

Amtliche Prüfung maßanalytischer Meßgeräte in den Vereinigten Staaten.

Von W. SCHLOESSER, Charlottenburg.

(Eingeg. 27./7. 1908.)

Bekanntlich befassen sich außer unserer Normal-Eichungskommission auch das belgische Bureau national des poids et mesures, das englische National Physical Laboratory und das Bureau of Standards der Vereinigten Staaten mit der Prüfung chemischer Meßgeräte. Das amerikanische Institut hat nun seine Bestimmungen von 1904 und 1906 unterm 15. Mai d. J. ergänzt und abgeändert. Die wichtigsten sollen hier kurz hervorgehoben werden.

Die Geräte müssen vor ihrer Justierung 24 Stunden auf ca. 400° erwärmt und dann fein gekühlt sein — eine Forderung, die unsere N.-E.-Kommission nur für Pyknometer stellt.

Der Querschnitt soll überall kreisförmig sein. Flachgedrückte, ovale Formen, wie sie bei uns geieicht werden, sind also nicht zulässig. Ebenso wenig übrigen Geräte mit Schellbachstreifen. Letzteres durchaus mit Recht, denn da die Marken bei ungeteilten Geräten rings herum, bei geteilten mindestens auf die Hälfte des Rohrfangs gezogen werden müssen, so ist die Vermeidung der Parallaxe besser gesichert als durch den Streifen.

Gasanalytische Geräte, ferner Geräte mit Prozentteilung, Pyknometer, sowie Pipetten und Büretten auf Einguß sind nicht zugelassen. Ebenso erhalten Vollpipetten mit zwei Marken den „Test“ nicht, wohl weil sie in bezug auf die Genauigkeit und Bequemlichkeit des Gebrauchs denen mit einer Marke nachstehen. Wenn auch Büretten mit Quetschhahn nicht geprüft werden, so beruht dies jedenfalls darauf, daß bei diesen die Menge der austretenden Flüssigkeit durch die Länge und die Elastizität des Schlauches modifiziert wird, also streng genommen eine eindeutige Bestimmung des Raumgehalts nicht möglich ist.

Die Entleerung der Geräte erfolgt durch freien Ablauf, der bei der vorgeschriebenen, relativ langen Auslaufzeit — sie steigt bei Büretten bis 3 Minuten, bei Pipetten bis 1 Minute — unbedenklich ist. Die Ablaufzeit ist auf den Geräten zu vermerken. Man kann also Büretten und Meßpipetten, deren Spitze beschädigt ist, wieder gebrauchsfähig machen, indem man die Spitze durch eine von gleicher Weite ersetzt. Nach beendeter zusammenhängender Ablauf ist bei Büretten und Pipetten die Spitze mit der benetzten Fläche des Glases in Berührung zu bringen. Um dies zu erleichtern, soll die Spitze am Ende etwas gebogen sein, so daß sie unmittelbar an der Wand anliegt. Eine Wartezeit ist nur bei der Entleerung der Kolben im Betrage von $\frac{1}{2}$ Minute vorgesehen. Hier ist sie notwendig, um Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit des Ausgießens auszugleichen, während sie bei Pipetten und Büretten

wegen der relativ langen Auslaufzeit in der Tat entbehrlich erscheint.

Die Fehlergrenzen sind im allgemeinen dieselben wie die von der N.-E.-Kommission festgesetzten, die Gebühren sind dagegen ganz erheblich höher. So kostet die Stempelung einer Bürette nebst Angabe der Fehler für 5 Punkte 5,30 M, in Deutschland nur 1,20 M.

Über die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser.

Von F. FOERSTER und M. KOCH.

(Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Eingeg. 3./8. 1908.)

1. Einleitung.

Nachdem es gelungen ist, die Verbrennung des Luftstickstoffs in technischem Maße erfolgreich durchzuführen, hat die Aufgabe, das unmittelbare Erzeugnis dieser Verbrennung, das Stickoxyd, in Salpetersäure und Nitrate, oder in Nitrite überzuführen, hohe Bedeutung erlangt. Der Weg, auf welchem dies geschehen kann, ist ein lange bekannter. In seinen einzelnen Abschnitten ist er in zahlreichen Arbeiten verfolgt worden, und auch die Technik hat ihn bei Gelegenheiten, bei welchen sich das Erfordernis der Aufarbeitung nitroser Gase bot, z. B. bei den Abfallgasen von Nitrierungen, beschritten. Doch erst die letzten Jahre haben durch die Arbeiten von Lunge, Raschig, Le Blanc und A begg in den früher noch wenig geklärten theoretischen Vorstellungen¹⁾ über diese Vorgänge erwünschtes Licht verbreitet.

Da hier einige Ergebnisse dieser Untersuchungen etwas näher verfolgt werden sollen, wird es nicht überflüssig sein, einige der wichtigsten Ergebnisse der genannten Arbeiten zunächst zusammenzustellen, um daraus die unserer Untersuchung zugrunde liegenden Fragen abzuleiten.

Beim Abkühlen eines Stickoxyd und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisches beginnt, wenn die Tem-

¹⁾ In einem 1905 erschienenen, dieses Gebiet berührenden Buche findet man z. B. folgende der damaligen Kenntnis wohl entsprechende Angaben: „Bringt man das Peroxyd (NO_2) mit Wasser in Berührung, so geht dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure und salpetrige Säure über, ... bei höherer Temperatur bildet sich Salpetersäure u. Stickoxyd.“ „Aufgabe der modernen Säuretechnik ist es, die nitrosen Dämpfe durch geeignete Behandlung mit Luft zu N_2O_3 bzw. dem Hydrat HNO_3 zu oxydieren.“

peratur 600° unterschreitet, die Entstehung von Stickstoffdioxid:



Im Gleichgewicht mit seinem Polymeren

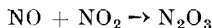


ist dieses auch das Einwirkungsprodukt von Sauerstoff auf Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Der Kürze wegen soll im folgenden unter Stickstoffdioxid stets dieses Gleichgewicht sowie auch das aus ihm beim Abkühlen entstehende flüssige Peroxyd bezeichnet werden.

Die Wechselwirkung von Stickoxyd und Sauerstoff vollzieht sich, wie Raschig²⁾, Lunge und Berl³⁾ und Le Blanc⁴⁾ gezeigt haben, mit meßbarer Geschwindigkeit. Das dabei vorübergehend auftretende, bei Sauerstoffmangel beständige System NO, NO₂ zeigte, wie man weiß, in physikalischer Hinsicht das Verhalten eines Gemenges von NO und NO₂(+ N₂O₄)⁵⁾, in chemischer Hinsicht aber verhält es sich, z. B. gegen Schwefelsäure, Alkalilauge, Terpene, ganz so wie es die Verbindung N₂O₃ tun müßte. Dieser von Lunge und Raschig eingehend erörterte Widerstreit ist von Le Blanc sehr glücklich durch den Hinweis beseitigt worden, daß hier ein Gleichgewicht



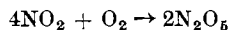
vorliegt. Bei gewöhnlicher und höherer Temperatur ist die Konzentration des N₂O₃ in diesem Gasgleichgewicht so klein, daß sein Vorhandensein z. B. in der Dampfdichte des Systems nicht zum Ausdruck kommt. Erst bei niedriger, noch erheblich unter der zur Verflüssigung des Stickstoffdioxids führenden Temperatur wird N₂O₃ beständig und erscheint dann in der durch Einwirkung von Stickoxyd auf flüssiges Dioxid entstehenden blauen Flüssigkeit als einheitliche chemische Verbindung⁶⁾. Macht man die Annahme, daß in obigem Gleichgewicht N₂O₃ trotz seiner geringen Konzentration mit sehr viel größerer Reaktionsgeschwindigkeit wirkt als NO₂, welches ja mit den gleichen Stoffen wie N₂O₃ zu reagieren vermag, und daß eine durch Verbrauch von N₂O₃ eingetretene Gleichgewichtsverschiebung mit großer Geschwindigkeit durch den Vorgang



wieder ausgeglichen wird, so folgt, daß unser System chemisch sich nicht anders wie reines oder fast reines N₂O₃ verhalten müßte, trotzdem es im Gleichgewicht nur sehr wenig hiervon enthält. Die experimentelle Prüfung obiger beiden Annahmen steht zwar noch aus, sie vorzunehmen, wäre von großer Wichtigkeit; die auf ihnen beruhende Le Blanc'sche Auffassung soll im folgenden benutzt

werden⁷⁾, da sie am einfachsten allen bisher bekannten Tatsachen Rechnung trägt.

Der Übergang des Stickstoffdioxids in das Pentoxyd oder die Salpetersäure unter dem Einflusse des gewöhnlichen Sauerstoffs beruht bei gewöhnlicher oder ihr naheliegender Temperatur nicht auf einer oxydierenden Wirkung des freien Sauerstoffs, wie sie etwa die Gleichung



wiedergäbe. Der Vorgang beruht vielmehr auf einer sehr häufigen Art chemischer Umwandlung, nämlich dem freiwilligen Übergang einer mittleren Oxydationsstufe in eine höhere und eine niedere⁸⁾. Im

7) Raschig hat neuerdings (diese Z. **20**, 704—711 [1907]) die Annahme gemacht, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd eine Reihe primärer Additionsprodukte N₂O₄, N₂O₅, N₂O₆, N₂O₇ mit großer Geschwindigkeit entstehen, welche soweit ihre Strukturformel mit der bekannter Stickstoffoxyde zusammenfällt, mit diesen isomer und leicht unter Abgabe von Sauerstoff zum Übergang in die stabilen Oxyde geneigt sein sollen. Er zieht diese Schlüsse vor allem aus folgenden Tatsachen: Eine Zinnchlorürlösung wird von reinem Sauerstoff oder von Stickoxyd nur langsam oder gar nicht verändert, von Stickstoffdioxid aber sehr rasch oxydiert, wobei dieses in Stickoxydul übergeht. Aus eben hergestellten Gemengen von Stickoxyd und meist überschüssigem Sauerstoff aber nimmt Zinnchlorür nicht nur alles Stickoxyd auf, gleich als ob dieses darin vollkommen in Dioxid übergegangen sei, sondern bindet außerdem noch mehr Sauerstoff als zur Überführung allen Stickoxyds in Dioxid erforderlich gewesen wäre. Die Mengen des so zur Oxydation des Zinnchlorürs herangezogenen Sauerstoffs sind um so größere, je länger dieser vor Zutritt der Gase zum Zinnchlorür mit dem Stickoxyd in Berührung war, und je größer die Konzentration des Sauerstoffs im Gasgemisch ist. Diesem Umstande trägt Raschig durch Annahme jener verschieden zusammengesetzten Oxyde Rechnung. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß hier ein ähnlicher Fall vorliegt, wie sie neuerdings wieder namentlich durch Luther und seine Mitarbeiter (Z. physikal. Chem. **46**, 777 [1903]; Z. anorg. Chem. **54**, 1 [1907]) studiert wurden, bei denen ein Oxydationsvorgang die Geschwindigkeit eines andern neben ihm möglichen Oxydationsvorganges sehr steigern, ihn gewissermaßen mitreißen kann. Daß hierbei Primäroxyde, welche sauerstoffreicher als die gewöhnlichen, stabilen Oxydationsprodukte der der Oxydation unterliegenden niederen Oxyde sind, eine wichtige Rolle spielen, darf nach den Untersuchungen von W. Mancho^t (Z. anorg. Chem. **27**, 420 [1901]) als für viele Fälle wahrscheinlich gelten. Auch das Stickoxyd scheint nach Raschig's Beobachtungen zur Bildung eines solchen sauerstoffreichen Primäroxyds veranlagt. Ob davon aber eine solche Anzahl und in der von Raschig angegebenen Zusammensetzung besteht, erscheint wohl noch nicht ganz spruchreif; sehr zweifelhaft aber ist es, ob in einem ungenügend oxydierten Stickoxyd ein solches Primäroxyd bestehen bleiben kann, wie es der Fall sein müßte, wenn man mit Raschig das Verhalten des Systems NO, NO₂ z. B. gegen Alkalilauge auf diese Primäroxyde zurückführt. Deshalb und weil eben dieses Verhalten sich sehr leicht ohne Annahme dieser Zwischenverbindungen recht gut deuten läßt, soll hier von solchen abgesehen werden.

8) Vgl. besonders R. Luther, Z. physikal. Chem. **34**, 488 (1900); **36**, 391 (1901).

²⁾ Diese Z. **18**, 1291—1295 (1905).

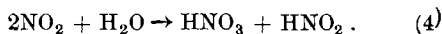
³⁾ Diese Z. **19**, 861—869 (1906); **20**, 1716 bis 1718 (1907).

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 544 (1906).

⁵⁾ W. Ramsay u. J. T. Cundall, J. chem. soc. **47**, 187, 672 (1885); G. Lunge u. G. Porschnew, Z. anorg. Chem. **7**, 209 (1894); J. Moser, Wied. Ann. **2**, 139 (1877).

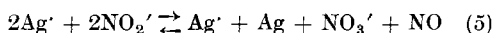
⁶⁾ G. Lunge u. G. Porschnew, a. a. O. N. v. Withorff, Z. anorg. Chem. **41**, 85 (1904).

vorliegenden Falle wird dieser Übergang durch Wasser vermittelt, mit welchem Stickstoffdioxyd als sogen. gemischtes Säureanhydrid unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure sich umsetzt:

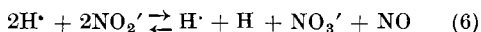


Wahrscheinlich führt dieser Vorgang zu einem Gleichgewichte, in welchem, solange Wasser reichlich vorhanden ist, nur sehr kleine NO_2 -Konzentrationen übrig bleiben. Genauere Feststellungen hierüber stehen anscheinend noch aus. Bei der durch Vorgang (4) erzeugten salpetrigen Säure wiederholt sich der Übergang einer mittleren in eine höhere und niedrigere Oxydationsstufe, da sie schon in geringer Konzentration die Neigung zeigt, sich unter Stickoxydabgabe in Salpetersäure zu verwandeln. Deshalb läßt sich ein der Gleichung (4) entsprechendes Verhältnis $\text{HNO}_3 : \text{HNO}_2$ nur in sehr verd. Lösung und bei raschem Arbeiten feststellen, während sonst im Reaktionsprodukt von Stickstoffdioxyd auf Wasser die Salpetersäure um so mehr überwiegt, je weniger Wasser zur Einwirkung kam, und je mehr der salpetrigen Säure Zeit blieb, sich zu zersetzen. So fand Raschig⁹⁾ beim raschen Schütteln von 40 ccm Stickoxyd mit 500 ccm Luft und 500 ccm Wasser unmittelbar nach Verschwinden des braungefärbten Gases das Verhältnis $\text{HNO}_3 : \text{HNO}_2 = 1 : 1$. Das Gleiche beobachtete LeBlanc¹⁰⁾ sofort nach der Einwirkung luftverdünnten Stickstoffdioxyds auf größere Wassermengen; im Laufe der Zeit aber verschob sich in der Lösung das Verhältnis $\text{HNO}_3 : \text{HNO}_2$ immer mehr zugunsten der Salpetersäure. Ebenso stellten Lunge und Berl¹¹⁾ fest, daß, je größere Wassermengen auf Stickstoffdioxyd einwirkten, und je kürzere Zeit die erhaltene Lösung sich selbst überlassen blieb, um so größeren Anteilen des angewandten Stickstoffdioxyds die gefundene Menge salpetriger Säure entspricht.

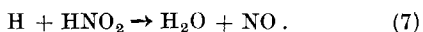
Den Übergang der salpetrigen Säure oder ihres Anions in die höhere und niedrigere Oxydationsstufe haben R. A. Begg und H. Pick¹²⁾ bei der Zersetzung des Silbernitrits seinem Verlauf nach näher kennen gelehrt. Diese Umwandlung führt, wie sie zeigen, zum Gleichgewicht:



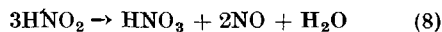
Es gleicht sich also die Ladung des in ungeladenes NO übergehenden Nitritanions mit der eines Silberkations aus und scheidet freies Silber ab. Für freie salpetrige Säure würde die entsprechende Umsetzung durch die Gleichung:



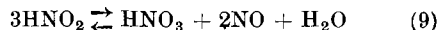
wiederzugeber sein. Hiernach aber träfe freier werdender Wasserstoff mit der so außerordentlich rasch mit ihm reagierenden salpetrigen Säure zusammen. Beide müssen alsbald verschwinden durch den Vorgang



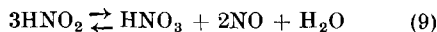
Die Selbstersetzung der salpetrigen Säure wird also im Sinne der Gleichung



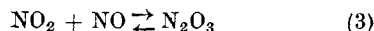
sich vollziehen. Da aber, wie schon Priestley gezeigt und neuerdings A. W. Ssaposchnikow¹³⁾ eingehender studiert hat, Stickoxyd auch auf Salpetersäure einzuwirken und dabei salpetrige Säure zu erzeugen vermag, so führt diese Umsetzung zu dem Gleichgewicht:



Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Wasser werden also die Gleichgewichte

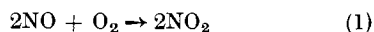


eintreten, nach welchen einer bestimmten dabei erreichten Konzentration der Salpetersäure ein gewisser Druck des NO_2 und ein anderer für NO entspricht. Da diese aber unter sich wieder das Gleichgewicht



geben und N_2O_3 sich auch in stärkerer Salpetersäure zu lösen vermag, so werden dadurch die durch die Gleichgewichte (4) und (9) bestimmten NO_2 - und NO -Drucke, zumal bei niedriger Temperatur, vermindert. Im einzelnen sind diese verwickelten Gleichgewichte noch sehr der näheren Untersuchung bedürftig. Sie treten überall hervor, wo reduzierende Stoffe mit überschüssiger starker Salpetersäure in Berührung kommen; hierbei beobachtet man ja, wenn stärkere Salpetersäure angewandt wurde, daß deren Farbe, besonders bei niedriger Temperatur, von Braun in Grün bis Blau wechselt, indem braunes NO_2 oder blaues N_2O_3 , oder ein Gemisch beider mit der entsprechenden Mischfarbe auftritt. Auch bei der Einwirkung von flüssigem Stickstoffdioxyd auf wenig kaltes Wasser treten diese Farben auf.

Fügt man nun aber dem Stickstoffdioxyd bei seiner Einwirkung auf Wasser noch Sauerstoff oder Luft hinzu, benutzt man also ein Gasgemisch, wie es dem bei der Verbrennung des Luftstickstoffs entstehenden entspricht, so wird durch den Vorgang



das Gleichgewicht (9) und dadurch mittelbar auch Gleichgewicht (4) fortdauernd gestört, und es muß dann eine gegebene Menge NO_2 vollkommen in Salpetersäure übergehen. Lunge und Berl¹⁴⁾ haben dargetan, daß in der Tat Stickoxyd, mit überschüssigem Sauerstoff und Wasser geschüttelt, in einer Stunde zu etwa 95% in Salpetersäure überging. Eine unmittelbare Oxydation des Dioxyds liegt hierbei aber, wie nochmals besonders betont sei, offensichtlich nicht vor.

Eine gegebene Wassermenge müßte nun durch fortdauernde Zufuhr von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff, wie man zunächst erwarten sollte, schließlich in reine Salpetersäure verwandelt werden.

Diese Folgerung wird aber von der Erfahrung nicht bestätigt, denn Stickstoffdioxyd tritt nicht unter allen Umständen bei Gegenwart von Salpetersäure mit Wasser in Wechselwirkung. Die rote

⁹⁾ Diese Z. **17**, 1784 (1904).

¹⁰⁾ A. a. O.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. **28**, 1243 (1904).

¹²⁾ Z. anorg. Chem. **51**, 1 (1906).

¹³⁾ Chem. Zentralbl. 1900, II, 708; 1901, II, 1330.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. a. a. O.

rauchende Salpetersäure enthält ja gelöstes Stickstoffdioxid, braucht aber darum keineswegs wasserfrei zu sein. B. Liljenstern und L. Marchlewski¹⁵⁾ zeigten, daß 98%ige Salpetersäure mit flüssigem Stickstoffperoxyd nicht mehr reagiert. Man kennt ja auch die in gewöhnlicher starker Salpetersäure unter dem Einfluß des Lichtes auftretende, von gelöstem NO_2 herrührende Gelbfärbung und weiß, daß dazu die Säure nicht wasserfrei zu sein braucht, und daß auch Gegenwart von überschüssigem freiem Sauerstoff diese Erscheinung nicht verhindert. Es muß also für die Wechselwirkung von Stickstoffdioxid und Sauerstoff mit Wasser eine durch die zunehmende Konzentrierung der Salpetersäure gezogene Grenze geben.

B. Liljenstern und L. Marchlewski¹⁵⁾ fanden, daß eine Säure vom spez. Gew. 1,397 flüssiges Stickstoffdioxid unter Grünfärbung aufnahm, und die entstehende Säure 61,85% HNO_3 enthielt. Da die Grünfärbung, wie schon bemerkt, davon herrührt, daß in der Lösung blaues N_2O_3 entstanden ist, so zeigt sie, daß hier das Dioxid noch mit dem Wasser der Salpetersäurelösung reagiert und salpetrige Säure als Quelle des zur N_2O_3 -Bildung erforderlichen NO erzeugt hat. Ein Gehalt der Lösung von 38,15% Wasser liegt also noch diesseits der fraglichen Grenze.

Systematische Untersuchungen über diese Fragen liegen allem Anschein nach in der Literatur nicht vor, wenngleich die Technik wahrscheinlich schon eingehendere Erfahrungen hierüber bei der Aufarbeitung nitroser Gase gesammelt hat. Lunge¹⁶⁾ teilt gelegentlich mit, daß wasserbeschickte Rieseltürme (offenbar im Dauerbetriebe) mit einer Ausbeute von 90–95% des zugeführten Stickstoffdioxids eine 60–65%ige Salpetersäure liefern. Klaudy¹⁷⁾ führt an, daß in Lunge-Rohrman-Plattentürmen mit Hilfe von Wasserdampf Säuren vom spez. Gew. 1,38–1,40, also von 60–65% HNO_3 gewonnen werden können; andererseits erhält man „eine 50–60%ige Salpetersäure durch fortgesetztes Einleiten von NO_2 in Wasser, während Stickoxyd entweicht, welches sich, solange Sauerstoff im Überschuß ist, zu NO_2 zurückoxydiert, um in den nachfolgenden Adsorptionsstellen die gleiche Reaktion mit Wasser zu wiederholen“.

Klaudy hat auch, anscheinend zuerst, die Gründe erörtert, welche der Einwirkung des Wassers auf Stickstoffdioxid und Sauerstoff in der Salpetersäure eine Grenze setzen. Er hält es für wahrscheinlich, daß die primäre Reaktion (4) zum Stillstand kommt, oder das Gleichgewicht erreicht, wenn nur noch sehr wenig freies Wasser in der Salpetersäure vorhanden ist, indem solches so gut wie vollständig als Hydrat in dieser enthalten ist. Diese Erklärung hat auch v. Brauer in der Erörterung dieser Fragen im Abegg'schen¹⁸⁾ Handbuche ausgesprochen und wohl mit Recht. Aus den Untersuchungen von F. Küster und H. Kremann¹⁹⁾ wissen wir, daß aus wässriger Salpetersäurelösung

gen beim Gefrieren sich die beiden Hydrate $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abscheiden, von denen ersteres 54, letzteres 77% HNO_3 enthält. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß diese Hydrate auch in den wässrigen Lösungen der Salpetersäure vorhanden sind, so wird in diesen, wenn sie weniger als 54% HNO_3 enthalten, freies Wasser reichlich vorhanden sein, während in den Lösungen mit 54–77% HNO_3 Gemische beider Hydrate vorliegen, in denen freies Wasser nur so weit vorhanden ist, als es mit diesen Hydraten im Gleichgewicht bestehen kann. Seine stets kleine aktive Masse wird sich mit Zunahme des Monohydrats immer mehr vermindern. Oberhalb 77% HNO_3 liegen Gemische von Salpetersäure mit ihrem Monohydrat vor, mit denen freies Wasser wohl nur noch in äußerst geringer Konzentration im Gleichgewicht sein kann, und zwar dadurch, daß auch etwas Trihydrat mit jenen beiden Stoffen im Gleichgewicht sich befinden muß.

Immerhin wird man auch in Säuren mit 60 bis 70% HNO_3 das Vorhandensein freien Wassers in Konzentrationen, welche praktisch nicht ganz zu vernachlässigen sind, nicht leugnen dürfen. Wird durch seine Verminderung ein starkes Herabgehen der Geschwindigkeit der Einwirkung des Dioxids auf Wasser auch sehr wahrscheinlich, so würde doch ein wenn auch langsames Fortschreiten der Konzentrierung der Salpetersäure bei fortgesetztem Durchleiten eines Stickstoffdioxid-Sauerstoffgemisches zu erwarten sein. Es kommt aber noch ein anderes Moment hinzu. Der die Salpetersäurelösung durchsetzende Gasstrom muß auch fortgesetzt die Dämpfe dieser Lösung mit sich fortführen. Man weiß nun durch Roscoe's Untersuchungen, daß eine etwa 68%ige Salpetersäure das Gemisch vom kleinsten Dampfdruck ist; eine schwächere Säure wird sich beim Verdampfen durch vorwiegenden Wasserverlust konzentrieren, eine stärkere durch Überwiegen der Abgabe von HNO_3 -Dampf sich verdünnen. Würde nun eine Anreicherung von HNO_3 über 68% hinaus stattfinden, so wird, da diese Anreicherung nur sehr langsam fortschreiten kann, der gleichzeitig die Säure durchstreichende Gasstrom immer Zeit haben, durch Verdampfung eine Wiederverminderung der HNO_3 -Konzentration hervorzurufen. Man wird also ganz in der Nähe der Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches die Grenzkonzentration zu suchen haben, bis zu welcher bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid und Sauerstoff auf Wasser hier eine Anreicherung der Salpetersäure günstigenfalls erfolgen kann. Daß dieser Wert von der Temperatur etwas abhängig sein wird, aber auch bei gegebener Temperatur kein ganz scharf bestimmter sein wird, liegt auf der Hand, da die beiden zum stationären Zustande führenden, auf Einstellung heterogener Gleichgewichte beruhenden Vorgänge von der Apparatur nicht ganz unbeeinflusst bleiben.

Nach diesen Überlegungen ist nun auch diese Grenzkonzentration als eine Funktion der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts (4) und damit der Verdünnung des NO_2 in dem dem Wasser zugeführten Gase gekennzeichnet. Denn je größer diese Verdünnung, je kleiner der Partialdruck des NO_2 ist, mit um so geringerer Konzentration wird es in die wässrige Lösung übergehen,

¹⁵⁾ Z. anorg. Chem. **5**, 288 (1894).

¹⁶⁾ Diese Z. **19**, 861 (1906); vgl. auch Handb. d. Sodaindustrie, 3. Aufl. I, 107.

¹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 547 (1906).

¹⁸⁾ Bd. **3**, 172.

¹⁹⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 1 (1904).

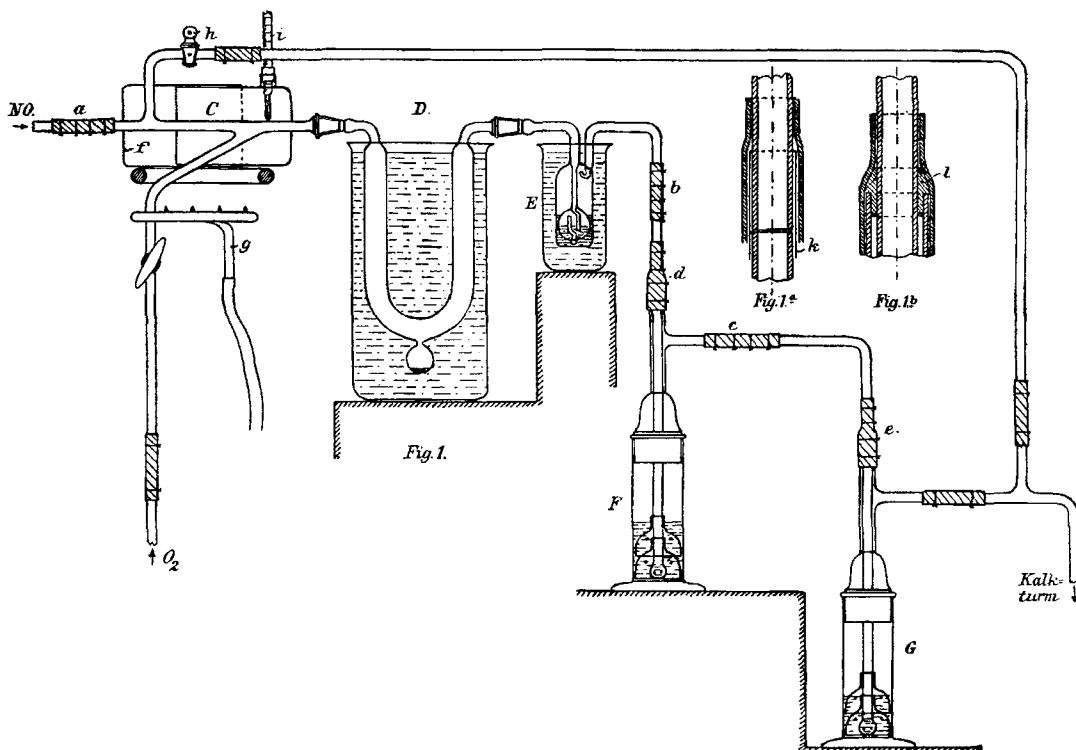
um so geringer ist die Geschwindigkeit seiner Wechselwirkung mit Wasser. Andererseits vermag die größere Menge der die Lösung durchströmenden Gase immer größere Anteile der Lösung zu verdampfen. Auch bei Konzentrationen, welche weit unter 68% HNO_3 liegen, beteiligt sich die Salpetersäure an der Verdampfung. Es wird also für jedes Gasgemisch einen stationären Zustand geben, in welchem ebensoviel HNO_3 aus NO_2 durch Einstellung des Gleichgewichts (4) und durch die Folgevorgänge (9) und (1) entsteht, wie durch die das NO_2 begleitenden Gase aus der Lösung verdampft wird; nur bis zu diesem Grenzzustande kann mit einem bestimmten Stickstoffdioxidgehalt der eintretenden Gase eine Anreicherung an Salpetersäure durchgeführt werden. Je geringer der NO_2 -Gehalt der Gase ist,

nannten Richtung hatte schon im Winter 1905/06 Dr. ing. A. Groléo vorgenommen²⁰⁾, mit dem Ergebnis, daß mit Stickstoffdioxid-Sauerstoffgemischen in der Tat höchstens 68—69%ige Säuren zu erhalten sind, daß aber durch Benutzung ozonisierten Sauerstoffs leicht sehr viel konzentriertere Säuren gewonnen werden.

2. Die Einwirkung eines Gemisches von Stickstoffdioxid und Sauerstoff auf Wasser²¹⁾.

a) Die Arbeitsweise.

Für die Versuche wurden gemessene Mengen Stickoxyd und Sauerstoff zusammengeführt in solchem Verhältnis, daß ein Gemisch von Dioxid und überschüssigem Sauerstoff daraus entstand.



um so niedriger muß diese Grenzkonzentration der zu gewinnenden Salpetersäure sein.

Wenngleich diese Folgerungen durch die bekannte Erfahrung, daß mit NO_2 -reicheren Gasen auch stärkere Säuren zu erzielen sind, schon bestätigt sind, so schien uns doch eine systematische Untersuchung der Angelegenheit nicht überflüssig.

Unsere Versuche beziehen sich zunächst auf die Einwirkung NO_2 -reicher Stickstoffdioxid-Sauerstoffgemische auf Wasser, mit deren Hilfe man erwarten durfte, den oberen Wert der Grenzkonzentration zu erreichen. Alsdann wurden NO_2 -arme Stickstoffdioxid-Luftgemische im Verhalten zu Wasser untersucht, und schließlich wurde die Möglichkeit näher studiert, durch unmittelbare Oxidation von NO_2 zu N_2O_5 mittels Ozon zu stärkeren Säuren als den durch Gleichgewicht (4) bestimmten Konzentrationen zu gelangen.

Versuchsreihen in der erst- und der letztge-

Das Stickoxyd wurde aus Ferrosulfat und Salpetersäure bereit und in einem aus großen Glasflaschen zusammengesetzten Gasometer aufbewahrt. Es wurde durch Absorption mittels starker Eisenchlorürlösung analysiert und erwies sich als 93—98% NO enthaltend; der Rest enthielt keine durch das Explosionsverfahren nachweisbaren Mengen von N_2O ; er bestand aus Stickstoff. Als Sauerstoff wurde Bombensauerstoff von 86,5—88% O_2 verwendet. Die Gase traten in einem Gabelrohr C (Fig. 1) zusammen, welches einen besonderen Rohr-ansatz mit Hahn h trug. Durch diesen wurde vor Beginn des Versuchs das Stickoxyd geleitet, bis alle in der Zuleitung dieses Gases vor Rohr C liegenden Apparatenteile zunächst mit diesem angefüllt waren. Inzwischen waren die Absorptionsapparate D, E,

²⁰⁾ Vgl. Z. f. Elektrochem. 12, 549 (1906).

²¹⁾ Näheres für diesen und die folgenden Abschnitte s. M. Koch, Doktor-Ingenieur-Dissertation, Dresden 1908.

F, G vorgerichtet und an C angeschlossen. Dann wurde h geschlossen und mit der Sauerstoffzufuhr begonnen. Da beide Gase meist feucht zusammenstraten, wurde das Gabelrohr mit einem als Luftbad dienenden kleinen Metallkasten umgeben und durch einen Ringbrenner g auf 100—120° gehalten, um ein Niederschlagen von Salpetersäuretröpfchen vor der zur Absorption bestimmten Apparatur zu verhüten.

Aus dem Gabelrohr traten die Gase in das durch ein Flüssigkeitsbad auf bestimmten Temperaturen zu haltende U-Rohr D (Vorlage I), in welchem sich die Vereinigung des Stickoxyds mit dem Sauerstoff zu Dioxyd vollenden und diesem Gelegenheit werden sollte, mit den von den Gasen mitgeführten Wasserdämpfen in Wechselwirkung zu treten.

An D schloß sich das ähnlich dem v. Walther-schen Kaliapparat eingerichtete, mit Wasser beschickte Gefäß E, Vorlage II an; aus ihm traten die Gase in die nach Art der von H. Wislicenus²²⁾ angegebenen, eingerichtete Glockenwaschflasche F, in welcher sich ebenfalls Wasser befand (Vorlage III), und gingen dann durch eine gleiche Flasche G (Vorlage IV) durch 15%ige Natronlauge, um schließlich in einem Kalkturm die letzten Mengen nitroser Verbindungen abzugeben, ehe sie in die Laboratoriumsluft entweichen. Gefäß E, Vorlage II, erhielt meist als Beschickung 10 ccm, Gefäß F, Vorlage III, 30 ccm Wasser; G, Vorlage IV, enthielt 25 ccm 15%ige Natronlauge.

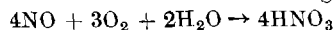
Die Verbindungen von C mit D und von D mit E geschahen durch Schliffe, die weiteren Glasrohranschlüsse durch Gummischläuche; doch wurde hierbei, wie es Ludwig empfohlen hat²³⁾, durch Umwickeln der aufeinander stoßenden Glasröhrenden mit dünnem Platinblech (Fig. 1a und 1b) dafür Sorge getragen, daß die Gummischläuche mit dem Stickstoffdioxyd tunlichst außer Berührung blieben. Diese auch von Lunge und Berl²³⁾ empfohlene Vorkehrung hat sich gut bewährt.

Im Verlaufe der Versuche zeigte sich in Vorlage I stets, und zwar meist in geringer Menge, ein gelb- bis braungefärbtes Kondensat, wenn feuchte Gase benutzt wurden. Die Vorlage II nahm mit zunehmender Zufuhr von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff eine von Hellgelblich bis Braun zunehmende Färbung an, Vorlage III blieb meist farblos und nahm nur ausnahmsweise eine schwach hellblaue Farbe an; Vorlage IV blieb natürlich farblos, ließ aber stets noch kleine, bei einem Blick in die Achse des Abteilungsrohres erkennbare Menge Stickstoffdioxyd hindurch.

Alle Vorlagen wurden leer und mit ihren Absorptionsflüssigkeiten bis auf etwa 1 g genau gewogen und nach Abschluß des Versuchs aufs neue gewogen. Vom Inhalt der Vorlagen II—IV wurden nach Einstellung auf die Temperatur von 15° je 2 ccm mit einer kleinen Pipette entnommen und im Wägegölchen gewogen. Diese Proben wurden acidimetrisch auf ihren Gesamtgehalt von HNO₃ und HNO₂ und mittels Permanganat auf HNO₂ titriert. Enthielten die Lösungen so viel freies NO₂, daß sie dies durch eine braungelbe oder braune Färbung verrieten, so wurde aus einer besonderen Probe durch Einblasen von Luft dieses Gas aus-

getrieben, und auch die dann übrig bleibende Säure analysiert. Der Inhalt von Vorlage I wurde regelmäßig in solcher Weise behandelt.

Für die Menge des dem Stickoxyd zuzuführenden Sauerstoffs sollte nach der Gleichung:



das Volumenverhältnis NO : O₂ = 1 : 1 schon einen Sauerstoffüberschuß bedeuten. Vorversuche aber zeigten, daß bei längerem Durchleiten solchen Gemisches durch Vorlage II eine blaugrün gefärbte Salpetersäure entstand. Da, wie in der Einleitung besprochen, diese Farbe ein Zeichen dafür ist, daß das aus der Zersetzung der salpetrigen Säure, Vorgang (9), stammende Stickoxyd zum Teil von dem im Gleichgewicht (4) $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ nach vorhandenen oder durch den Sauerstoff immer wieder erzeugten NO₂ gebunden, die von uns beabsichtigte fortwährende Störung der Gleichgewichte (9) und (4) durch den Vorgang $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ dann nur eine unvollkommene oder zu langsame blieb, so mußte die Geschwindigkeit des letzteren Vorganges durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in den Gasen vergrößert werden. Bei unseren Versuchen wurde das Verhältnis, in welchem NO und O₂ zusammengeführt wurden, durch Regelung der Strömungsgeschwindigkeit beider Gase bestimmt. Um auch bei den hierbei unvermeidlichen kleinen Schwankungen nicht immer der Grenze der Entstehung beträchtlicherer N₂O₃-Mengen in stärkerer Salpetersäure nahe zu kommen, bedurfte es eines erheblichen Sauerstoffüberschusses. Es zeigte sich, daß beim Vereinigen von 10 l Stickoxyd und 24 l Sauerstoff die Vorgänge auch für stärkere Salpetersäure glatt in dem von uns beabsichtigten Sinne verliefen. Da, wie oben angegeben, unser Stickoxyd im Mittel 96% NO, der Sauerstoff 88% O₂ enthielt, so bedeutet dieses Mischungsverhältnis, daß das 2,9fache der nach den Äquivalentverhältnissen gegenüber dem Stickoxyd mindestens erforderlichen Sauerstoffmenge benutzt wurde; nach eingetretener Oxydation des NO war das Mol.-Verhältnis NO₂ : O₂ gleich 1 : 1,17. Mit solchem Sauerstoffüberschuß sind die folgenden Versuchsreihen stets angestellt; bei den späteren Versuchen mit Luft mußte zur Erreichung hoher Verdünnung des NO₂ ebenfalls ein großer Sauerstoffüberschuß vorhanden sein, es werden so also beide Versuchsreihen nun besser vergleichbar.

Die wichtigsten der erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt. Es sind dabei zur Kennzeichnung des Absorptionsverlaufes auch die von den einzelnen Vorlagen aufgenommenen Mengen von Stickstoffoxyden des Vergleichs wegen als Stickoxyd, und zwar in Hunderten der jedesmal angewandten Stickoxydmenge, angegeben. Da die Ablesung der verbrauchten Stickoxydvolumina am Gasometer nur beschränkte Genauigkeit besaß, sind diese Angaben nur annähernd sicher, genügen aber für den Vergleich vollständig.

b) Verlauf der Absorption bei Zufuhr wachsender Mengen eines gleichbleibenden Stickstoffdioxyd-Sauerstoffgemisches zu gleichen Wassermengen und bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit.

Die folgenden Versuche sollen den Fortschritt der Absorption von Stickstoffdioxysauerstoffgemengen bei immer zunehmender Konzentrierung

²²⁾ Diese Z. 15, 50 (1902).

²³⁾ Berl. Berichte 1, 232 (1868); vgl. auch G. Lunge u. E. Berl, diese Z. 19, 812 (1906).

der entstehenden Salpetersäure zeigen. Es wurden wachsende Mengen des im Verhältnis 1 Vol. Stickoxyd zu 2,4 Vol. Sauerstoff gemischten Gases mit einer Geschwindigkeit von 8,5 l in der Stunde den Absorptionsgefäßen zugeführt. Die Gase waren durch Wasser von 15—18° gegangen und hatten sich da-

durch mit Wasserdampf beladen, auch alle Vorlagen befanden sich bei 15—18°. Übersicht 1 enthält die Ergebnisse, Kurvenzeichnung Fig. 2 veranschaulicht den Verlauf der Konzentrierung der Salpetersäure in Vorlage II und III bei zunehmender Zufuhr von Stickstoffdioxyd.

Übersicht 1. **Einfluß der Gasmenge.** Gaszusammensetzung: $\left\{ \begin{array}{l} 32,8\% \text{ NO}_2 \\ 56,0\% \text{ O}_2 \\ 11,2\% \text{ N}_2 \end{array} \right.$ Strömungsgeschwindigkeit: 8,5 l in 1 Stde. Gasmischung 32%ig.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7a.	7b.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	
Nummer	l NO angewandt	g NO angewandt	g NO gefunden	% NO-Gesamt- ausbeute	l O ₂ angewandt	Analyseergebnisse in g					% des an- gewandten NO gefunden in					Säure enthält % HNO ₃ nach oxydimetr. u. acidimetr. Tit. ber.			
						I.		II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	Verlust	II.	III.	II.	
						g Kon- den- sat	g NO darin acidi- metr. be- stimmt												
1	2,5	3,15	3,125	99,3	6,25	0,32	0,106	HNO ₂ HNO ₃	0,046 5,543	0,078 0,585	0,087 0,015	3,3	85,3	9,6	1,0	0,8	37,45	1,75	?
2	5,0	6,59	6,253	95,0	12,5	0,71	0,241	HNO ₂ HNO ₃	0,140 10,768	0,131 1,315	0,078 0,070	3,6	79,3	10,8	1,3	5,0	55,36	4,23	54,66
3	7,0	9,11	8,755	96,1	17,8	0,94	0,301	HNO ₂ HNO ₃	0,133 13,126	0,163 3,727	0,192 0,239	3,3	69,6	20,6	2,6	3,9	60,88	11,17	60,21
4	10,0	12,18	12,006	98,5	24,0	1,33	0,443	HNO ₂ HNO ₃	0,245 15,033	0,111 7,743	0,416 0,461	3,6	60,1	30,8	4,0	1,5	64,60	21,09	63,69
5	14,6	18,34	17,457	95,2	35,5	1,85	0,663	HNO ₂ HNO ₃	0,442 16,700	0,131 15,383	0,783 1,351	3,6	44,9	40,4	6,3	4,3	66,83	34,69	65,44

Wie man sieht, steigt in der Vorlage II zunächst der Gehalt an HNO₃ sehr schnell auf etwa 37%, nur wenig langsamer auf 55% an, während nur verhältnismäßig geringe Mengen der Säure in III sich ansammeln. Ist aber der Gehalt von 55% HNO₃ in II überschritten, so verlangsamt sich hier die Konzentrationssteigerung sehr erheblich, und große Anteile des Stickstoffdioxyds gelangen nach

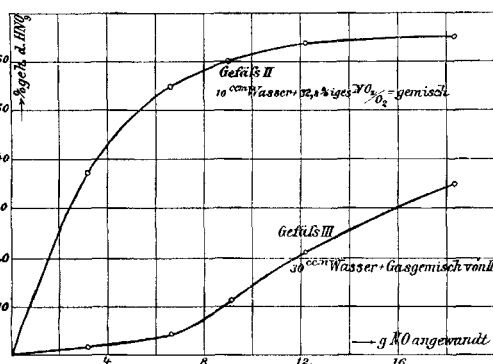


Fig. 2.

III. Wenn jetzt hier die Konzentrierung durch eine weniger steil ansteigende Kurve als für II wiedergegeben wird, so liegt das an nichts anderem, als daß II mit 10 ccm, III mit 30 ccm Wasser beschickt wurde. (Die an Vorlage I und IV gemachten Beobachtungen, sowie die auf den Gehalt der Vorlagen an salpetriger Säure bezüglichen Angaben werden weiter unten erörtert werden.)

Diese Tatsachen lehren, daß bis zur Erreichung

einer etwa 37% HNO₃ enthaltenden Säure die Wechselwirkung des hier benutzten Gemisches von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff mit Wasser mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft, diese bei etwa 55% HNO₃ schon etwas abgenommen hat, daß aber erst in den diesen Betrag übersteigenden Salpetersäurekonzentrationen die Geschwindigkeit der weiteren Anreicherung der Säure eine verhältnismäßig geringe wird.

c) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches.

Zu dem gleichen Schluß führen die folgenden Versuche, bei denen einmal je 2,5 l NO, das andere Mal je 5 l Stickoxyd mit der im Verhältnis 1 : 2,4 ihnen zugemischten Sauerstoffmenge in wechselnden Zeiten durch die Absorptionsgefäße geschickt wurden. Dabei wurden die für die Versuche der Übersicht 1 gebrauchte Strömungsgeschwindigkeit von 8,5 l der Anfangsgasmischung in 1 Stunde als die Geschwindigkeit 1 gesetzt.

Die Versuche Nr. 6—8 zeigen, daß, sofern annähernd 37%ige Salpetersäure entsteht, die in Vorlage II aufgenommenen und die nach Vorlage III durchgelassenen Mengen von Stickstoffdioxyd zwar deutlich, aber doch nur wenig von einer Änderung der Strömungsgeschwindigkeit von 2 auf 1 und von 1 auf 1/2 verändert werden; die nach III übergegangenen Mengen von Stickstoffdioxyd ändern sich im Verhältnis 1,98 : 1,61, wenn die Strömungsgeschwindigkeit auf 1/4 herabgeht. Erst eine Verlangsamung auf mehr als 1/10 des letzteren Betrages (Vers. 9) läßt eine sehr erhebliche Verminderung der in III sich findenden Stickstoffverbindungen zu.

Übersicht 2.

Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit
bei gleichbleibendem Gehalt.Strömungsgeschwindigkeit 1 = 8,5 l Gasmischung
in 1 Stunde
Gasmischung 32,8% ig.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8a.	8b.		9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Nummer	1 NO angewandt	g NO angewandt	g NO gefunden	% NO-Gesamt-ansetzte	1 O ₂ angewandt	Strömungs- geschwindigkeit	Analysenergebnisse in g				% des an- gewandten NO gefunden in				Säure enthält % HNO ₃ nach oxydimetr. u. acidimetr. Titr. ber.					
							I.		II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	Verlust	II.	III.	II.	
							g Kon- den- sat	g NO darin acidi- metr. be- stimmt												
6	2,5	3,28	3,180	95,6	6,25	2	0,82	0,101	HNO ₂ HNO ₃	0,065 5,863	0,117 0,606	0,063 0,078	3,1	79,1	11,1	2,3	4,4	36,72	1,98	?
7	2,5	3,15	3,125	99,3	6,25	1	0,82	0,106	HNO ₂ HNO ₃	0,046 5,543	0,073 0,535	0,037 0,015	3,4	85,4	9,5	1,0	0,7	37,45	1,75	?
8	2,5	3,16	3,051	97,3	6,0	1/2	0,85	0,119	HNO ₂ HNO ₃	0,043 5,426	0,088 0,486	0,086 0,078	3,8	83,4	8,2	1,9	2,7	36,71	1,61	?
9	2,5	2,99	2,801	98,9	6,0	1/25	0,80	0,097	HNO ₂ HNO ₃	0,047 5,522	0,002 0,027	0,001 0,061	3,3	89,1	0,5	1,0	6,1	37,31	0,09	?
10	5,0	6,21	6,106	98,4	11,7	2	0,57	0,188	HNO ₂ HNO ₃	0,044 10,142	0,181 1,607	0,155 0,172	3,0	78,3	14,2	2,9	1,6	53,95	5,10	52,98
11	5,0	6,59	6,253	95,0	12,5	1	0,71	0,241	HNO ₂ HNO ₃	0,140 10,768	0,181 1,315	0,078 0,070	3,7	79,3	10,8	1,2	5,0	55,36	4,23	54,66
12	5,0	6,48	6,620	102,1	12,0	1/5	0,49	0,165	HNO ₂ HNO ₃	0,217 12,262	0,053 0,804	0,016 0,010	2,6	92,2	7,1	0,2	[-2,1]	58,78	2,91	58,24

Anders liegt es nach Vers. 10—12, wenn in II eine in der Nähe von 55% HNO₃ liegende Konzentrierung erreicht wird; schon diese ist hier beträchtlicher von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase abhängig, als wenn in II nur eine bei etwa 37% liegende HNO₃-Konzentration entsteht, und die nach Vorlage III übergehenden Mengen verhalten sich entsprechend. Eine Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit auf 1/5 hat hier eine Verminderung der in III auftretenden Stickstoffverbindungen im Verhältnis 4,23 : 2,91 zur Folge. Immerhin können nach Versuch 12 bei der Strömungsgeschwindigkeit unserer Gasmischung von 1/5 × 8,5 l/1 Std. 10 cm Wasser etwa 9/10 des zugeführten Dioxys unter Erzeugung einer 58% HNO₃ enthaltenden Säure aufnehmen.

Die Verminderung der Geschwindigkeit, mit welcher NO₂ in 37 oder 55%iger Salpetersäure mit deren Wassergehalt reagiert, macht sich auch dadurch bemerkbar, daß jene durch freibleibendes Dioxid fast gar nicht, diese stets deutlich gelb bis gelbbraun gefärbt erscheint.

d) Über die Grenzkonzentration.

Sehr klein wird gemäß Übersicht 1 und Figur 2 die Aufnahme- und Strömungsgeschwindigkeit für weiteres Stickstoffdioxid, wenn die Salpetersäurekonzentration in die Nähe von 60% HNO₃ gelangt. Bei den Versuchen Nr. 3—5 (Übersicht 1) war durch Zufuhr von 7, 10 oder 14,6 l NO eine Salpetersäure von 60,21, 63,69 oder 65,44% HNO₃ erhalten worden. Es wäre sehr langwierig gewesen, mit immer weiter gesteigerten Mengen des Gasgemisches und ausgehend von reinem Wasser in Gefäß II diese Reihe weiter fortzusetzen. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen Gefäß II mit 10 cm einer etwa 64%igen Salpetersäure beschickt; die Strömungs-

geschwindigkeit betrug wieder 8,5 l Gasmisch./Std. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Übersicht 3 wiedergegeben.

Wie nicht anders zu erwarten, ist jetzt die Hauptabsorption nach Vorlage III verlegt. In Vorlage II geht die anfangs 64,22%ige Säure nach Zufuhr von 5 l NO in 67,48%ige Säure über und nimmt dabei 1,35 g NO₂ auf. Durch Zufuhr von 10 l NO erhöht sich die Salpetersäurekonzentration auf 68,4% HNO₃; es werden hier 1,81 g NO₂ in HNO₃ verwandelt. Mit den zweiten 5 l NO gelangen also nur noch 1,81—1,35 = 0,46 g NO₂ zur Wechselwirkung mit Wasser und Sauerstoff. Da diesen zweiten aufgewandten 5 l NO eine Menge von 9,0 g NO₂ entspricht, wurde hiervon unter Erhöhung der Salpetersäurekonzentration um 1% nur noch 5% des NO₂ in Vorlage II aufgenommen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Grenzkonzentration, bis zu welcher Salpetersäure durch Einwirkung von Stickstoffdioxid und überschüssigem Sauerstoff auf Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gebracht werden kann, 69% HNO₃ kaum noch überschreiten wird.

e) Wechselwirkung von Wasserdampf, Stickstoffdioxid und Sauerstoff.

Bei den in der Übersicht 1 zusammengestellten Versuchen ergab sich stets, daß in der Vorlage I eine gewisse Menge eines Kondensats auftrat, obgleich zwischen der Temperatur dieser Vorlage und derjenigen der mit den Gasen vor ihrer Vereinigung in Berührung gewesenen Wassermengen kein merklicher Unterschied bestand. Die Mengen der in I gefundenen Kondensatmengen sind, wie man sich leicht überzeugt, den aufgewandten Mengen von Stickoxyd proportional; andererseits sind auch die nach der Analyse in ihnen niedergeschlagenen

Übersicht 3.

In II 64,22% ige Salpetersäure vorlegt.
Gasmischung: 32,8% ig.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7a.	7b.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Nummer	I NO angewandt	g NO angewandt	g NO gefunden	% NO-Gesamt- ausbeute	I O ₂ angewandt	Analyseergebnisse in g				% des an- gewandten NO gefunden in				Säure enthält % HNO ₃ nach oxydimetr. u. acidimetr. Titr. ber.			nach O ₂ - durch- leiten		
						I.		II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	Verlust	II.	III.	II.	Bemerkungen
						g Kon- den- sat	g NO darin acidi- metr. be- stimmt												
13	5	6,77	6,348	93,8	12	0,50	0,326	HNO ₃ 10,629	0,282 9,215	0,443 0,646	4,8	14,1	66,2	8,7	6,2	67,88	24,26	67,48	H ₂ SO ₄ -trockene Gase. I. Eiskühlung II. 14,04 g Säure
14	10	12,66	12,808	101,1	25	1,29	0,489	HNO ₃ 11,115	0,253 20,077	1,100 1,617	8,5	9,4	76,6	11,6	[-1,1]	69,25	42,19	68,44	Feuchte Gase. I. 15--15° II. 18,96 g Säure.

Mengen Stickoxyd stets etwa $\frac{1}{3}$ der Kondensatmengen, diese sind also bei diesen Versuchen stets von der gleichen Zusammensetzung.

Daß die Kondensatbildung bei 15—18° lediglich vom Wasserdampfgehalt der Gase herrührt, wurde dadurch bewiesen, daß sie bei einem mit 5 l NO, also ganz entsprechend Vers. 2 (Übers. 1) angestellten Versuche, bei welchem aber Stickoxyd und Sauerstoff mit Schwefelsäure getrocknet wurden, ganz ausblieb.

Theoretisch läßt sich dies sehr leicht verstehen. Beim Zusammentritt von NO und O₂ erfolgt eine Volumenverminderung, wird also, wenn beide Gase mit Wasserdampf gesättigt waren, ein Niederschlagen von Wasser veranlaßt, und werden sie, wenn sie ungesättigt waren, der Sättigung mindestens nahe geführt. Da nun aber Wasser Stickstoffdioxyd löst, und darum dieses den Dampfdruck des Wassers vermindert, muß dieses zunächst aus einem NO₂-haltigen Gase sich niederschlagen, so lange, bis in diesem der Wasserdampfdruck dem einer gesättigten wässerigen Lösung von NO₂ entspricht. In dieser finden nun die Vorgänge (4) und (9) wieder statt und werden durch den anwesenden Sauerstoff gestört: es entsteht eine immer konzentriertere Salpetersäure, und weil damit immer kleinere Wasserdampfdrucke im Gleichgewicht sein können, wird fortwährend Wasserdampf niederschlagen, bis die Salpetersäure vom kleinsten Dampfdruck vorliegt.

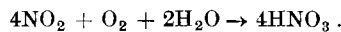
Die Vorgänge, welche hier die Salpetersäure erzeugen, wären also keine anderen als diejenigen, welche sich beim Einleiten von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff in flüssiges Wasser abspielen; nur insofern bestände ein Unterschied, als im letzteren Falle das Wasser, im ersteren aber das Stickstoffdioxyd im Überschuß vorhanden ist. Dann dürfte auch hier keine stärkere als 68 bis 69%ige Salpetersäure entstehen, Um dies zu erhärten, wurden in Versuch Nr. 15²⁴⁾ 10 l Stickoxyd mit 23 l Sauerstoff, welche beide durch Wasser von Zimmertemperatur geleitet waren, in der Vorlage I auf 0° abgekühlt. Es entstanden 2,18 g eines tiefbraun gefärbten Kondensats. Aus diesem blies ein Sauerstoffstrom 0,83 g

Stickstoffperoxyd ab, es hinterblieben 1,35 g einer farblosen Lösung, welche in der Tat 68,33% HNO₃ enthielt.

Die große Menge Stickstoffdioxyd, welche sich hier im Kondensat vorfand, erklärt sich daraus, daß, wie Versuch 13 (Übers. 3) lehrt, auch aus 5 l Stickoxyd und 12 l Sauerstoff, wenn beide Gase über Schwefelsäure getrocknet waren, und Vorlage I auf 0° gehalten wurde, sich 0,5 g Kondensat bildeten, welche sich aber bei gelindem Erwärmen verflüchtigten, also nur flüssiges Dioxyd darstellten; der Partialdruck des Dioxys in unserem Gasmisch ist also größer als der des flüssigen Dioxys bei 0°.

In Versuch Nr. 16²⁵⁾ wurden beide Gase durch hohe Schichten 65° warmen Wassers geleitet, und Vorlage I auf Zimmertemperatur gehalten. Aus 10 l Stickoxyd und 24 l Sauerstoff wurden hier nicht weniger als 14,24 g Kondensat gewonnen. Beim Abblasen verlor dieses 0,95 g, und es blieben 13,29 g einer 65,33%igen Salpetersäure.

Hieraus folgt, daß auch aus Wasserdampf, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff bei gewöhnlicher oder bei tieferer Temperatur keine stärkere Salpetersäure als diejenige vom kleinsten Dampfdruck entsteht, und daß unsere theoretische Überlegung dieser Verhältnisse zutreffend ist. Die Salpetersäure entsteht also auch in diesem Falle nicht durch einen Oxydationsvorgang wie



Vielleicht ist ein solcher mit Hilfe von gewöhnlichem Sauerstoff nur bei erhöhter Temperatur, im Dissoziationsgebiet des Salpetersäuredampfes, mit merklicher Geschwindigkeit möglich²⁶⁾.

²⁵⁾ Vers. Nr. 29 der Dissert.

²⁶⁾ Nach einem von M. Bodenstein auf der diesjährigen Hauptversammlung der Bunsengesellschaft gehaltenen Vortrage sind zurzeit im Nernst'schen Laboratorium Untersuchungen über das Dissoziationsgleichgewicht des Salpetersäuredampfes im Gange. Sie werden wohl zeigen, ob obige Folgerung zutrifft, und ob der in ihr ange-deutete Weg zur Gewinnung starker Salpetersäure aus Stickstoffdioxyd praktisch gangbar ist.

²⁴⁾ Vers. Nr. 28 der Dissert.

f) Theoretische Betrachtungen.

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse bestätigen die in der Einleitung dargelegte Auffassung, daß für die Geschwindigkeit der Salpetersäurebildung aus Stickstoffdioxid, Sauerstoff und Wasser die Geschwindigkeit des Vorgangs



in erster Linie maßgebend ist. Bei gleicher Temperatur und konstant zusammengesetzter Gasmischung, also auch gegebener Konzentration des NO_2 in der Lösung, ist der Vorgang von beträchtlicher Geschwindigkeit, solange noch viel freies Wasser in der Lösung vorhanden. Wenn dieses aber sich so stark vermindert, wie man es für Salpetersäuren von der Zusammensetzung des Hydrats $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 54% HNO_3 annehmen muß, tritt auch eine sehr erhebliche Verlangsamung der weiteren NO_2 -Aufnahme ein, welche von etwa 52 bis 55%iger Säure an festgestellt werden konnte.

Stellt man sich vor, daß es vielleicht gerade die N_2O_4 -Moleküle sind, an welchen sich obiger Vorgang vollzieht, so folgt, daß eine Temperaturerhöhung ihm nicht günstig sein kann. Denn eine solche wird, wie für viele andere Gase, auch die Löslichkeit dieser Moleküle vermindern, und wird dies hier besonders stark tun, da sie auch ihren Partialdruck im Gleichgewicht $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ herabsetzt. Es war daher von Interesse, die Wirkung des Stickstoffdioxid-Sauerstoffgemisches auf Wasser von verschiedener Temperatur festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde bei den folgenden in Übersicht 4 zusammengestellten Versuchen die Vorl. II auf verschiedenen Temperaturen gehalten, und zwar auf 0°, 15–18° und auf 50°, die Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischung war wieder 8,5 Stunde.

Diese Versuche zeigen, daß eine Temperaturerhöhung die durch Wasser bewirkte Überführung von Stickstoffdioxid in Salpetersäure stets ungünstig beeinflusst. Der Übergang von 0° auf Zimmertemperatur hat freilich nur eine geringe Verschiebung in den Absorptionsercheinungen zur Folge. Bei 50° aber tritt sehr deutlich eine Verminderung der in Vorl. II zurückgehaltenen Stickstoffverbindungen und der erreichten Konzentration der Salpeter-

säure hervor, und eine Vermehrung dieser Werte für Vorl. III.

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten mit einer Sauerstoff-Stickstoffdioxidmischung, welche 63,2 Vol.-% NO_2 enthielt, als 64,22%ige Salpetersäure in Vorlage II einmal bei 0°, das andere Mal bei 60° benutzt wurde. Dabei wurden dort 13,6%, hier nur 1,0% des zugeführten Stickstoffdioxids zur Anreicherung der Salpetersäure verbraucht. Die Konzentration der vorgelegten Salpetersäure stieg im ersten Falle auf 67,6%, im zweiten auf 65,2%, also bei erhöhter Temperatur im Verhältnis viel stärker als der aufgenommenen NO_2 -Menge entsprach. Dies rührt daher, daß in der Wärme die Konzentrierung durch Wasserverdampfung rascher fortschreitet.

Die Benutzung erwärmter Vorlagen ist also für die Überführung nitroser Gase in Salpetersäure keineswegs vorteilhaft; man wird hierbei viel eher auf Kühlen der Absorptionseinrichtungen bedacht sein müssen. Wenn Moscicki²⁷⁾ kürzlich mitteilt, daß er — sogar aus den bei der Luftverbrennung gewonnenen verd. nitrosen Gasen — bei 60° in den Absorptionstürmen eine 60%ige Salpetersäure erhalten habe, also unter Umständen unter denen bei niedriger Temperatur nur eine erheblich schwächere Säure vorteilhaft zu gewinnen ist, so hat er vermutlich außer acht gelassen, wie weit die beobachtete Konzentrierung wirklich auf einer Anreicherung an HNO_3 aus NO_2 und nicht auf einer bloßen Wasserverdampfung beruht. Bei den älteren Vorstellungen über die Wechselwirkung von NO_2 mit Wasser glaubte man ja, daß nur bei höherer Temperatur eine rasche Umsetzung zu HNO_3 und NO eintrete. Diese schon durch die Versuche von Lunge und Berl widerlegte Ansicht hat anscheinend auch bei Moscicki bestanden.

Eine Verminderung des Partialdrucks des Stickstoffdioxids durch Vermehrung des Sauerstoffüberschusses im Gase, muß, wie in der Einleitung dargetan, unter sonst gleichen Bedingungen die Erreichung des Grenzwertes der Salpetersäurekonzentration verzögern und seinen Betrag herabsetzen. Die Wirkung einer Sauerstoff-

²⁷⁾ Elektrotechn. Zeitschr. 1907, Heft 42.

Übersicht 4.

Einfluß der Temperatur von II.

Gasmischung 32,8% ig.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7a.	7b.		8.	9.	10.	11.	12.	13.	15.	14.	16.	17.	18.	19.
Nummer	1 NO angewandt	g NO angewandt	g NO gefunden	% NO-Gesamt- ausbeute	1 O ₂ angewandt	Analysenergebnisse in g					% des an- gewandten NO gefunden in					Säure enthält % HNO ₃ nach oxydimetr. nach O ₂ u. acidimetr. Titrl. ber.			Bemerkungen	
						I.			II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	Verlust	II.	III.		II.
						g Kon- den- sat	g NO darin acidi- metr. be- stimmt													
17	5	6,62	6,210	93,8	12	0,51	0,168	HNO ₃ HNO ₂	0,114 10,680	0,193 1,499	0,068 0,051	2,5	77,6	12,7	1,0	6,2	54,80	4,78	54,96	II. 0°. Sätt. der Gase bei 13°.
18	5	6,71	6,569	97,9	18	0,39	0,124	HNO ₃ HNO ₂	0,074 10,619	0,140 2,152	0,126 0,101	1,8	76,1	17,4	2,6	2,1	55,04	6,71	54,21	II. 15—18°. Sätt. der Gase im Mittel bei 13°.
19	5	6,83	6,549	95,1	12	0,46	0,113	HNO ₃ HNO ₂	0,028 9,658	0,178 3,231	0,165 0,130	1,6	67,1	24,0	2,4	4,9	52,55	9,77	51,84	II. 50°. Sätt. der Gase bei 10°.

menge, welche annähernd doppelt so groß wie bei den vorangehenden Versuchen ist, zeigen die beiden ersten Versuche der Übersicht 5. Bei ihnen wurde die gleiche Versuchsdauer benutzt, die Einwirkung der gleichen Stickoxydmenge erfolgte also in derselben Zeit. Die Verschiebung der Absorption von Vorlage II nach III mit Abnahme des Partialdrucks von NO_2 tritt sehr deutlich hervor. Noch viel stärker macht sich der schädliche Einfluß der verdünnenden Wirkung des Sauerstoffs im letzten Versuch Nr. 22 dieser Übersicht bemerkbar. Bei ihm wurden 2,5 l Stickoxyd mit 122 l Sauerstoff gemischt, also ein nur 2,1% NO_2 enthaltendes Gas angewandt; die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas strömte, war 6,3 l in 1 Std., d. h. die Durchtrittszeit des NO_2 war etwa dieselbe wie bei Versuch 9 (Übersicht 2). Während hier aber in Vorlage II fast alles NO_2 zur Reaktion gelangte unter Bildung einer 37%igen Säure, sind es jetzt nur noch 53% desselben, welche in Vorlage II zurückgehalten werden und eine 27,73%ige Säure bilden, und der Absorptionsverlust steigt zudem auf 14,4%²⁸⁾.

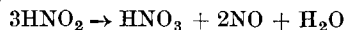
Die mit wachsender HNO_3 -Konzentration abnehmende Geschwindigkeit der Wechselwirkung von NO_2 mit dem Wasser der Lösungen erkennt man schon mit bloßem Auge daran, daß von einem Gehalt von etwa 40% HNO_3 an bei den Versuchen der Übersichten 1 und 2 die Absorptionsflüssigkeiten sich durch mehr oder weniger vorübergehend freibleibendes Stickstoffdioxid gelb bis braungelb färben. Der aus dem Permanganatverbrauch gefolgerte in den obigen Übersichten angegebene Gehalt der Absorptionslösungen an HNO_2 entspricht daher, soweit stärkere Säuren, also diejenigen in Vorlage II, in Frage kommen, zum größeren oder größten Teile einem solchen an NO_2 . Die Ergebnisse der Analyse zeigen, daß von 37% HNO_3 an

²⁸⁾ Bemerkenswert bei Vers. 22 ist die verhältnismäßig große Menge des in Vorlage I gewonnenen Kondensats; sie ist dadurch bedingt, daß die große Menge feuchten Sauerstoffs hier auch viel Wasserdampf während des Versuchs nach I führt. Die Zusammensetzung des Kondensats ist auch hier wieder entsprechend dem der Versuche 15 u. 16.

der gleichzeitig vorhandene scheinbare HNO_2 -Gehalt ansteigt. Bläst man aber Luft in diese Lösungen, so geben sie NO_2 ab, entfärben sich und zeigen dann mit steigender Konzentration der Salpetersäure einen immer geringeren, oberhalb 55% HNO_3 fast völlig verschwindenden Permanganatverbrauch, ein Zeichen, daß nun in ihnen auch HNO_2 kaum oder gar nicht mehr vorhanden ist.

Will man also über das Verhalten der salpetrigen Säure aus unseren Versuchen ein Urteil gewinnen, so wird man dabei Lösungen mit weniger als 40% HNO_3 , also die in Vorlage III entstandenen berücksichtigen müssen.

Wenn man durch Anwendung eines hinreichenden Sauerstoffüberschusses im Gleichgewicht (9) den Vorgang



zu einem einseitig verlaufenden macht, so wird die Konzentration der in den Absorptionsgefäßen verbliebenen salpetrigen Säure durch die Geschwindigkeit dieses Vorganges bestimmt. Diese Konzentration wird daher für gleiche Mengen NO_2 , welche von einer gegebenen Wassermenge aufgenommen wurden, um so kleiner sein, je längere Zeit zu dieser Aufnahme, also auch zur Umsetzung der salpetrigen Säure verfügbar war. Sie wird ferner bei steigender Menge NO_2 , welche einer bestimmten Wassermenge zugeführt wird, einem immer kleineren Bruchteil der aufgenommenen Stickstoffmenge entsprechen, da mit dieser die Konzentration der primär gebildeten salpetrigen Säure wachsen muß.

Diesen Einfluß der Zeit zeigen die mit wachsendem Zeitaufwande vorgenommenen Versuche der Übersicht 2 sehr deutlich. Ihre auf Gefäß III bezüglichen Ergebnisse seien hier wiederholt:

Versuch Nr.	Zu Vorlage III wurden von ca. 30 ccm Wasser auf- genommen		Dauer des Versuchs in Stunden
	HNO_3 in g	HNO_2 in g	
6	0,606	0,117	$\frac{1}{2}$
7	0,535	0,073	1
8	0,486	0,038	2
9	0,027	0,002	23

Übersicht 5.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8a.	8 b.		9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
Nummer	I NO angewandt	g NO angewandt	g NO gefunden	% NO-Gesamt- ausbeute	I O ₂ angewandt	Strömungs- geschwindigkeit	Analyseergebnisse in g				% des an- gewandten NO gefunden in				Säure enthält % HNO ₃ nach oxydimetr. u. acidimetr. Titrl. ber.				% HNO ₃ nach O ₂ - durch- leiten		Bemerkungen
							I.		II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	Verlust	II.	III.	II.		
							g Kon- den- sat	g NO darin acidi- metr. be- stimmt													
20	10	12,51	12,068	96,4	24	1,0	2,70	1,085	HNO ₃ 14,989	0,271 6,744	0,125 0,440	0,325 0,440	8,3	58,5	26,3	3,3	3,6	64,55	19,18	64,03	Gasmisch. 82,8% ig
21	10	12,35	11,912	96,4	46	1,7	2,80	0,890	HNO ₂ HNO ₃	0,166 13,560	0,128 7,428	0,796 0,688	7,2	53,1	29,3	6,8	3,6	62,15	20,23	62,07	Gasmisch. 18,0% ig
22	2,5	3,10	2,654	85,6	122	0,75	1,98	0,423	HNO ₂ HNO ₃	0,005 3,447	0,004 0,822	0,230 0,075	13,6	53,1	12,7	6,2	14,4	27,73	2,71	?	Gasmisch. 2,1% ig

Obgleich die Gesamtmengen des in III aufgenommenen Stickstoffdioxys also nicht die gleichen, sondern abnehmende sind, sieht man sehr deutlich, wie die am Schlusse des Versuches vorhandenen Mengen salpetriger Säure absolut und relativ immer kleiner werden, je länger dieser dauerte.

Der Einfluß der zunehmenden Konzentrierung der Stickstoffsäuren auf die verbleibende salpetrige Säure zeigt Übersicht 1. Hier lehren die auf die Vorlage III bezüglichen Angaben:

Versuch Nr.	Nach Zufuhr von Litern NO	sind in Vorlage III entstanden		Auf 100 Mol. HNO ₃ sind vorhanden Mol. HNO ₂
		HNO ₃ g	HNO ₂ g	
1	2,5	0,535	0,073	18,1
2	5,0	0,315	0,131	13,4
3	7,0	3,727	0,163	5,9
4	10,0	7,743	0,111	1,9

Ähnliches zeigen für Vorlage III die Versuche 17 bis 19 der Übersicht 4.

Die bei allen diesen Versuchen zur Analyse gelangten Lösungen entsprechen keinen stabilen Systemen; bei längerem Stehen an der Luft verlieren sie ihren Gehalt an salpetriger Säure vollständig. Zu Rückschlüssen auf die genauere Kinetik der HNO₂-Zersetzung sind sie natürlich noch nicht geeignet, so gut sie auch die aus dieser herzuleitenden Erscheinungen in deren groben Zügen schon aufweisen.

Da sehr verdünnte Lösungen von salpetriger Säure und Salpetersäure bei den bisher erörterten Versuchen nicht erhalten wurden, überwiegt die Konzentration der auch unmittelbar nach Schluß der Versuche vorhandenen Salpetersäure die der salpetrigen Säure stark. Dies bestätigt nur die Angaben von Lunge und Berl.

Wie aber schon in der Einleitung erwähnt, haben diese Forscher ebenso wie Raschig und Le Blanc gezeigt, daß bei raschem Arbeiten in hinreichend verdünnter Lösung das primär aus Stickstoffdioxid und Wasser entstehende Reaktionsprodukt, mit der gleichen Molekülzahl von HNO₃ und HNO₂ erhalten werden kann.

Hierbei wurde ein gegebenes Gemisch von Stickoxyd und überschüssiger Luft mit viel Wasser geschüttelt. Daß auch beim Einleiten mit Luft vermischten Stickstoffdioxys in Wasser das gleiche Ergebnis zu erhalten ist, ist selbstverständlich, vorausgesetzt, daß der Eintritt des Gases in das

Wasser aus einer engen Öffnung erfolgt und die Lösung an dieser Stelle lebhaft bewegt wird, so daß nirgends größere Konzentrationen von HNO₂ verbleiben können. Als in dieser Weise 0,5 l Stickoxyd, welche mit 2 l Luft zusammengetreten waren und auf ihrem Wege Stickstoffdioxid mit ihnen zu bilden Zeit gefunden hatten, in 2 1/4 Minute durch ein engausgezogenes Glasrohr mit 1 l Wasser geleitet wurden, enthielt dieses unmittelbar nach Schluß des Versuches 0,557 g HNO₃ und 0,407 g HNO₂, d. h. auf 100 Mol. HNO₃ 98 Mol. HNO₂. Bei Anwendung wesentlich kleinerer Wassermengen und bei Unterlassung besonders lebhafter Flüssigkeitsbewegung erwies sich auch bei derselben kurzen Versuchsdauer wie oben das Verhältnis HNO₃:HNO₂ stark zugunsten der Salpetersäure verschoben. Es liegt auf der Hand, daß bei Benutzung von Glockenwaschflaschen als Absorptionsgefäßen dies in höherem Maße eintritt, als wenn das absorbierende Wasser in höherer Schicht durch einen einfachen Strom des aufzunehmenden Gases durchflossen wird. Denn dort kann viel eher als hier an einzelnen Stellen der Lösung eine größere Konzentration des Systems HNO₃ + HNO₂ und damit eine größere Zerfallsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure auftreten.

Dies tritt sogar, ganz ähnlich wie es von Lunge und Berl²⁹⁾ beobachtet und von Raschig³⁰⁾ schon gedeutet ist, für die absorbierende Wirkung der in unserer Vorlage IV, einer Glockenwaschflasche, enthaltenen Alkalilauge gelegentlich hervor. Bei den meisten Versuchen reagieren die kleinen nach IV gelangenden Mengen nitroser Gase hier — soweit die beschränkte Genauigkeit unserer auf IV bezüglichen Bestimmungen zu erkennen gestattet — unter Bildung etwa gleicher Molekeln Nitrat und Nitrit, mehrfach sogar aus weiter unten zu erörternden Gründen zeigt sich das Nitrit in überwiegender Menge. Da aber, wo in Vorlage III verhältnismäßig starke Salpetersäure entstand (Vers. 5, Übers. 1; Vers. 13 und 14, Übers. 3) also in IV etwas NO₂-reichere Gase zur Absorption kommen, trat Nitrat in überwiegender Menge auf: in Vers. 5 z. B. 100 Mol. Nitrat auf 78 Mol. Nitrit.

Die gewonnenen Ergebnisse sind also in ihren Einzelheiten überall leicht theoretisch zu übersehen.

(Schluß folgt.)

²⁹⁾ Diese Z. **19**, 809—816 (1906); **20**, 1714—1716 (1907).

³⁰⁾ Diese Z. **20**, 698 (1907).

Referate.

1. 3. Pharmazeutische Chemie.

Der Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor. (Pharmazeut. Monatsbericht der Pharm. Ztg. **53**, 607—608. 1./8. 1908. Berlin.)

Nach der Südd. Apothekerztg.¹⁾ sind Chlorkalksorten zu sogar nur 5% angetroffen worden, während

¹⁾ 1908, Nr. 59.

eine gute Handelsorte meist 32—36% enthält, und das D. A.-B. IV. einen Mindestgehalt von 25% fordert. Es ist somit zu empfehlen, den Chlorkalk stets einer Prüfung zu unterwerfen. Fr.

E. Rupp und F. Lehmann. Zur Gehaltsbestimmung von Unguentum Hydrargyri cinereum. (Apothekerztg. **23**, 590—591. 15./8. 1908. Berlin.) Nach G. Heyl wurden bei der Bestimmung des Quecksilbers in Quecksilbersalbe mittels des R u p p-