

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 43.

28. Oktober 1908.

Justus v. Liebig-Biographie.

Unter der Presse befindet sich die längst erwartete Biographie Justus v. Liebig's von J. Volhard. Der Verf., ehemals Schüler und Assistent Liebig's und während eines Jahrzehnts als dessen Stellvertreter in den Vorlesungen über organische Chemie mit Liebig in steter und nächster Beziehung, hat sich zur Aufgabe gestellt, sowohl Liebig's Entwicklung und Lebensgang zu schildern und von dessen Persönlichkeit ein anschauliches Bild zu entwerfen, als auch Art und Ergebnisse seiner wissenschaftlichen Tätigkeit, soweit irgend möglich, in allgemein verständlicher Form darzulegen. Außer der Fülle seiner persönlichen Erinnerungen stand dem Verf. die zum größeren Teile in Liebig's Archiv der Münchener Hof- und Staatsbibliothek niedergelegte Korrespondenz des Verstorbenen mit seinem Angehörigen, Freunden und Vertretern der Wissenschaft damaliger Zeit zur Verfügung; er hat davon ausgiebigen Gebrauch gemacht; vielfach wurde er weiterhin durch Mitteilungen der noch lebenden Mitglieder der Liebigschen Familie unterstützt.

Die Biographie umfaßt zwei Teile: Gießen und München. Der erste Teil schildert Liebig's Jugend und Studienzeit, seinen Aufenthalt in Paris, seine Anstellung in Gießen, das Gießener chemische Laboratorium und den von Liebig eingeführten praktisch-chemischen Unterricht. Auf eine Skizze der experimentellen Untersuchungen Liebig's aus den Jahren 1824—1831 folgt die eingehendere Besprechung der für die Entwicklung der organischen Chemie grundlegenden Arbeiten über Elementaranalyse, Alkaloide, Weingeist und Äther, über Radikaltheorie und die Konstitution der organischen Säuren. Dann wird Liebig's literarische Tätigkeit für das Magazin der Pharmazie und die Annalen der Chemie und Pharmazie, für das Lehrbuch der organischen Chemie und das Handwörterbuch der Chemie behandelt, und die chemischen Briefe werden kurz besprochen. Weiter werden Liebig's persönliche Erlebnisse während der Gießener Zeit, also von 1824—1852, geschildert; den Schluß des ersten Teiles bildet das Kapitel Liebig und Wöhler und deren gemeinsame Arbeiten. Der zweite Teil beginnt mit der eingehenden Besprechung von Liebig's epochenmachenden Werken: Anwendung der organischen Chemie auf Agrikultur und Physiologie, Anwendung der organischen Chemie auf Physiologie und Medizin, daran reiht sich eine Skizze von Liebig's physiologisch-chemischen Untersuchungen über Harn, Galle, Fette, Proteinstoffe, Flüssigkeiten des Fleisches, an die anknüpfend das Werden und Vergehen der Freundschaft zwischen Liebig und Berzelliuss geschildert wird. Es folgt eine Lese von Liebig's experimentellen Arbeiten in den Kapiteln: Einzelne experimentelle

Arbeiten, Analytisches, Cyanverbindungen und Mellon. Den Schluß bildet Liebig's Leben und Wirken in München bis zu seinem 1873 erfolgten Tode¹⁾.

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.)

(Schluß von S. 2172.)

3. Über die Einwirkung mit Luft stark verdünnten Stickstoff-dioxyds auf Wasser.

Bei der technischen Verbrennung des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme werden recht verdünnte Gemische von Stickstoffdioxyd mit Luft gewonnen. Bei dem Birkeland'schen Verfahren verläßt ein wenig mehr als 1% NO enthaltendes Gasgemisch den elektrischen Ofen. Das Verhalten derartig hoch verdünnter nitroser Gase gegen Wasser ergibt sich, wie in der Einleitung dargelegt, aus der von den Versuchen des vorangehenden Abschnitts bestätigten Theorie. Doch traten hier noch einige, theoretisch wieder leicht zu deutende Sondererscheinungen hervor.

a) Die Arbeitsweise (vgl. Fig. 3).

Das Stickoxyd wurde auch hier in der gleichen Weise dargestellt, aufbewahrt und abgemessen, wie für die vorangehenden Versuche. Ihm wurde hier stets ein großer Überschuß an Luft beigemischt, so daß 1- oder 2- oder 5% NO enthaltende Gasgemenge zur Verwendung kamen. Die Gase wurden hier mittels einer Wasserstrahlpumpe durch die Apparatur bewegt, der im Stickoxydgasometer herrschende Druck unterstützte diese Wirkung. Die Menge und die Geschwindigkeit der Luftzufuhr wurden mittels einer Experimentiergasuhr von J. Pintsch gemessen. Die beim Durchtritt durch diese sehr feucht gewordene Luft wurde in dem mit Chlorcalcium beschickten Trockensystem A getrocknet; zum gleichen Zwecke trat das Stickoxyd durch die Schwefelsäure enthaltende Peligröhre B. Hätte man diese Trocknung unterlassen, so würden sich auf dem Wege bis zu den Absorptionsgefäßern recht beträchtliche Mengen wässriger Salpetersäure niedergeschlagen haben; die Er-

1) Die Biographie wird im Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, noch vor Weihnachten in zwei Bänden erscheinen.

Der Preis des Bandes beträgt 11 M, geb. 12 M.

langung übersichtlicher Ergebnisse wäre dadurch sehr erschwert worden. Der gedachte Weg aber darf hier kein kurzer sein, damit Zeit bleibt, daß die Gase sich gründlich miteinander mischen, und das Stickoxyd sich weitgehend zu Stickstoffdioxyd oxydiert. Dem ersten Zweck dient das in seinem unteren Teile mit ausgekochten Glasscherben angefüllte Gefäß C von insgesamt 1 l Inhalt. Die aus ihm austretenden Gase aber enthalten, zumal wenn der Luft nur 1% NO beigemischt wurde, noch erhebliche Mengen unoxydirtes NO. Zur Vollendung der Oxydation war daher die Zwischenschaltung der 10 l fassenden Flasche D erforderlich. Das die Gase aus dieser Flasche fortführende Rohr gabelt sich in zwei, je mit einem Hahne verschließbare weitere Rohre. Das eine führt zu den Absorptionsvorlagen, das andere unmittelbar zur Luftpumpe. Letzteres wurde vor jedem Versuch geöffnet, um zunächst die Apparatur bis zu den Absorptionsgefäßern mit dem gewünschten Gasgemisch zu füllen; nachdem dieses zwei Stunden lang durch C und D geströmt war, waren diese mit ihm angefüllt. Jetzt wurde die unmittelbare Verbindung mit der

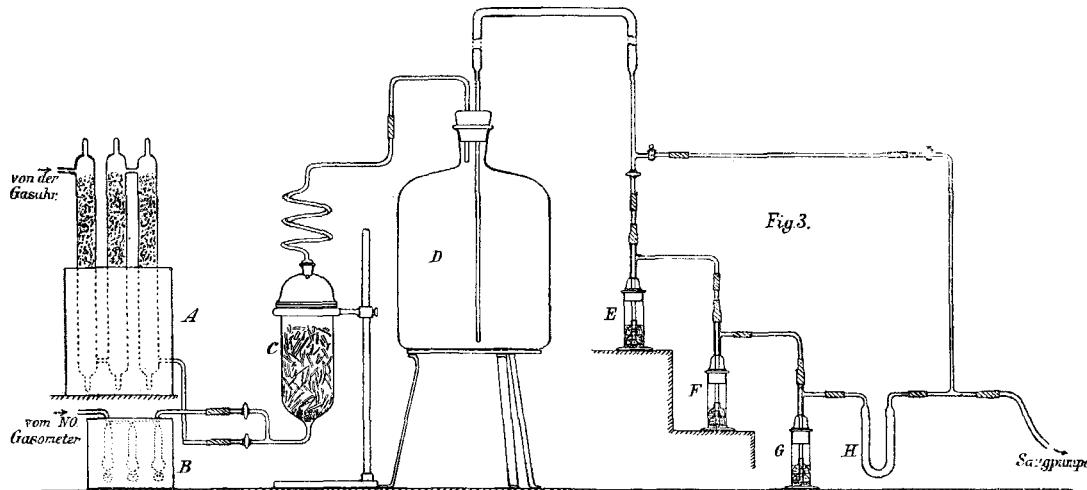
b) Die erhaltenen Ergebnisse.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in der Übersicht 6 zusammengestellt. Da die Geschwindigkeit der Aufnahme des NO₂ untersucht werden sollte, so wurde, um tunlichst vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, die gesamte Strömungsgeschwindigkeit in der gleichen Versuchsreihe so bemessen, daß stets dieselbe Menge Stickoxyd in der gleichen Zeit in die Apparatur trat. Meist wurden 0,5 l Stickoxyd in 1 Stunde verbraucht, nur bei den Versuchen Nr. 30 und 31 hatte die Strömungsgeschwindigkeit den fünffachen Betrag, 2,5 l NO in 1 Stunde. Die Gesamtströmungsgeschwindigkeit war also bei den verdünnteren Gasen stets größer als bei den stärkeren.

c) Erörterung der in Übersicht 6, 7, 8 zusammengestellten Versuchsergebnisse.

a) Die in Vorlage I erlangte Konzentration der Salpetersäure.

Aus Spalte 9 und 14 der Übersicht 6 sieht man, daß der von einer bestimmten den Absorptions-



Wasserstrahlpumpe abgestellt und der Weg durch die Absorptionsgefäße frei gegeben.

Als solche dienten hier drei kleine Glockenwaschflaschen E, F und G, wie sie auch als Vorlage III und IV bei den vorangehenden Versuchen benutzt wurden; E wurde mit 10 ccm Wasser, F mit 30 ccm Wasser und G mit 25 ccm etwa 15%iger Natronlauge beschickt. An letztere wurde schließlich ein ebenfalls mit 15%iger Natronlauge beschicktes kleines U-Rohr H angeschlossen. Die Vorlagen sollen auch hier wieder in der Reihenfolge wie sie vom Gasstrom durchflossen wurden, mit I bis IV bezeichnet werden. Die Wägung der Vorlagen vor und nach dem Versuche und die Analyse ihres Inhalts geschah wie oben beschrieben; erstere war hier besonders wichtig, da es ja nicht allein auf die Feststellung der aufgenommenen NO₂-Mengen, sondern auch auf die Ermittlung der vom Gasstrom mitgeführten Wassermengen sehr ankam.

Nachdem die für einen Versuch gewünschte Menge Stickoxyd das Gasometer verlassen hatte, wurde die NO-Leitung geschlossen und C und D mit 25 l Luft ausgespült.

gefäß in der gleichen Zeit zugeführten Menge Stickstoffdioxyd hier in Salpetersäure übergegangene Anteil ein um so größerer ist, je größer die Konzentration, der Partialdruck des Stickstoffdioxys im Gasgemenge war. Die bei den Versuchen 23—25 und 27—29 hervortretende Abnahme der entstandenen Salpetersäuremenge ist nun eine weit langsamere als diejenige des Partialdrucks von NO₂. Nimmt dieser von 5 auf 1 ab, so geht jene (Vers. 23 u. 25) nur im Verhältnis 8,5 auf 5,7, d. h. 5 auf 3,35 herab. Dies hat wahrscheinlich darin seinen Grund, daß bei großem Luftüberschuß auch das aus HNO₂ entstehende Stickoxyd rascher entfernt, im Gleichgewicht



die salpetrige Säure schneller entfernt wird und damit die Geschwindigkeit der Aufnahme von neuem NO₂ hier verhältnismäßig größer ist, als wenn weniger Luftüberschuß vorhanden und der Partialdruck von NO₂ größer ist.

Trotzdem nun die aufgenommenen Mengen an Salpetersäure bei wechselnder Zusammensetzung

der Gase verschieden sind, erscheinen doch die erhaltenen Konzentrationen der Säure sehr nahe gleich. Bei Zufuhr von 5 l NO betragen sie 33,0, 30,4, 29,4% HNO₃, und von 10 l NO 47,2, 46,5, 47,0% HNO₃ für 5- bzw. 2- bzw. 1%iges Gas. Ein Blick auf Spalte 18 lehrt aber den Grund dieser Erscheinung: sie beruht bei Entstehung verdünnter Salpetersäure im wesentlichen darauf, daß die Verdampfung des Wassers durch den hindurchgehenden Gasstrom im Absorptionsgefäß eine beträchtliche ist und mit zunehmender Gasmenge ansteigt; sie beträgt etwa 1 g auf 100 l des zugeführten Gases. Die auf solche Weise geschehende Konzentrierung der Salpetersäure kommt also zu der auf NO₂-Aufnahme beruhenden um so stärker hinzu, je geringer diese infolge größerer Verdünnung der Gase ist.

Außer der Verdampfung von Wasser muß aber eine wässrige Lösung von Salpetersäure durchfließender Luftstrom auch diese Säure verdampfen; dabei wird im Dampfe das Verhältnis H₂O:HNO₃ um so mehr das in der Lösung überwiegen, je verdünnter die Säure ist. Daß auf diese Weise bei Zufuhr verdünnter nitroser Gase schon bei mittleren Säurekonzentrationen eine recht beträchtliche Verdampfung von Salpetersäure eintreten kann, lehrt folgender Versuch.

Versuch Nr. 32. Gefäß I wurde hier mit 25,22 g Salpetersäure von 42,08%, also mit 10,61 g HNO₃ beschickt und nun ein aus 10 l Stickoxyd und

etwa 1000 l Luft bestehendes, also etwa 1% NO₂ enthaltendes Gasgemenge bei etwa 18° hindurchgeleitet. Nach dem Versuch waren in Gefäß I vorhanden: 13,68 g Salpetersäure von 49,06%, also mit 6,71 g HNO₃. Es waren also 3,90 g HNO₃ aus der Vorlage verschwunden, trotzdem sicherlich auch aus dem zugeführten NO₂ neue Salpetersäure entstanden sein möchte. Die Geschwindigkeit dieser Neubildung ist bei dem geringen Partialdruck des NO₂ und der benutzten HNO₃-Konzentration jedenfalls eine nur kleine gewesen, so daß sie von der Verdampfungsgeschwindigkeit der Salpetersäure aus der Lösung weit übertrroffen werden konnte.

Es liegt also hier der Fall vor, daß unter Zufuhr verdünnter nitroser Gase zwar eine Konzentrationssteigerung vorgelegter Salpetersäure eingetreten ist, aber nicht nur ohne Aufnahme neuer Stickstoffoxyde, sondern unter Verlust bereits vorher vorhandener Salpetersäure. Für die Technik ist selbstverständlich eine auf solchem Wege eingetretene Konzentrierung der Salpetersäure wertlos.

Es war hiernach festzustellen, wie weit bei Einwirkung 1 oder 2 oder 5% NO₂ enthaltender Luft auf Wasser eine Vermehrung der Menge der Salpetersäure noch eintritt. Da die Geschwindigkeit dieser Einwirkung, also der Aufnahme des NO₂, mit dessen Partialdruck ansteigt, andererseits die Verdampfungsgeschwindigkeit mit Zunahme

Übersicht 6. NO₂-Luftgemische.

Füllung der Absorptionsgefäß: { I 20 ccm Wasser
II 30 ccm Wasser
III 25 ccm ca. 15%ige Natronlauge

Nummer	g NO angewandt I-III	g NO gefunden I-III	% NO-Ausbeute I-III	1 Luft zugeführt, davon etwa 25 zu 1% NO in der Anfangsarmischtung	Vol.-% NO in der Nachspülung Von Versuchsdauer in Stunden	Analysen- ergebnisse in g	Säure enthalt % HNO ₃	% des angewandten NO gefunden in			18. g H ₂ O verdampft aus I	19. Mol. HNO ₃ auf 100 Mol. HNO ₃ in III	20. Mol. HNO ₃ auf 100 Mol. HNO ₃ hinter III (Reagensröhre + Lauge)	21. Bemerkungen
								I	II	III				
								I	II	III				

5 l Stickoxyd angewandt

v_{NO} = 0,5 l/Stde.

23	6,61	6,40	96,8	152	5	11 ^{1/4}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 8,535	0,021 2,811	1,775 0,187	33,02	7,29	61,5	16,9	18,5	3,1	1,52	1257	165	
24	6,66	5,94	89,0	298	2	10 ^{3/4}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 6,794	0,021 2,521	2,029 0,396	30,41	7,24	48,5	18,2	22,3	11,0	3,39	686	385	
25	6,81	5,98	87,8	510	1	10 ^{4/6}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 5,669	0,021 2,598	2,941 0,321	29,37	8,57	39,6	18,4	29,8	12,2	5,63	1226	132	
26	6,32	6,33	100,3*	252	2	8 ^{5/6}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 7,391	0,011 3,091	1,441 0,866	31,25	9,68	55,8	23,4	21,1	(-0,3)	2,61	233	?	Statt Luft wurde Sauer- stoff angewandt.

10 l Stickoxyd angewandt

a) Einfache Strömungsgeschwindigkeit.

v_{NO} = 0,5 l/Stde.

27	12,89	12,07	93,6	233	5	21 ^{1/4}	HNO ₂ HNO ₃	0,052 13,965	0,024 5,868	3,848 0,244	47,20	16,99	51,8	21,8	20,0	6,4	2,31	2100	?	
28	12,51	11,80	94,4	523	2	20 ^{1/6}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 12,028	0,015 6,049	4,572 0,547	46,49	17,93	45,8	23,1	25,5	5,6	4,43	1117	321	
29	12,66	11,08	87,6	1023	1	19 ^{5/6}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 8,090	0,011 5,881	6,251 ¹ 0,894	46,95	18,71	30,4	22,2	34,9	12,5	9,72	936	361	

c) Fünffache Strömungsgeschwindigkeit.

v_{NO} = 2,5 l/Stde.

30	13,05	11,92	91,4	241	5	4 ^{1/4}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 12,412	0,021 4,895	5,188 0,741	43,95	14,59	45,3	18,0	28,1	8,6	2,42	935	?	
31	12,79	10,44	81,7	1066	1	4 ^{1/4}	HNO ₂ HNO ₃	0,000 5,878	0,024 6,553	6,826 0,310	38,32	22,40	31,9	24,6	35,2	18,3	9,76	2904	?	

des Partialdruckes kleiner wird, so war zu erwarten, daß die gedachte Grenze bei um so höheren Salpetersäurekonzentrationen liegen wird, je größer der Partialdruck des Stickstoffdioxyds im Gasgemisch war.

Die folgenden Versuche wurden zur annähernden Feststellung dieser Grenze ausgeführt. Sie ist natürlich von der Temperatur abhängig; doch

wurde bei diesen orientierenden Versuchen von der Benutzung genau festgehaltener Temperaturen abgesehen; bei den Versuchen lag die Temperatur bei etwa 18—20°. Zunächst wurde die Aufnahmefähigkeit 30%iger Salpetersäure für verschiedene konzentrierte Stickstoffdioxyd-Luftgemische untersucht. Die Ergebnisse sind in Übersicht 7 zusammengestellt:

Übersicht 7.

Vergleich der Aufnahmefähigkeit 30%iger Salpetersäure für verschiedene konzentrierte Stickstoffdioxyd-Luftgemische.

1.	2.	3.	4.		5.		6.	7.	8.	9.
Nummer	%-Gehalt des Gasgemisches	g NO angewandt	Vorgelegte 30,50%ige Säure enthielt g		Erhaltene Säure enthielt g		g NO aufgenommen	% des angewandten NO aufgenommen	g Wasser aus dem Absorptionsgefäß verdampft	Anstieg des Säuregehalts % HNO_3
33	5	2,53	HNO_3 NO	8,708 4,148	HNO_2 HNO_3 NO	0,025 12,221 5,846	1,698	67,1	0,31	30,50—39,09
34	2	2,58	HNO_3 NO	8,705 4,147	HNO_2 HNO_3 NO	0,017 11,239 5,872	1,225	47,4	0,71	30,50—37,46
35	1	2,62	HNO_3 NO	8,793 4,189	HNO_2 HNO_3 NO	0,012 10,643 5,077	0,888	33,9	1,93	30,50—37,37

Man erkennt, daß 30%ige Säure auch aus 1% NO_2 enthaltender Luft noch reichlich neue Salpetersäure liefert, freilich etwa nur halb so viel wie da, wo das Gas 5% NO_2 enthält.

Bei den folgenden Versuchen wurden jedesmal etwa 2 l Stickoxyd mit wechselnden Mengen Luft in etwa gleichen Zeiten, 4—5 Stunden, durch Salpetersäure verschiedener Konzentration hindurchgeleitet. Diese befand sich wieder in der Absorptionsflasche I und war so bemessen, daß sie stets außer ihrem Gehalt an wasserfreier Salpetersäure, HNO_3 , noch etwa 20 g Wasser enthielt.

Versuche mit 1%igem Stickstoffdioxyd-Luftgemisch.

Versuch Nr. 36.

Angewandt: 2,42 g NO
30,90 g Säure von 38,2% HNO_3 entspr. 5,62 g NO
Erhalten:
29,65 g Säure „ 42,5% „ „ 6,00 g „
Aufgenommen: 0,38 g NO
= 15,7% des angewandten.

Versuch Nr. 37.

Angewandt: 2,75 g NO
34,86 g Säure mit 43,3% HNO_3 entspr. 7,19 g NO
Erhalten:
33,63 g Säure „ 46,0% „ „ 7,37 g „
Aufgenommen: 0,18 g NO
= 6,5% des angewandten.

Versuche mit 2%igem Stickstoffdioxyd-Luftgemisch.

Versuch Nr. 38.

Angewandt: 2,69 g NO
37,00 g Säure mit 46,3% HNO_3 entspr. 8,19 g NO
Erhalten:
37,31 g Säure „ 49,3% „ „ 8,77 g „
Aufgenommen: 0,58 g NO
= 21,4% des angewandten.

Versuch Nr. 39.

Angewandt: 2,62 g NO
40,08 g Säure mit 50,2% HNO_3 entspr. 9,59 g NO
Erhalten:
39,56 g Säure „ 51,8% „ „ 9,76 g „
Aufgenommen: 0,17 g NO
= 6,4% des angewandten.

Versuche mit 5%igem Stickstoffdioxyd-Luftgemisch.

Versuch Nr. 40.

Angewandt: 2,57 g NO
41,61 g Säure mit 52,1% HNO_3 entspr. 10,32 g NO
Erhalten:
42,29 g Säure „ 53,9% „ „ 10,86 g „
Aufgenommen: 0,54 g NO
= 21,1% des angewandten.

Versuch Nr. 41.

Angewandt: 2,57 g NO

43,32 g Säure mit 54,3% HNO₃ entspr. 11,21 g NO

Erhalten:

43,55 g Säure „ 55,6% „ „ 11,54 g „

Aufgenommen: 0,33 g NO

= 12,9% des angewandten.

Bei diesen Versuchen wurde also bei der Strömungsgeschwindigkeit von 0,5—0,6 l NO/1 Std. und bei gewöhnlicher Temperatur in unserer Glockenwaschflasche

für 1%iges Gas bei 46%iger Säure noch 6,5%
„ 2%iges „ „ 52%iger „ „ 6,4%
„ 5%iges „ „ 55,6% „ „ 12,9%

des zugeführten NO aufgenommen. Da, wie man sieht, die Absorptionsgeschwindigkeit schon bei geringer Steigerung der Salpetersäurekonzentration rasch abnimmt, so liegen die für 1- und 2%iges Gas ermittelten Salpetersäurekonzentrationen der gesuchten Grenze jedenfalls sehr nahe; auch der für 5%iges Gas hier angegebene Wert wird wohl nur um ein Geringes noch zu überschreiten sein.

Diese Ergebnisse erläutern das lebhafte Streben der Technik, bei der Stickstoffverbrennung zu tunlichst NO-reichen Gasen zu gelangen; die von uns benutzte obere Konzentration von 5% NO dürfte, da nach dem früher Gesagten für die Weiterverarbeitung des Stickoxyds ein Sauerstoffüberschuß erforderlich ist, an der Grenze des technisch Erstrebenswerten liegen, da Luft, welche zu 10,5% Volumprozenten in NO übergeführt ist, nur noch eben die zu dessen Weiterverwandlung in N₂O₅ erforderliche Sauerstoffmenge enthält. Mit Hilfe einer zu 5% mit NO beladenen Luft könnte man eine für mancherlei technische Zwecke, z. B. für die Pikrinsäurebereitung, brauchbare Salpetersäure erzielen, während die heute mit etwa 1% NO enthaltenden Gasen gewonnene, von der Technik bis 40% HNO₃ angereicherte Säure als solche keiner unmittelbaren Verwendung in größerem Maßstabe fähig ist.

Wenn die letztgenannte Konzentration nicht unerheblich hinter der aus den vorstehenden Versuchen für 1%iges Gas gefolgerten Grenzkonzentration von 46% HNO₃ zurückbleibt, so dürfte dies wohl darin seinen Grund haben, daß, wie ohne weiteres nach der verminderten Bildungsgeschwindigkeit der Salpetersäure aus so verdünnten Gasen zu erwarten ist und auch in Übersicht 6 (vgl. Spalte 14 und 15) hervortritt, der Fortschritt der Reaktion von Vorlage I nach Vorlage II bei verdünnteren Gasen ein verhältnismäßig langsamer, die Ausnutzung einer gegebenen Absorptionsanlage also eine ungünstige ist, und dies um so mehr der Fall sein muß, je näher die erreichte Höchstkonzentration der möglichen Grenzkonzentration kommt.

β) Das Verhalten der salpetrigen Säure unter dem Einfluß großen Luft-
überschusses.

Die in der Vorlage I aus NO₂ entstehende salpetrige Säure hatte bei unseren Versuchen Zeit, in Salpetersäure und Stickoxyd zu zerfallen, und letzteres wird durch den Luftüberschuss wohl zum allergrößten Teil alsbald weitergeführt. Bis zum Eintritt in Vorlage II steht nur ein kurzer Weg und kurze Zeit zur Verfügung; nach R a s c h i g s Versuchen ist daher nicht zu zweifeln, daß ein großer

Teil des aus I entweichenden NO unoxydiert in das Wasser der Vorlage II geführt wird, vermischt mit dem aus der Oxydation eines anderen Teils des NO hervorgegangenen und dem in I unabsorbiert gebliebenen NO₂. Es gelangt also hier ein Gas, in welchem das Gleichgewicht



besteht, mit Wasser zur Wechselwirkung.

Über das Verhalten dieses Systems besitzen wir noch keine eingehenderen Angaben. R a s c h i g³¹⁾ hat festgestellt, daß bei raschem Durchschütteln von 40 ccm NO und 50 ccm Luft (4NO : 1O₂) mit 500 ccm Wasser reine salpetrige Säure entstand, und L. M a r c h l e w s k i³²⁾ gibt an, daß das blaue N₂O₃ sich leicht und glatt in einem großen Überschuß von +1° kaltem Wasser zu HNO₂ löst. Es wird also in der Vorlage II wahrscheinlich zunächst mehr als 1 Mol. HNO₂ auf 1 Mol. HNO₃ entstehen, aber durch die Zersetzung der ersten wird sehr bald auch hier wieder im wesentlichen Salpetersäure entstehen. Das anfängliche Überwiegen der salpetrigen Säure aber ist die Ursache, daß bei den Versuchen der Übersicht 6 ein und dieselbe Salpetersäurekonzentration in Vorlage II in Begleitung kleiner Mengen salpetriger Säure am Schlusse des Versuchs auftritt, welche in Vorlage I frei von nachweisbaren Beträgen dieser Säure erscheint (vgl. z. B. Vers. 27—29, Vorlage II, mit Vers. 24 u. 25, Vorlage I).

Die aus Vorlage II austretenden Gase enthalten wieder den größten Teil des aus der salpetrigen Säure entstandenen Stickoxyds. Da in Vorlage II diese besonders reichlich auftrat, ferner aber eine weitere Aufnahme des NO₂ hier stattgefunden hat, und weil der Weg von II nach III gleich weit wie von I nach II ist, so wird in den in III eintretenden Gasen verhältnismäßig noch stärker das Stickoxyd neben dem Dioxyd vorhanden sein als in den nach II gelangenden Gasen.

γ) Die Nitritbildung in der Vorlage III.

Da die Vorlage III mit Alkalilauge beschickt ist, und gegen diese das Gleichgewicht



im wesentlichen, wie bekannt, unter Nitritbildung reagiert, so folgt aus den vorangehenden Überlegungen, daß in der Vorlage III die eintretenden nitrosen Gase überwiegend Nitrite liefern müssen. Die in der Übersicht 6 in Spalte 11 angeführten Analysenergebnisse bestätigen dies vollkommen. Sie seien etwas eingehender hier nochmals zusammengestellt. (Siehe Tabelle S. 2214.)

Man sieht, wie unsern Überlegungen entsprechend eine um so größere Menge Nitrit in III entsteht, je geringer der NO₂-Gehalt der ursprünglichen Gase ist, und je größer ihre Strömungsgeschwindigkeit ist.

Die dem Nitrit beigemischten Mengen Nitrat sind bei geringer Strömungsgeschwindigkeit verhältnismäßig um so kleiner, je vollständiger in den Vorlagen I und II das NO₂ schon absorbiert wurde, also je größer dessen Partialdruck im ursprünglichen Gase war. Bei großer Strömungsgeschwindigkeit kehren sich diese Verhältnisse um; denn hier

³¹⁾ Diese Z. 17, 1784 (1904).

³²⁾ Z. anorg. Chem. 5, 88 (1894).

Übersicht 8.

Angewandte Gasmischung	Strömungsgeschwindigkeit	In III wurden aufgenommen vom gesamten NO %	und gefunden		Auf 1 Mol. HNO_3 kommen Mol. HNO_2
			g HNO_2	g HNO_3	
5 l NO angewandt als $\begin{cases} 5 \text{ prozent. Gas} \\ 2 \text{ " " } \\ 1 \text{ " " } \end{cases}$	0,5 l/Stde.	18,5	1,775	0,187	12,6
	0,5 " "	22,3	2,029	0,396 ?	6,9 ?
	0,5 " "	29,8	2,941	0,321	12,3
10 l NO angewandt als $\begin{cases} 5 \text{ prozent. Gas} \\ 2 \text{ " " } \\ 1 \text{ " " } \end{cases}$	0,5 l/Stde.	20,0	3,848	0,244	21,0
	0,5 " "	25,5	4,572	0,547	11,2
	0,5 " "	34,9	6,251	0,894	9,4
$\begin{cases} 5 \text{ prozent. Gas} \\ 1 \text{ " " } \end{cases}$	2,5 l/Stde.	28,1	5,183	0,741	9,4
	2,5 " "	35,2	6,826	0,310	29,0

bleibt auch aus 5%igem Gase ein beträchtlicher Teil des NO_2 in I und II unabsorbiert, und bei verdünntem Gase ist andererseits die Wiederoxydation des NO so unvollkommen, daß auch trotz der hier besonders reichlich unabsorbiert bleibenden NO_2 -Mengen im Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ das NO_2 nicht stark überwiegt.

Daß die Nitritbildung tatsächlich auf der unvollkommenen Oxydation des aus der Zersetzung der salpetrigen Säure stammenden Stickoxyds beruht, beweist folgender Versuch Nr. 42. Bei ihm wurde als Vorlage I eine etwas größere Glockenwaschflasche als sonst benutzt und mit 100 ccm 15%iger Natronlauge beschickt, in II kamen wie gewöhnlich 30 ccm Wasser, in III 25 ccm 15%iger Natronlauge. Es wurden etwa 10 l NO mit 1128 l Luft, also etwa 1%iges Gas, mit der Strömungsgeschwindigkeit 0,5 l NO/1 Std. durch die Absorptionsgefäße geschickt. Es fanden sich 83,7% des angewandten NO wieder, und zwar fanden sich der Analyse nach:

	in I	in II	in III
g HNO_2	4,804	0,009	3,906
g HNO_3	4,490	5,898	0,485
auf 1 Mol. HNO_3 kamen Mol. HNO_2	1,43		10,8

Das Verhältnis $\text{HNO}_2 : \text{HNO}_3$ in der Alkalilauge des Gefäßes I zeigt, daß das NO vor Eintritt in die Absorptionsgefäße zum allergrößten Teile in NO_2 übergegangen war. Nachdem aber das unabsorbiert gebliebene Gas, das natürlich immer noch aus NO_2 bestand, durch das Wasser von II hindurchgegangen war, entstand wieder in der Alkalilauge in III überwiegend Nitrit, während in II weitgehende Zersetzung der salpetrigen Säure stattgefunden hatte.

Bei diesem Versuch war es sehr beachtenswert, daß die Alkalilauge in I nur 40,6% des in sie eintretenden oxydierten Stickoxyds aufnahm. Das ist um so überraschender, als bei Wiederholung dieses Versuchs und bei Beschickung der Vorlage I mit 100 ccm Wasser hier 52,7% des Stickstoffdioxys aufgenommen wurden; die Vorlage I enthielt hierbei 0,056 g HNO_2 und 12,38 g HNO_3 . Daraus ergibt sich eine auffallend träge Einwirkung von NO_2 auf Alkalilauge.

Auf der gleichen Ursache beruht es, daß stets, wenn bei den Versuchen der Übersicht 6 an Vorlage III noch ein Peligotrohr, ebenfalls mit 15%iger Natronlauge beschickt, angeschlossen wurde (vgl. Spalte 20 der Übersicht 6), in den verhältnismäßig kleinen hier noch aufgenommenen Mengen von Stickstoffverbindungen die Nitrate erheblich stärker gegenüber den Nitriten verwalteten als in der Vorlage III. Waren hier z. B. auf 1 Mol. Nitrat 9—21 Mol. Nitrit entstanden, so fanden sich im Peligotrohr nur 1,3 bis 3,6 Mol. Nitrit auf die gleiche Nitratmenge. Diese freilich noch durch weitere Versuche allseitig sicher zu stellende Tatsache würde, wenn sie sich als allgemein zutreffend erweist, der von uns benutzten Le Blancschen Auffassung zur Stütze dienen, nach welcher ein im Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ befindliches Gasgemisch gegen Alkalilauge deshalb nahezu wie reines N_2O_3 reagiert, weil dieses mit wesentlich größerer Geschwindigkeit als NO_2 mit der Alkalilösung sich umsetzt. Würde nun noch bewiesen, daß reines N_2O_3 sich in der Tat außerordentlich rasch in Alkalilauge löst, so wäre Le Blancs schon an sich so einleuchtende Erklärung des bei unvollständiger Oxydation des Stickoxyds eintretenden Zustands voll erhärtet. Unsere Versuche haben sich bisher nach dieser Richtung hin noch nicht erstreckt.

Der Befund, daß NO_2 mit starker Alkalilauge langsamer reagiert als mit Wasser, verdient wohl auch Berücksichtigung bei Beurteilung der von R a s c h i g gefundenen Tatsache³³⁾, daß unvollständig oxydiertes NO mit Alkalilauge um so weniger reines, um so nitratricheres Nitrit gibt, je verdünnter die Alkalilauge ist, je näher sie dem Wasser steht. R a s c h i g fand nämlich, daß ein rasch nach seiner Herstellung in Natronlauge geleitetes Gemisch von 200 ccm NO + 540 ccm Luft folgende Ergebnisse lieferte:

An Stelle von Nitrit gingen in Nitrat über:	wenn zur Absorption dienten
5% des Stickstoffs	10 ccm $\frac{1}{1} \cdot n \cdot \text{NaOH}$
20% " "	100 " $\frac{1}{10} \cdot n \cdot \text{NaOH}$
30% " "	1000 " $\frac{1}{100} \cdot n \cdot \text{NaOH}$

Die bei unsern Versuchen eingetretene Art der Bildung der Nitrite ist im Grunde genommen nur

³³⁾ Diese Z. 20, 709 (1907).

eine besondere Art eines neuerdings mehrfach vorgeschlagenen Weges zur Gewinnung dieser wertvollen Salze: Statt, wie es bisher geschah, diese Verbindungen durch Reduktion von Nitraten zu bereiten, kann man sie auch durch unvollkommene Oxydation des Stickoxyds darstellen, weil festgestellt ist, daß dieser Oxydationsvorgang eine beschränkte Oxydationsgeschwindigkeit besitzt.

Daher konnte Le Blanc zeigen³⁴⁾, daß die unmittelbar aus einer in Luft brennenden Hochspannungsflamme abgesaugten Gase beim Einleiten in Alkalilauge fast reines Nitrit geben. Daselbe bedeutet es, wenn die Badische Anilin- & Soda-Fabrik³⁵⁾ nitrose Gase auf Rotglut bringt, bevor sie zur Absorption durch Alkalien gelangen. Da erst unterhalb von 620° das reine Gemisch $2\text{NO} + \text{O}_2$ unter Atmosphärendruck zu NO_2 zusammenzutreten vermag, und bei verminderter Partialdruck des Gemisches das Gleiche bei erheblich niederer Temperatur geschieht, so liegt auf der Hand, daß bei rascher Abkühlung der Gase ihre Oxydation zu NO_2 nur unvollkommen sein und so geleitet werden kann, daß etwa gleich viel Mol. NO und NO_2 in die Alkalilauge eintreten. Bei unsren Versuchen war es die Kürze des Weges, welche dem vom Luftstrom aus der Zersetzung der salpetrigen Säure mitgeführten Stickoxyd nur für eine teilweise Oxydation bis zum Eintritt in die Alkalilauge Zeit ließ. Dasselbe wird auch schon technisch durchgeführt. Denn O. N. Witt³⁶⁾ berichtet über die an die Birkelandischen Öfen angeschlossene Absorptionsanlage, daß die Gase nach Durchstreichung mehrerer mit Wasser beschickten Absorptionstürme schließlich durch Türme treten, welche mit Kalkmilch gespeist werden; hier entsteht hauptsächlich Calciumnitrit.

Daß diese einfachen Mittel, die beschränkte Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation des Stickoxyds zur Nitritdarstellung zu verwerten, die älteren Arbeitsweisen hierfür bald verdrängen werden, sobald billiges Stickoxyd zu erhalten ist, liegt auf der Hand, und ist auch von O. N. Witt betont worden. Schon kurz vorher hatte auch Raschig³⁷⁾ darauf hingewiesen, daß die Luftverbrennung, selbst wenn sie zunächst kein genügend billiges Nitrat liefern sollte, zweifellos die Herstellung des teurern Produkts, des Nitrits, übernehmen könnte. Wie unsere Versuche lehren, wird bei der Überführung der bei der Luftverbrennung erhaltenen nitrosen Gase in Salpetersäure leicht ein gewisser Anteil des oxydierten Stickstoffs als Nitrit zu gewinnen sein, ja, man wird, wenn die Salpetersäurebereitung auf diesem Wege, der heutigen Erwartung gemäß, einen sehr großen Umfang annehmen sollte, darauf bedacht sein müssen, eine Überproduktion an Nitrit zu verhindern.

³⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 543 (1906).

³⁵⁾ D. R. P. 188 188 (1907). Über Nitritbildung auf gleicher Grundlage siehe auch D. R. P. 168 272 (1906) der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. und O. Schmidt und R. Bäker, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1366 (1906).

³⁶⁾ Das neue Technisch-chemische Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin und die Feier seiner Eröffnung, Berlin, Weidmannsche Buchhandlung, 1906, S. 15.

³⁷⁾ Diese Z. **18**, 1294 (1905).

Die Theorie zeigt hierzu den Weg; denn sie lehrt, daß tunlichst hoher NO-Gehalt der primär erzeugten Gase nicht nur für die Gewinnung möglichst hoch konzentrierter Salpetersäure, sondern auch für Verminderung der Nitritausbeute wichtig ist. Sie lehrt aber weiter, daß auch bei gegebenem NO-Gehalt der Gase die Entstehung von Salpetersäure in den letzten Teilen der Absorptionsanlage, wenn sie mit Wasser beschickt sind, gefördert werden kann, wenn zwischen zwei Absorptionsvorlagen der Oxydation des NO ein längerer Weg oder eine vermehrte Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. durch mäßige Erwärmung) gegeben würde.

Auch die Reinheit des erhaltenen Nitrits kann durch richtige Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit der Gase an die Reaktionsgeschwindigkeit der Stickoxydoxydation in ihnen sicherlich beeinflußt werden; vermutlich wird auch die fortschreitende Sättigung etwa vorgelegter Alkalilauge im Sinne von Raschig oben mitgeteiltem Befunde, und die Art des Alkalis, ob kaustisches oder kohlensaures, von Einfluß auf die Reinheit des Nitrits sein. Diese zahlreichen Fragen bedürfen noch sehr der eingehenden experimentellen Bearbeitung; ein aussichtsreiches Feld für die technische Anwendung der Denkmittel und Untersuchungsweisen der physikalischen Chemie liegt offenbar hier vor uns.

4. Über die Einwirkung von Ozon auf Stickstoffdioxyd.

Während Stickstoffdioxyd von freiem Sauerstoff gewöhnlich keine Oxydation erfährt, unterliegt es bekanntlich leicht dem Angriffe wässriger Lösungen von Oxydationsmitteln, welche aber wohl zunächst durch ihren Wassergehalt salpetrige Säure erzeugen und auf diese wirken. Auch anodisch entstehender Sauerstoff ist zur raschen Umwandlung nitroser Gase in Salpetersäure empfohlen worden³⁸⁾.

Zur unmittelbaren Oxydation gasförmigen Stickstoffdioxyds kommt nur ein gasförmiges Oxydationsmittel in Betracht: Ozon.

Daß dieses sehr leicht Stickstoffdioxyd zum Pentoxyd oxydieren kann, wurde von D. Hebbig³⁹⁾ festgestellt; unabhängig von ihm fand A. Grolé^e³⁹⁾, daß feuchtes Stickstoffdioxyd beim Zusammentreffen mit Ozon sich sofort entfärbt unter Abscheidung eines Nebels, aus welchem sich hoch konzentrierte Salpetersäure niederschlägt. Im Anschluß an die letzteren Beobachtungen haben wir nicht unterlassen, auch diesen Vorgang etwas näher zu studieren.

Das dazu erforderliche Ozon wurde bereitet, indem Sauerstoff oder Luft in einer Berteletschen Ozonröhre mit Hilfe stiller, mittels Induktoriums erzeugter Entladungen ozonisiert wurde.

³⁸⁾ Salpetersäureind.-Ges. D. R. P. 180 052. (1905); Franz. Pat. 368 716.

³⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 550 (1906); ebendas. auch betr. der Beobachtungen von Grolé^e.

Bei Erörterung der Versuche von Grolé^e teilte auch Herr Warburg die Beobachtung mit, daß die Einwirkung von Ozon auf verdünnte NO_2 so lebhaft und glatt erfolge, daß die sonst so schwierige Absorption solcher Gase durch Lauge nach Zutreibung von Ozon sehr leicht und vollständig erfolgt. Inzwischen sind diese Beobachtungen eingehender mitgeteilt; E. Warburg u. G. Leithäuser, Drud. Ann. **20**, 734 (1906).

Es gelang, die Apparatur durch sorgfältige Einrichtung aller Teile so herzurichten, daß stundenlang ein regelmäßiger Strom eines zu 6—7,5% ozonierte Sauerstoffs, bzw. einer zu 1,8—2,2% ozonierte Luft zur Verfügung stand.

a) *Darstellung festen Stickstoffpentoxyds.*

Das H e l b i g s c h e Verfahren der Darstellung von festem Stickstoffpentoxyd konnten wir sehr leicht folgendermaßen durchführen: In den Bug des in Eis-Kochsalzmischung stehenden, mit dem Trockenrohr Tr verschmolzenen U-Rohres von

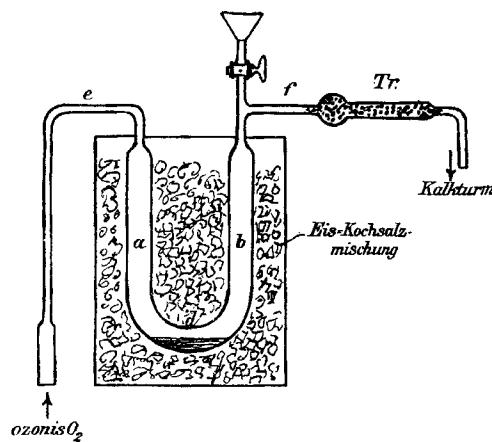


Fig. 4.

Figur 4 werden 5 g flüssiges Stickstoffperoxyd gebracht und in einer Stunde 5 l eines zu 6—7% ozonierte Sauerstoffs eingeleitet. Es verflüchtigt sich viel Tetroxyd, aber es setzen sich doch etwa 1,3 g glänzender, farbloser Prismen bei b und d fest, welche der Analyse nach aus ziemlich reinem N_2O_5

die von B e r t h e l o t⁴⁰⁾ sowie von H a u t e - f e u i l l e und C h a p p u i s⁴¹⁾ bei der Einwirkung stiller Entladungen auf Stickstoff-Sauerstoff, und Stickstoffdioxyd-Luftgemische beobachtete Übersalpetersäure enthalten sein dürfte; denn E. W a r b u r g und G. L e i t h ä u s e r⁴²⁾ haben kürzlich mitgeteilt, daß dieser interessante Körper auch bei der Einwirkung von Ozon auf Stickstoffdioxyd, also bei der Bildung von Stickstoffpentoxyd entsteht. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt dagegen in Abwesenheit von Ozon N_2O_5 schon unter Abgabe brauner Dämpfe zu dissoziieren.

b) *Versuche über die Erlangung hochkonzentrierter Salpetersäure mit Hilfe von Ozon.*

Da die Geschwindigkeit, mit welcher Ozon auf Stickstoffdioxyd einwirkt, eine sehr große ist, läßt sich ohne weiteres erwarten, daß man unter Mitwirkung des Ozons die bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff auf Wasser gefundene Grenzkonzentration der Salpetersäure leicht überschreiten kann. Man muß dabei natürlich das Ozon nur auf fertig gebildetes Stickstoffdioxyd einwirken lassen; denn Stickoxyd reagiert mit Ozon weit schneller als mit Sauerstoff. Man würde daher beim Zusammentreffen von ozonierte Sauerstoff mit Stickoxyd Ozon für einen Vorgang verschwenden, welcher auch mit Sauerstoff vor sich geht: auf die Dioxydbildung. Bei den folgenden Versuchen wurden zunächst die gleichen Absorptionseinrichtungen wie beim Studium der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickstoffdioxyd und Wasser benutzt, nur war am Austrittsrohr des die frühere Vorlage I bildenden U-Rohres die Ozonleitung angeschmolzen (Figur 6) so daß also das dem v. W a l t h e r s c h e n Kaliapparat ähnliche Absorptionsgefäß E die erste Vorlage für die Einwirkungsprodukte des Ozons bildete. Trotzdem soll wegen der Einheitlichkeit mit den Versuchen des Abschnitts 2 diese Vorlage auch hier als Vorlage II bezeichnet werden. Da die Vorlagen III und IV durch Kautschukverbindungen an II angeschlossen waren, wurde entweder ein Ozonüberschuss vermieden oder auf eine Analyse des Inhalts von Vorlage III und IV verzichtet.

Die beiden Versuche der folgenden Übersicht 9 sollen einen Vergleich gewähren über die Einwirkung von ozonfreiem und von einem zu 6—7% ozonierte Sauerstoff auf Wasser und Stickstoffdioxyd. Vorlage I war leer, Vorlage II wurde wie früher mit 10 ccm Wasser, Vorlage II mit 30 ccm Wasser und Vorlage IV mit 15%iger Natronlauge beschickt. Die Gesamtströmungsgeschwindigkeit der Gasmischung betrug $3 \times 8,51/\text{Std.}$

40) Compt. r. d. Acad. d. sciences **92**, 82 (1881).
 41) Compt. r. d. Acad. d. sciences **92**, 80 u. 134 (1881).
 42) Drud. Ann. **20**, 749 (1906).

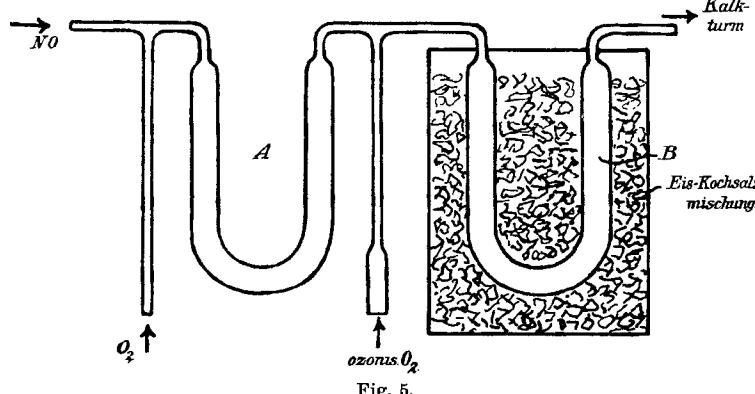


Fig. 5.

bestehen. Auch aus gasförmigem NO_2 wurde der Körper leicht in der durch Figur 5 veranschaulichten Anordnung erhalten; U-Rohr A gewährt hierbei der Vereinigung von NO und O_2 die erforderliche Zeit. Traten im Laufe von 2 Stunden 2,9 l NO, 3,7 l Sauerstoff und 4,3 l ozonierte Sauerstoff zusammen, so setzten sich in dem in Kältemischung stehenden Rohre B reichliche Mengen des krystallisierten Pentoxyds an.

Bei niedriger Temperatur entwickelt dieses in Gegenwart von Ozon weiße Nebel, in welchen wohl

Übersicht 9.

Vers. Nr. ⁴³⁾	Es wurden angewandt:	Es wurde gefunden in g			Vom angewandten NO fanden sich wieder in %				Prozentgehalt der Salpetersäure		
		in II	in III	in IV	in II	in III	in IV	Verlust	in II	in III	
43	5 l Stickoxyd 12 l Sauerstoff 37 l ozonis. Sauerstoff	HNO ₂ HNO ₃	0,000 12,801	0,016 1,167	0,188 0,077	86,2	7,9	2,2	3,7	61,31	8,75
44	5 l Stickoxyd 46 l Sauerstoff	HNO ₂ HNO ₃	0,028 8,299	0,105 2,522	0,861 0,000	62,4	19,9	8,7	9,0	48,79	7,88

Die Ozonwirkung zeigt sich sehr deutlich, da durch sie die in Vorlage II aufgenommene Salpetersäuremenge viel größer, die Menge der salpetrigen Säure auch noch in Vorlage III verschwindend ist.

Um festzustellen, in welchem Maße die Konzentrierung der Salpetersäure unter der Einwirkung des Ozons fortschreitet, wurde bei den folgenden beiden Versuchen Vorlage II mit 10 ccm 64,22%iger Salpetersäure beschickt und steigende Mengen des das Stickstoffdioxyd enthaltenden Gasgemisches eingeleitet, im übrigen so wie bei Vers. 43 und 44 gearbeitet.

Übersicht 10⁴⁴⁾.

Versuch Nr.	Es wurden angewandt	In Vorlage II wurden gefun- den g HNO ₃	Die Zunahme an HNO ₃ entsprach 10 des angewandten NO	Prozentgehalt der erhaltenen Säure
45	5 l Stickoxyd 8 l Sauerstoff 40 l ozonis. Sauerst.	17,944	62,3	81,60
46	14,3 l Stickoxyd 30 l Sauerstoff 100 l ozonis. Sauerst.	23,85	38,3	92,30

Die Mitwirkung des Ozons führt also nach diesen Versuchen, der Erwartung gemäß, und in Bestätigung der Erfahrungen von Grolée, immer näher an die reine Salpetersäure heran. Die Ausbeute an dem in Gestalt starker Säure wieder gewonnenen Stickoxyd nimmt aber stark ab, wenn deren Konzentration eine hohe wird.

Um die Erscheinungen auch für den Fall zu studieren, daß Luft zur Oxydation des Stickoxyds, bzw. ozonisierte Luft zu dessen Weiteroxydation benutzt wird, wurden die folgenden Versuche angestellt. Bei ihnen waren Vorlage I und II dieselben wie bisher; an II aber wurde jetzt, mit Hilfe einer sehr sorgfältig hergestellten Platindichtung, ein Liebig'scher Kaliapparat angeschlossen, welcher mit 15%iger Natronlauge beschickt wurde, und an welchen ein kleines, ebenfalls mit der Natronlauge

versehenes U-Rohr angeschmolzen war. Diese Vorkehrung hatte den Zweck, festzustellen, in welcher Oxydationsstufe die aus II austretenden Stickstoffverbindungen sich befanden, deren Menge, nach den in Vorlage II erhaltenen geringen Ausbeuten zu schließen, unter Umständen beträchtlich sein mußte. Zum Vergleich wurden auch mit dieser Anordnung zwei Versuche durchgeführt, bei denen nicht mit Luft, sondern wie bei den vorigen Versuchen nur mit Bombensauerstoff gearbeitet wurde. Bei dem zweiten derselben Nr. 48 wurde ausnahmsweise auch der Liebig'sche Apparat und das U-Rohr mit Wasser beschickt.

Zur Beurteilung dieser Versuche ist zu berücksichtigen, daß ein Ozonüberschuß der Dichthaltung des Apparats zu Liebe vermieden wurde, und es nicht immer möglich war, alle drei Gasströme dauernd völlig gleichmäßig zu halten. Es konnte gelegentlich ein Überschuß von NO₂ in II auftreten und nach dem Liebig'schen Apparat gelangen. Natürlich macht sich solcher Überschuß in II durch eine Gelbfärbung der Säure sofort bemerkbar und kann rasch abgestellt werden. Sicht man von den auf diesem Wege in den Liebig'schen Apparat gelangten Nitritmengen ab, so ergibt sich, daß es Gase von der Oxydationsstufe der Salpetersäure sind, welche vom Gasstrom aus der Absorptions-

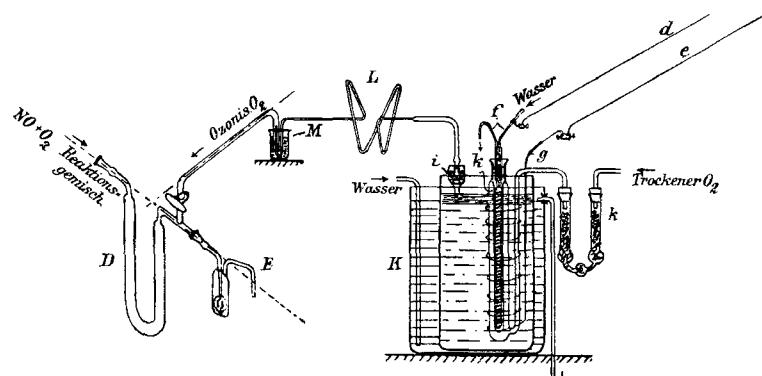


Fig. 6.

vorlage II fortgeführt werden. Ihre Menge ist, wie ein Vergleich von Vers. Nr. 50 und 51 lehrt, eine um so größere, je größer die durch II geleitete Gasmenge ist; denn dort wurden 119 l eines anfangs etwa 4,2% NO₂ enthaltenden, hier 228 l eines 2,2% NO₂ enthaltenden Gases durch die in II vorgelegte Salpetersäure geleitet. Besonders stark aber wächst, wie ein Vergleich der Versuche Nr. 47 und 48 lehrt, die aus II fortgeführte Menge Salpetersäure

⁴³⁾ Tabelle 11 der Dissert. S. 86.

⁴⁴⁾ Tabelle 12 der Dissert. S. 86.

Übersicht 11⁴⁵⁾.

Vers. Nr.	Angewandte Gasmischung	Strömungs- geschwindig- keit in l/Std.	Am Schluß des Versuchs wurden gefunden in g			% des an- gewandten NO in II absorbiert	Prozent- gehalt der Salpeter- säure in II	
			in II	im Liebig- apparat	im U- rohr			
47	5 l Stickoxyd 16 l Sauerstoff 44 l ozonis. Sauerstoff	3×8,5	HNO ₂ HNO ₃	0,014 20,800	0,015 1,479	0,025 0,146	87,5	86,34
48	14 l Stickoxyd 48,5 l Sauerstoff 150 l ozonis. Sauerstoff	4,2×8,5	HNO ₂ HNO ₃	0,000 23,059	0,000 17,304	0,000 2,529	37,7	95,84
49	5 l Stickoxyd 47 l Luft 51 l ozonis. Sauerstoff	6,4×8,5	HNO ₂ HNO ₃	0,000 14,216	0,645 3,120	0,629 1,330	38,7	77,81
50	5 l Stickoxyd 70 l Luft 44 l ozonis. Sauerstoff	1,4×8,5	HNO ₂ HNO ₃	0,000 18,294	0,449 2,752	0,262 0,234	67,2	83,84
51	5 l Stickoxyd 64 l Luft 159 l ozonis. Luft	2,7×8,5	HNO ₂ HNO ₃	0,000 18,452	0,000 6,698	0,597 0,598	38,2	81,14

mit deren Konzentration. Ganz wie schon aus Versuch Nr. 46 hervorging, entspricht die in II zurückbleibende Salpetersäuremenge weniger als 40% der zugeführten NO₂-Menge, wenn hier die Konzentration der Säure 90% wesentlich überschreitet.

Man wird nicht fehlgehen, diese Erscheinungen dem verhältnismäßig hohen Dampfdruck der starken Salpetersäure zuzuschreiben; infolgedessen werden von den durch II hindurchgehenden Gasen um so reichlichere Mengen starker HNO₃ mitgeführt, je konzentrierter die flüssige Säure wird. Auch die Absorption des N₂O₅-Dampfes scheint in starker Salpetersäure immer träger zu werden. Dies dürfte wohl in Beziehung stehen zu dem Befunde von F. W. Küster und S. Münnich⁴⁶⁾, nach welchem 99,4%ige Salpetersäure schon N₂O₅-Dampf abgibt, bis sie 98,67% HNO₃ enthält, nach welchem also ganz reine HNO₃ nur unter einem gewissen N₂O₅-Dampfdrucke besteht.

Die Sachlage wird durch folgende bei der Durchführung von Versuch Nr. 48 gewonnenen Daten etwas näher beleuchtet, bei welchem, wie erwähnt, nur Wasser als Absorptionsmittel in allen drei Vorlagen benutzt wurde. In Vorlage II wurden

eingebracht:

13,99 g Salpetersäure v.

64,22% entspr. . . . 6,29 g H₂O + 7,70 g N₂O₅

gefunden:

24,06 g Salpetersäure v.

95,84% entspr. . . . 4,29 g H₂O + 19,77 g N₂O₅

Änderung also: -2,0 g H₂O + 12,07 g N₂O₅

In Vorlage III wurden

eingebracht:

17,61 g H₂O

gefunden:

29,22 g Salpetersäure

v. 59,22% entspr. 14,39 g H₂O + 14,83 g N₂O₅

Änderung also: -3,22 g H₂O + 14,83 g N₂O₅

In Vorlage IV wurden
eingebracht:

7,30 g H₂O

gefunden:

12,15 g Salpetersäure

v. 20,81% entspr. 9,99 g H₂O + 2,16 g N₂O₅

Änderung also: +2,69 g H₂O + 2,16 g N₂O₅

Den aus Vorlage II entwichenen 2,0 g H₂O entsprechen, wenn reiner HNO₃-Dampf in Betracht gezogen wird, höchstens 12,0 g N₂O₅. Wenn nach III aber 14,83 g N₂O₃ hinzukommen, kann dies nur so geschehen sein, daß mindestens 2,8 g N₂O₅ durch II hindurchgegangen sind, ohne hier mit Wasser reagiert zu haben.

Hieraus ersieht man, daß es selbst bei Nutzung an N₂O₅ verhältnismäßig reicher Gase nur schwer und mit einer beschränkten Ausbeute bei gewöhnlicher Temperatur gelingt, zu Säuren von mehr als 90% HNO₃ zu gelangen, während solche von 80—86% HNO₃ erheblich leichter zu gewinnen sind. Bei verdünnten Gasen aber, wie bei Vers. 51, gelingt auch dies nur unter erheblichen Verdampfungsverlusten. Diese kämen natürlich für eine nach dem Gegenstromprinzip arbeitende Absorptionsvorlage nicht in Betracht. Wohl aber wäre auch hier zu bedenken, daß diese Verdampfungsverluste wieder zu Grenzkonzentrationen führen müssen, welche für gegebene Temperatur vom Partialdruck des N₂O₅-Dampfes beim Eintritt in die Absorptionsanlage abhängen. Durch starke Kühlung wird man diese Grenzkonzentrationen natürlich steigern können. Auf diese Fragen haben wir unsere Versuche nicht ausgedehnt.

Man sieht aus allem, daß im Gegensatz zu der sehr leichten Überführung auch von sehr verd. SO₃ in konz. Schwefelsäure die Herstellung starker Salpetersäure aus verd. N₂O₅-Dampf eine keineswegs ganz einfache Aufgabe ist, und dieser Unterschied vor allem in dem sehr verschiedenen Dampfdruck von H₂SO₄ und HNO₃ seine Begründung findet.

Selbst wenn die Gewinnung kräftig ozonierter Luft so billig durchführbar wäre, daß sie für

⁴⁵⁾ Tabelle 13—15 der Dissertation.

⁴⁶⁾ Z. anorg. Chem. 43, 350 (1905).

die Oxydation von NO_2 technisch in Frage käme, würde die Überführung der heute bei der Luftverbrennung gewinnbaren verdünnten nitrosen Gase in sehr starke oder in annähernd reine Salpetersäure um so weniger eine einfache Aufgabe sein, als mit dem Ozon wiederum eine große Luftmenge zugeführt, die Verdünnung der nitrosen Gase noch weiter getrieben werden müßte, als es ohnedies schon geschieht. Vielleicht aber würde sich die Zufuhr ozonisierter Luft dank der großen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen NO_2 und O_3 eignen zur Überführung der letzten in großer Verdünnung aus den Absorptionsapparaten austretenden Mengen nitroser Gase in verd. Salpetersäure.

5. Zusammenfassung.

Bei den hier mitgeteilten Versuchen wurden folgende, zum Teil schon bekannte Tatsachen festgestellt bzw. näher systematisch verfolgt und theoretisch begründet:

1. Wird ein aus 1 Raumteil Stickoxyd und etwa 2 Raumteilen Sauerstoff hergestelltes Stickstoffdioxys-Sauerstoffgemenge in Wasser geleitet, so findet die Bildung der Salpetersäure sehr schnell statt, bis diese etwa 40%ig geworden ist. Die dann eintretende geringe Verlangsamung der NO_2 -Aufnahme wird beträchtlich, wenn die Konzentration der entstehenden Säure 50% überschreitet, und nimmt dann immer stärker zu, bis eine 68—69%ige Säure bei gewöhnlicher Temperatur eine Weiterkonzentrierung unter der Mitwirkung von NO_2 und O_2 nicht mehr gestattet.

2. Bei höherer Temperatur verlangsamt sich das Fortschreiten der Konzentrationsvorgänge.

3. Je näher eine Säure dem Grenzwert der Konzentrierung durch die Umsetzung von NO_2 ist, um so mehr unzersetztes Stickstoffdioxys vermag sie gelöst zu halten und beim Einblasen von Luft wieder abzugeben.

4. Auch aus einem Gemisch von Wasserdampf, Stickstoffdioxys und Sauerstoff entsteht bei gewöhnlicher oder tieferer Temperatur eine höchstens 68—69%ige Salpetersäure.

5. Bei diesen Vorgängen tritt ein stationärer Zustand ein, in welchem die Salpetersäurebildung herbeiführende Wechselwirkung des Stickstoffdioxys mit Wasser: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ infolge von Mangel an freiem Wasser (Hydratbildung der Salpetersäure) sehr langsam fortschreitet, während der gleichzeitig durch die Säure gehende Gasstrom die Dämpfe der Säurelösung fortführt, welche mit fortschreitender Konzentrationserhöhung immer reicher an HNO_3 werden. Das Salpetersäure-Wassergemisch vom kleinsten Dampfdruck liegt der aus NO_2 , O_2 und H_2O erreichbaren Höchstkonzentration sehr nahe.

6. Da ein großer Überschuß fremder Gase die Verdampfungsgeschwindigkeit der Säurelösung vergrößert, die Reaktionsgeschwindigkeit von NO_2 mit Wasser aber vermindert, wird die durch Einleiten von NO_2 und O_2 erreichbare Höchstkonzentration der Salpetersäure nicht mehr erlangt, wenn die Verdünnung des NO_2 im Gase stark zunimmt. Die Grenzkonzentration wurde bei gewöhnlicher Temperatur für Luft

mit 1% NO_2 zu etwa 46% HNO_3
" 2% " " 52% "
" 5% " " mehr als 55% "

ermittelt.

7. Die bei der primären Reaktion zwischen NO_2 und Wasser entstehende salpetrige Säure zerfällt mit der Zeit vollständig in Salpetersäure und Stickoxyd.

8. Überschüssiger Sauerstoff oxydert dieses Stickoxyd, wenn er sich nicht gleichzeitig unter kleinem Partialdruck befindet, rasch wieder zu Stickstoffdioxys. Bei großem Luftüberschuß hat das aus dem Wasser der Absorptionsvorlagen fortgeführte Stickoxyd aber nicht Zeit genug zur vollständigen Oxydation zum Dioxys, wenn der Weg zu den folgenden Absorptionsvorlagen nur kurz ist. Beschickt man diese mit Alkalilauge, so entsteht in der ersten von ihnen überwiegend Nitrit.

9. Die Menge des so entstehenden Nitrits entspricht für eine gegebene Absorptionsanlage einem um so beträchtlicheren Teile des angewandten Stickstoffdioxys, je größer dessen Verdünnung durch Luft war.

10. Stickstoffdioxys wird auch in hoher Verdünnung von Ozon sehr schnell zu Salpetersäureanhydrid oxydiert. Beim Einleiten solcher Gasgemischungen in Wasser oder wässrige Salpetersäure werden daher leicht Säuren von mehr als 80% HNO_3 erhalten. Die schon ziemlich hohe Dampfspannung der Salpetersäure gestattet bei gewöhnlicher Temperatur die Erreichung von Säuren mit mehr als 90% HNO_3 nur mit verhältnismäßig hoch konzentrierten Gasen und mit kleiner Ausbeute in bezug auf das angewandte NO_2 .

Dresden, 31. Juli 1908.

Pharmazeutisch-chemische Industrie und Apotheke.¹⁾

Von Dr. R. BERENDES.

(Eingeg. d. 1/10. 1908.)

Die gewaltigen Fortschritte von Technik und Wissenschaft in den letzten 50 Jahren, die Konzentration des Kapitals und die daraus entstehende Entwicklung unseres gesamten Wirtschaftslebens haben es mit sich gebracht, daß, wie in allen Kulturländern, so auch in Deutschland gewisse Kleingewerbe zugunsten der mit maschinellen Hilfsmitteln und einer außerordentlichen Spezialisierung von Arbeitskräften und Methoden arbeitenden Fabrikindustrie stark zurückgetreten sind. Zu diesen Kleinbetrieben gehört auch die Apotheke. Mit einer Summe von Hilfswissenschaften und einer durch längere praktische Tätigkeit erworbenen manuellen Geschicklichkeit ausgerüstet, durch staatliches Monopol und Privilegien geschützt, betrieb der Apotheker früher in Ruhe und mit einer gewissen Garantie der Ren-

¹⁾ Vortrag, gehalten in der medizinisch-pharmazeutischen Fachgruppe des Vereins deutscher Chemiker auf dessen Hauptversammlung zu Jena am 12. Juni 1908.