dies der Fall, wenn der Sauerstoff dem Bariumsuperoxyd entstammte. Dies erklärt sich aber nun zwanglos, da in der Gasphase mehr oder weniger unverbundenes Stickoxyd enthalten war, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion¹¹⁾: $\text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HNO}_2$ zugunsten der salpetrigen Säure verschoben wird.

Die bisher angeführten Versuche bringen die Tatsache zum Ausdruck, daß die Vereinigung von Stickoxyd je nach der Provenienz des Sauerstoffes zu verschiedenen Endzuständen führt. Die Deutung dieser Erscheinung begegnet Schwierigkeiten. Es erschien uns nicht unwahrscheinlich, daß geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, welche immerhin bei Gewinnung des aus Bariumsuperoxyd erzeugten Sauerstoffes in diesem enthalten sein könnten, eine Hemmung der Reaktion herbeiführen. Diese Annahme ließ sich experimentell nicht prüfen, da das Zufügen trockenen Wasserstoffsuperoxydes zum Sauerstoff nicht ausführbar war, und feuchtes Wasserstoffsuperoxyd nicht eingebracht werden kann, ohne eine vollständige Verschiebung des Endzustandes durch Absorption der Gase durch Wasser und Oxydation herbeizuführen. Leichter gelang es, zu prüfen, ob die Gegenwart von Ozon, welches sowohl in einem solchen Sauerstoff als im Elektrolytsauerstoff vorhanden sein könnte, die Reaktion hemmt. Wir gingen bei der Prüfung so vor, daß wir Parallelversuche ansetzten, wobei stets Stickoxyd derselben Partie und P_2O_5 -getrockneter Lindsauerstoff verwendet wurden. In einem Falle wurde

dieser Sauerstoff als solcher verwendet, im anderen Falle wurde er ozonisiert, bevor er mit dem Stickoxyd vereinigt wurde. Ließ man nun in beiden Fällen gleichzeitig in die beiden Reaktionsgefäße Wasser eintreten, bis Atmosphärendruck herrschte, so beobachtete man, daß das Reaktionsgefäß, in welchem nicht ozonisierter Sauerstoff zur Verwendung gelangte, bis auf ca. 10 ccm sehr rasch gefüllt wurde, während in das zweite Gefäß, wo also ozonisierter Sauerstoff in Reaktion trat, das Wasser nur sehr langsam eindrang, bis schließlich nach 10 Minuten ein stabiler Zustand sich einstellte; immerhin blieb dann ein Rest von ca. 40 ccm unabsorbiert.

Wir erzeugten dann in beiden Gefäßen durch Abfließen des Wassers einen kleinen Minderdruck und saugten durch Öffnen der oberen Hähne Luft ein. Während im ersten Gefäße eine deutliche Rotfärbung eintrat, konnte dieselbe bei dem Gefäße, in welchem sich ozonisierter Sauerstoff befand, nicht beobachtet werden. Das Ergebnis dieser wiederholten Parallelversuche ist, daß Ozon der Vereinigung des Stickoxydes mit Sauerstoff hemmend entgegentritt.

Es erscheint uns nicht ausgeschlossen, daß die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff bei vollkommen reinen Gasen nur ungemein langsam vor sich geht, und daß die Gegenwart eines Katalysators für die rasche Vereinigung erforderlich ist. Wäre dies der Fall, so können unsere Beobachtungen auch so gedeutet werden, daß dieser Katalysator durch die Gegenwart von Ozon bzw. Wasserstoffsuperoxyd aufgebraucht wird, wodurch die Reaktion zum Stillstande käme. Dann dürfte die Reaktion — in Übereinstimmung mit der Beobachtung — auch dann nicht weiter fortschreiten, wenn die Untersalpetersäure der Gasphase entzogen wird¹²⁾.

Obwohl die hier mitgeteilten Versuche keinesweges als abgeschlossen betrachtet werden können, glaubten wir, unsere Beobachtungen dennoch der Öffentlichkeit übermitteln zu sollen, da äußere Verhältnisse eine Unterbrechung der Arbeit erfordern, und die mitgeteilten Beobachtungen vielleicht zur Aufklärung mancher Divergenz, welche sich über das Verhalten des Stickoxyds zum Sauerstoff in der Literatur findet, beitragen könnten.

Wien, Technologisches Gewerbe-Museum.

¹²⁾ Da zwischen dem Verhalten des Luftsauerstoffes und dem ozonisierten ein wesentlicher Unterschied vorliegt, so bliebe zu erwägen, ob dem Luftsauerstoff nicht ein spezifischer Katalysator eigen ist, der durch die Wirkung der stillen elektrischen Entladung verändert wird.

Bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Stickstoff-Sauerstoffgemische tritt neben Ozon noch ein gasförmiger Körper auf, den P. Hautefeuille und J. Chappuis (Compt. rend. 92, 80 [1881]) für N_2O_6 ansehen. E. Warburg und G. Leithäuser (Drudes Ann. 23, 209 [1907]) sehen diese Formel des gasförmigen Körpers nicht für begründet an. Sie finden unter anderem, daß dieser Körper auch durch Einwirkung von trockenem Ozon irgendwelcher Herkunft auf N_2O_5 erhalten wird und nennen ihn Y. Da N_2O_5 durch Einwirkung von Ozon auf N_2O_4 entstehen kann, so folgt, daß auch in unserem Gasgemisch Y enthalten sein kann, das den Katalysator vielleicht zerstört.

¹¹⁾ Nach Veley, Chem. News 66 (1892).