

Weitere Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens nitroser Gase gegen Wasser und wässrige Alkalilösungen.

Von F. FOERSTER und J. BLICH¹⁾.

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

(Eingeg. 28./7. 1910.)

1. Einleitung.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Koch Versuche über die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser mitgeteilt²⁾. Dabei wurde unter anderem auch das Verhalten stark mit Luft verdünnten Stickstoffdioxyds beim Durchleiten durch Wasser näher untersucht. Es zeigte sich, daß 1—5% NO₂ enthaltende Luft beim Durchströmen zweier mit Wasser beschickter Vorlagen hier so gut wie ausschließlich Salpetersäure zurückließ, während in einem dritten, hinter jene beiden geschalteten und Alkalilauge enthaltenden Absorptionsgefäße in ganz überwiegendem Maße salpetrigsaures Salz entstand. Für diese im Grunde schon bekannte Erscheinung wurde die Deutung gegeben, daß die bei der Wechselwirkung von NO₂ mit Wasser in den beiden ersten Vorlagen zunächst entstandene salpetrige Säure schnell wieder zersetzt wurde unter Abgabe von Stickoxyd, welches vom Luftsauerstoff auf dem Wege zur folgenden Vorlage teilweise wieder zu NO₂ aufoxydiert wird, so daß im Gase sich das Gleichgewicht



einstellen kann. Wirkt Alkalilauge auf dieses ein, so verhält es sich nach den Beobachtungen von Raschig³⁾ und von Le Blanc⁴⁾ und den Überlegungen des letzteren so, als enthielte das Gas nur N₂O₃, gibt also Nitrit.

Die Beobachtungen zeigten, daß bei gegebener Anordnung der Absorptionseinrichtungen und gegebener Strömungsgeschwindigkeit der Gase in den ersten mit Wasser beschickten Vorlagen ein um so kleinerer, in der letzten die Alkalilauge enthaltenden Vorlage ein um so größerer Anteil des angewandten Stickstoffdioxyds aufgenommen wurde, je geringer dessen Konzentration im Gase war. Als Mittel, die Ausbeute an Salpetersäure zu verbessern und die Nitritmengen herabzusetzen, erschienen Maßnahmen geeignet, welche eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des Stickoxyds mit Sauerstoff in den die Absorptionsgefäße miteinander verbindenden Rohrleitungen bewirken konnten. Als

solche wurde Verlängerung und mäßige Erwärmung dieser Leitungen in Vorschlag gebracht. Da die erstere sehr beträchtlich sein müßte, um wirksam zu sein, erschien besonders eine experimentelle Prüfung des letzteren Vorschlages von Interesse. Hier von handelt der erste Teil der im folgenden mitzuteilenden Versuche.

Die theoretische Deutung der Nitritbildung aus unvollständig in NO₂ übergeführtem NO ging, wie erwähnt, von der Le Blancschen Anschauung aus, daß in solchen Gasen das Gleichgewicht



herrscht. Da aber beim Mischen von NO mit NO₂ keine beträchtliche Druckverminderung eintritt, kann die in solchem Gleichgewicht vorhandene Konzentration von N₂O₃ nur klein sein. Soll es dennoch gegen Alkalien sich so verhalten, als bestände das Gas völlig aus N₂O₃, so muß dieses in Alkali mit großer Geschwindigkeit, jedenfalls außerordentlich viel rascher als NO₂, löslich sein. Die experimentelle Prüfung dieser Frage wurde früher als sehr wichtig bezeichnet; sie ist im zweiten Teile dieser Arbeit vorgenommen und hat eine vollständige Bestätigung von Le Blancs Annahmen ergeben.

2. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Stickoxyds durch Luftsauerstoff.

Die Herstellung, Aufbewahrung und Messung des Stickoxydes, die Messung und Trocknung der ihm zuzuführenden Luftmengen, die Absorption des Gasgemisches und die Analyse der hierbei erhaltenen Lösungen geschah ganz wie bei den früheren, zusammen mit M. Koch ausgeführten Versuchen.

Zur Kennzeichnung des Fortschreitens der Oxydation des NO zu NO₂ dient das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat, welches beim Durchströmen der Gase durch Natronlauge von ihnen hier erzeugt wird. Findet sich hier reines Nitrit, so waren höchstens 50% des NO zu NO₂ oxydiert, finden sich dagegen gleiche Molekelzahlen von Nitrit und Nitrat, so war alles NO zu NO₂ oxydiert, da dieses mit Natronlauge im Sinne der Gleichung



sich umsetzt. Um diese Ergebnisse bequem und durch eine einzige Zahl auszudrücken, wurde stets so verfahren, daß das Verhältnis des dem gefundenen Nitrit entsprechenden Stickoxyds zum gesamten in der betreffenden Vorlage absorbierten Stickoxyd berechnet wurde. Die so ermittelte Zahl wird im folgenden als „Nitritverhältnis“ bezeichnet werden; ist sie = 1, so würde dies besagen, daß nur Nitrit entstanden ist, während das Nitritverhältnis 0,5 anzeigen würde, daß nur die Hälfte des absorbierten nitrosen Gases Nitrit, die andere Hälfte Nitrat gegeben hat, also nur NO₂ vorlag. Streng genom-

¹⁾ Betreffe Einzelheiten siehe: J. Blich, Dissertation, Dresden 1910.

²⁾ Diese Z. **21**, 2161 u. 2209 (1908).

³⁾ Diese Z. **18**, 1293 u. ff. (1905).

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

men ist diese Wiedergabe der Versuchsergebnisse keine ganz erschöpfende für solche Gase, in denen weniger als die Hälfte des Stickoxyds zum Dioxyd oxydiert ist. Diese würden stets das Nitritverhältnis 1 geben, doch würde hierbei das Verhältnis des von der Alkalilauge absorbierten zum angewandten Stickoxyd immer kleiner werden, je unvollständiger die Oxydation des NO wäre. Da diese Beziehung bezeichnende Ausbeuteverhältnis müßte zur allseitigen Wiedergabe der Versuchsergebnisse eigentlich mit herangezogen werden. Da aber bei unseren Versuchen der Fall einer so unvollständigen Oxydation nicht eintrat, sondern die Ausbeute an dem in den Vorlagen wiedergefundenen NO immer eine gute, wenig schwankende war, so genügt die Angabe

Zu den Versuchen wurde eine Gasmischung von etwa 2% NO mit 98% Luft angewandt, und zwar etwa 4,5–5 l NO mit 225–240 l Luft, welche in 6–6 $\frac{3}{4}$ Stunden die Apparate durchströmten. Die erhaltenen Ergebnisse entsprachen sehr wenig den gehegten Erwartungen; denn wenn auch die Verlängerung des Weges der Gase ohne gleichzeitige Temperaturerhöhung ein gewisses Fortschreiten der Oxydation des Stickoxyds zur Folge hatte, so war doch eine im gleichen Sinne tätige Wirksamkeit erhöhter Temperatur nicht wahrzunehmen, während gerade von ihr eine sehr bedeutende Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Stickoxydoxydation erwartet werden durfte. Die folgenden Angaben kennzeichnen diese Beobachtungen:

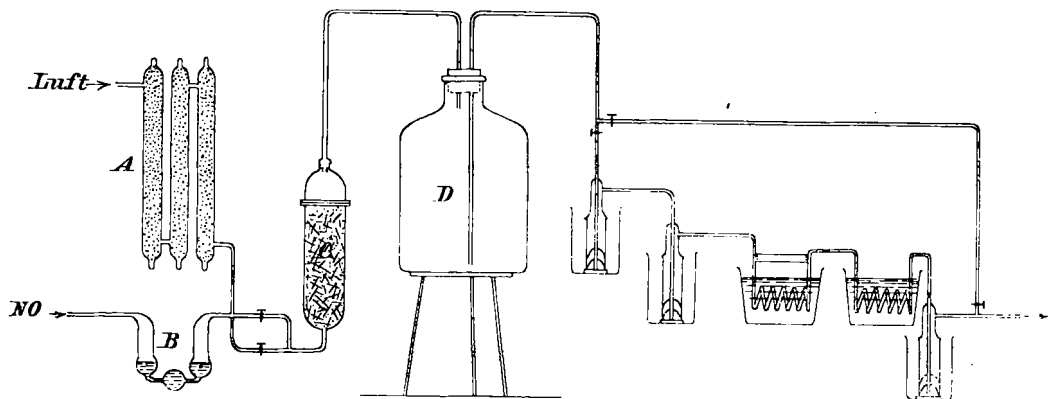


Fig. 1.

des Nitritverhältnisses zur einfachen Kennzeichnung unserer Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden zunächst in der Weise angestellt, daß man in dem von Foerster und Koch früher benutzten Apparate mit Luft vermisches Stickoxyd vollständig in NO₂ übergehen und dieses Gasgemisch dann zunächst durch zwei mit Wasser beschickte Glockenwaschflaschen streichen ließ. Aus diesen tritt es aufs neue NO-haltig aus. Es sollte nun versucht werden, durch Verlängerung des Weges bis zur nächsten Vorlage und durch Erwärmung der Gase auf diesem Wege die Oxydation des Stickoxydes vollständig zu machen, das Nitritverhältnis in der Natronlauge, mit welcher die von den so behandelten Gasen durchströmte dritte Waschflasche beschickt war, dem Betrage 0,5 zu nähern.

Zu diesem Zwecke wurden zwischen die zweite und dritte Vorlage zwei spiralförmig gewundene Glasrohre von je 1,5 m Länge und 6 mm innerer Weite eingeschaltet. Jedes von ihnen befand sich in einem besonderen Wasserbade, deren eines, von den Gasen zuerst erreichtes, beliebige Temperaturen erhielt, während das zweite durch strömendes Leitungswasser auf gleicher Temperatur mit der dritten Vorlage gehalten wurde, um alle etwa bei Berührung erwärmter Gase mit Natronlauge möglichen Nebenerscheinungen auszuschließen. Die ganze Anordnung wird von Fig. 1 veranschaulicht: A ist das Trockengefäß für Luft, B das für Stickoxyd, C ein mit Glasstücken gefüllter Mischraum und D die zum annähernd vollständigen Übergang des NO in NO₂ erforderliche 15 l fassende Oxydationskammer; das Übrige ist ohne weiteres verständlich.

Übersicht 1. Versuchsreihe 1.

Zwischen Vorlage II u. III waren eingeschaltet Glasspiralen	Temperatur der Glasspirale ° C		Nitrit- verhältnis in Vorlage III
	1	2	
keine	—	—	0,752
1	13	—	0,727
1	13	—	0,732
1	50	—	0,767
2	50	12	0,777
2	90	12	0,747
2	90	12	0,739

Man erkennt aus diesen Zahlen, daß die bei Einschaltung der Glasspiralen durch Verlängerung des Weges der Gase hervorgerufene kleine Verminderung des Nitritverhältnisses nicht nur nicht fortschreitet, sondern eher wieder ausgeglichen wird, wenn die Umgebung der ersten Spirale auf 50° oder 90° gehalten wird. Daraus folgt schon, zweifelsfrei, daß die Oxydation des Stickoxyds durch den Sauerstoff mittels gesteigerter Temperatur keineswegs so beschleunigt werden kann, wie es für andere vollständig verlaufende chemische Vorgänge die allgemeine Regel ist.

Diese Versuche waren aber in ihren Ergebnissen insofern noch nicht einwandfrei, als die in die Spiralen eintretenden Gase aus den vorher von ihnen durchströmten Absorptionsgefäßen reichliche Mengen Wasserdampf mitführten, welche in der ersten Spirale stets zur Kondensation von Salpetersäure führten, deren Menge zwar nicht erheblich war, deren Einfluß auf das Verhältnis von NO und NO₂ in den Gasen aber schwer mit Sicherheit anzugeben

war. Da zudem diese Versuche schon genügen, um darzutun, daß eine Heizung eines Teiles der Gasleitungen in den Absorptionsanlagen für nitrose Gase den erwarteten Erfolg einer Vermehrung der Ausbeute an HNO_3 nicht hat, andererseits aber ein näheres Studium des Einflusses der Temperatur auf die Stickoxydoxydation nach obigen Ergebnissen besonders interessant schien, so wurde bei den folgenden Versuchen dieser Temperatureinfluß auf die Oxydation des Stickoxyds nicht mehr zwischen den Absorptionsanlagen, also an dem nachträglich gebildeten Stickoxyde, sondern vor denselben, an dem ursprünglich angewandten Stickoxyde, studiert; damit wurde auch der Vorteil gewonnen, daß die Vorbehandlung der Gase in annähernd trockenem Zustande geschehen konnte.

Es wurden daher die bisher benutzten Spiralen hinter das Mischgefäß C und an Stelle der großen Oxydationsflasche D gebracht, und diese aus der Apparatur ganz fortgelassen. Aus den Spiralen traten die Gase in zwei kleine Wislicenus'sche Glockenwaschflaschen, Vorlagen I und II, ein, welche mit je 25 cem 15%iger Natronlauge beschickt waren. Da bei der früheren Versuchsreihe in den beiden ersten Vorlagen etwa die Hälfte des NO_2 absorbiert wurde, also ein etwa 1%iges nitroses Gas diese verließ und in die Spiralen eintrat, wurde zur Erleichterung des Vergleiches bei den folgenden Versuchen nur etwa 1% NO der Luft zugemischt.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht 2 zusammengestellt.

Übersicht 2.

Versuchsreihe 2.

Versuch Nummer	NO angewandt g	NO gefunden g	Luft zugeführt l	Vol. % NO in der Mischung	Versuchsdauer Std	Temperatur der Spiralen		Analysenergebnisse in g			Nitritverhältnis in Vorlage:		% der angewandten Menge absorbiert in Vorlage:		Gesamtausbeute an NO (%)
						1	2		I	II	I	II	I	II	
16*)	2,432	1,9293	215	0,81	6 1/4	17°	10°	NaNO_2 NaNO_3	1,9175 1,8152	0,5715 0,5921	0,565	0,543	60,5	18,7	79,2
17	2,474	2,0490	203	0,92	6	94°	10°	NaNO_2 NaNO_3	2,5422 1,3795	0,6544 0,4961	0,692	0,618	64,3	14,5	78,8
18	2,214	1,9758	200	0,83	6	94°	10°	NaNO_2 NaNO_3	2,2686 1,6169	0,6343 0,4127	0,633	0,646	70,2	19,0	89,2
19	2,378	1,7373	200	0,87	6	95°	95°	NaNO_2 NaNO_3	2,2102 1,1037	0,4726 0,5071	0,712	0,526	56,8	15,7	72,5

*) Die Versuchsnummern sind diejenigen der Dissertation von J. Blich.

Man erkennt deutlich, daß ein höheres Nitritverhältnis erhalten wird, die Oxydation des Stickoxyds also eine unvollkommenere wird, wenn das Gas in den Spiralen erhitzt war, und zwar ein um so höheres, auf je längerem Wege die Erhitzung geschah. Daraus folgt, daß die Oxydation des Stickoxyds zum Dioxyd durch gestiegene Temperatur nicht nur nicht beschleunigt, sondern sogar verlangsamt wird.

Immerhin erschien zur Sicherstellung dieses wichtigen Ergebnisses die hier benutzte Anordnung noch nicht als ausreichend, da das Volumen der Spiralen nur etwa 7% desjenigen des Mischgefäßes C betrug, der größte Teil des Vorganges sich also in diesem abspielte und Schwankungen dabei vielleicht als die in den Spiralen stattfindenden Wirkungen erscheinen konnten. Deshalb wurden für die endgültigen Versuche der Mischer C und die Spiralen fortgelassen, und die Gase vor Eintritt

in die Absorptionsapparate nur in einem mit ausgekochten Glasscherben gefüllten, geräumigen U-Rohr, das in ein Wasserbad eingehängt werden konnte, gemischt und unmittelbar aus diesem in

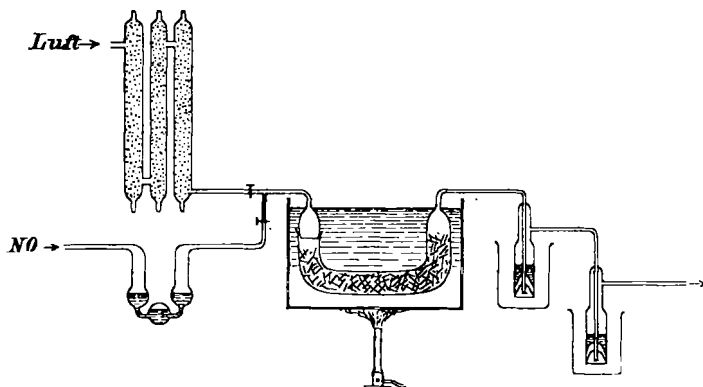


Fig. 2

die Absorptionsgefäße geleitet. Fig. 2 zeigt diese Anordnung und Übersicht 3 die damit gewonnenen Ergebnisse.

Übersicht 3.

Versuchsreihe 3.

Nummer	NO ange- wandt g	NO gefun- den g	Luft zuge- führt l	Vol. % NO in der Mi- schung	Ver- suchs- dauer Std.	Reak- tions- gefäß- temp.	Analysergebnisse in g			Nitrit- verhältnis in Vorlage:		% NO Aus- beute gefund. in Vorlage:	
								I	II	I	II	I	II
24	2,373	2,224	200	0,88	6	16°	NaNO ₂ NaNO ₃	3,8134 0,9939	0,2606 0,2716	0,802	0,433	82,7	10,9
22	2,186	2,096	200	0,81	6	16°	NaNO ₂ NaNO ₃	3,5600 0,8921	0,2729 0,3217	0,829	0,512	88,9	11,0
28	2,555	2,270	200	0,95	6	16°	NaNO ₂ NaNO ₃	4,1920 0,6587	0,2453 0,3516	0,887	0,461	80,0	8,9
23	2,939	2,402	200	1,13	6	50°	NaNO ₂ NaNO ₃	4,5627 0,6238	0,2881 0,2153	0,900	0,622	74,9	6,8
21	2,569	2,291	200	0,96	6	50°	NaNO ₂ NaNO ₃	4,3277 0,5889	0,2412 0,2834	0,900	0,512	81,2	7,9
30	2,257	1,935	200	0,84	6	50°	NaNO ₂ NaNO ₃	3,7224 0,4468	0,1119 0,2349	0,911	0,370	78,5	7,1
29	2,309	2,302	200	0,86	6	96°	NaNO ₂ NaNO ₃	4,6462 0,3248	0,3095 0,1829	0,945	0,675	91,0	8,6
31	2,567	2,402	200	0,95	6	96°	NaNO ₂ NaNO ₃	5,0557 0,2119	0,1071 0,208	0,967	0,355	88,4	5,1

*) Bei diesem Versuch wurden hinter das Mischgefäß noch die beiden Spiralen geschaltet; sie befanden sich dabei in Wasser von 17°.

Diese Versuche zeigen nun zweifelsfrei, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Oxydation des Stickoxyds mit großem Luftüberschuß in gegebener Zeit um so weiter fortschreitet, je kälter das Gas ist.

Das Gleiche tritt ein, wie Versuchsreihe 4 lehrt, wenn an Stelle eines 1% NO ursprünglich enthaltenden Gases eine konzentriertere mit 2—5% NO beladene Gasmischung verwendet wird.

Übersicht 4.

Versuchsreihe 4.

Nummer	NO ange- wandt g	NO gefun- den g	Luft zuge- führt l	Vol. % NO in der Mi- schung	Ver- suchs- dauer Std.	Reak- tions- gefäß- temp.	Analysergebnisse in g			Nitrit- verhältnis in Vorlage:		% NO Aus- beute gefund. in Vorlage:	
								I	II	I	II	I	II
32	2,536	2,478	100	1,89	3	16°	NaNO ₂ NaNO ₃	4,2482 1,2075	0,2321 0,3029	0,811	0,486	89,5	8,2
33	2,509	2,256	100	1,87	3	55°	NaNO ₂ NaNO ₃	4,7167 0,2177	0,1430 0,1965	0,964	0,473	84,7	5,2
34	2,509	2,535	100	1,87	3	95°	NaNO ₂ NaNO ₃	5,1538 0,2922	0,0940 0,1268	0,954	0,477	93,7	3,5
35	2,928	2,650	50	4,36	1½	16°	NaNO ₂ NaNO ₃	3,7231 1,9360	0,4381 0,4569	0,703	0,541	78,5	12,0
36	3,246	2,992	50	4,82	1½	55°	NaNO ₂ NaNO ₃	4,9309 1,6356	0,3309 0,3718	0,788	0,523	83,7	8,7
37	3,038	2,688	50	4,52	1½	95°	NaNO ₂ NaNO ₃	5,2626 0,4721	0,3080 0,2960	0,932	0,588	80,7	7,8
45	3,444	3,155	50	5,14	2½	95°	NaNO ₂ NaNO ₃	5,0916 1,7871	0,4118 0,3727	0,779	0,576	82,6	9,0

Auch der Ersatz der Luft in den Gasmischungen durch reinen Sauerstoff ändert nichts am Gesamtgepräge der Erscheinung, wie die Versuchsreihe 5 beweist.

Daß das Nitritverhältnis hier erheblich kleiner ist als in Luft, ist selbstverständlich, da die höhere Sauerstoffkonzentration die Oxydation des Stickoxyds beschleunigen muß.

Es ergibt sich also, daß der vollständig verlaufende Vorgang der Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffdioxid einen negativen und offenbar nicht sehr hohen Temperaturkoeffizienten hat. Zu dem gleichen Ergebnis ist auch M. Bodenstein⁵⁾ gelangt, wie er zunächst nur in aller Kürze auf dem

⁵⁾ Diese Z. 22, 1153 (1909).

Übersicht 5.

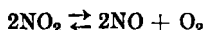
Versuchsreihe 5.

Nummer	NO ange- wandt g	NO ge- funden g	Sauer- stoff zuge- führt l	Vol. % NO in der Misch- ung	Ver- suchs- dauer Stunden	Tempe- ratur im Reak- tions- gefäß	Analysenergebnisse in g		Nitrit- verhältnis in Vorlage:		% NO Aus- beute gefund. in Vorlage:	
							I	II	I	II	I	II
42	2,693	2,242	50	4,0	1½	16°	NaNO ₂ 2,1897 NaNO ₃ 2,0696	0,6184 0,8314	0,566	0,478	62,4	20,9
44	2,941	2,602	48	4,5	1½	95°	NaNO ₂ 3,0625 NaNO ₃ 2,0696	0,6309 0,7616	0,646	0,505	70,0	18,5

vorjährigen Londoner Kongreß mitgeteilt hat, zu einer Zeit, in welcher die vorbeschriebenen Versuchsreihen schon abgeschlossen waren. Während diese die Erscheinung nur in ihren allgemeinen Umrissen zeigen, zielen die Bodenstein'schen Versuche auf eine eingehende quantitative Erforschung dieses merkwürdigen Verhaltens der Stickoxydoxydation hin und werden uns sicher noch wichtige Aufschlüsse bringen.

Immerhin erscheinen auch jetzt schon einige theoretische Bemerkungen zulässig. Man könnte zunächst geneigt sein, die bei höherer Temperatur beobachtete Verzögerung der Stickoxydoxydation darauf zurückzuführen, daß die verdünnten NO₂-Luftgemische in der Nähe von 100° schon merklich in das Dissoziationsgebiet des NO₂ getreten sind, und darum hier der Vorgang überhaupt kein vollständiger mehr werden kann.

Das Dissoziationsgleichgewicht



ist von M. Bodenstein und M. Katayama⁶⁾ sehr sorgfältig untersucht worden. Hiernach ist die auf Konzentrationen bezügliche Konstante

$$K = \frac{(c_{\text{NO}})^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{(c_{\text{NO}_2})^2}$$

des genannten Gleichgewichts nach der vereinfachten, aus dem Nernst'schen Wärmetheorem⁷⁾ abgeleiteten Formel durch den Ausdruck

$$\log K = -\frac{Q}{4,571 T} + 0,75 \log T + 4,086$$

gegeben. Die calorimetrische Untersuchung des Vorganges gab $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 + 27\,400 \text{ cal}$. Wurde dies in obigen Ausdruck für Q eingesetzt, so ergab sich ein ausgezeichnete Anschluß der Beobachtungen der genannten Forscher an die Formel. Aus ihr folgt für

$$100^\circ K_{100} = 0,881 \cdot 10^{-10}$$

$$200^\circ K_{200} = 0,262 \cdot 10^{-6}$$

$$300^\circ K_{300} = 0,493 \cdot 10^{-4}$$

Hieraus läßt sich dann für Gasgemische aus Luft und 1, 2 und 5% NO berechnen⁸⁾, daß folgende prozentische Anteile des NO im Gleichgewicht in NO₂ übergegangen sind:

⁶⁾ Z. f. Elektrochem. 15, 244 (1909).

⁷⁾ Nernst, Theoret. Chem. 6. Auflage. S. 709 u. ff.

⁸⁾ Vgl. F. Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen S. 179 u. ff.

Temp.	1proz.	2proz.	5proz. Gas
100°	99,94	99,94	99,93
200°	96,65	96,60	96,52
300°	65,70	65,53	64,50 ⁹⁾

Es kann also selbst für 1%iges Gas bei 100° die Dissoziation des Stickstoffdioxys noch nicht merklich störend in die Oxydation des Stickoxyds eingreifen.

Wir haben uns auch durch besondere Versuche überzeugt, daß ein Gasgemisch, welches nach Durchleiten durch das Oxydationsgefäß D (Fig. 1) vollständig oxydiert war, beim Einleiten in Natronlauge kein vergrößertes Nitritverhältnis ergab, wenn es zwischen dem Oxydationsgefäß und den Vorlagen die beiden auf 97° gehaltenen Spiralen zu durchströmen hatte.

Bei der Oxydation des Stickoxyds zu Dioxyd ist anscheinend der erste Fall eines negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit für einen vollständig verlaufenden chemischen Vorgang beobachtet. Wenn auch ein solcher Fall wohl nicht als von vornherein ausgeschlossen betrachtet werden darf, so liegt doch der Versuch nahe, ihn mit dem gewöhnlichen Verlauf vollständiger chemischer Vorgänge in Einklang zu setzen. Dafür könnte folgende Überlegung einen Weg bieten:

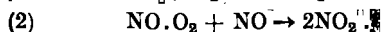
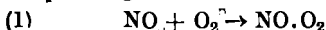
Raschig¹⁰⁾ hat bei Behandlung von Zinnchlorürlösungen mit Stickoxyd-Sauerstoffgemischen, denen keine Zeit zum vollständigen Übergange in das Dioxyd gelassen war, sehr starke Oxydation des Zinnchlorürs bemerkt, jedenfalls eine weit bedeutendere, als sie durch das vorhandene NO₂ veranlaßt sein konnte. Da Sauerstoff allein unter den Bedingungen der Versuche Zinnchlorür nur sehr wenig oxydiert, schloß Raschig aus diesem Befunde, daß aus dem Stickoxyd zunächst eine Reihe sauerstoffreicher instabiler Oxyde entstehen, welche leicht unter Sauerstoffabgabe in die gewöhnlichen Oxydationsprodukte des Stickoxydes übergehen und bei Raschig's Versuchen die Ursache der reichlichen Oxydation des Zinnchlorürs waren. Ohne der Frage näher zu treten, ob wirklich die Annahme mehrerer solcher Oxyde notwendig ist,

^{9) 10)} Es darf nicht überraschen, daß der Dissoziationsgrad für konzentriertere Gasgemische etwas höher wird; der Grund liegt darin, daß in ihnen der Partialdruck des Sauerstoffs kleiner ist als für die verdünnteren Gase; vgl. hierzu auch die Messungen von Bodenstein und Pohl an dem SO₂-Gleichgewicht in verdünnten Röstgasen (Z. Elektrochem. 11, 384, Tabelle 17).

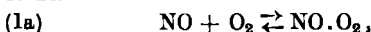
¹⁰⁾ Diese Z. 20, 704 u. ff. (1907).

muß man zugeben, daß die von Raschig entwickelte Vorstellung nur den Erfahrungen entspricht, welche man in vielen anderen Fällen bei den mit Hilfe gasförmigen Sauerstoffs bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Autoxydationsvorgängen gemacht hat. Es hat sich gezeigt, daß diese Vorgänge zunächst zu einer Vereinigung von 1 Mol. Sauerstoff mit 1 Mol. der zu oxydierenden Verbindung führen, zu einem Primäroxid, welches dann an ein weiteres Molekül der letzteren 1 Atom Sauerstoff abgibt und so 2 Mol. des stabilen Oxyds erzeugt.

Im Falle der Oxydation des Stickoxyds würde dieser Reaktionsverlauf durch folgende Gleichungen sich wiedergeben lassen:



Vorgang (2) sei ein vollständig verlaufender Vorgang, dessen Temperaturkoeffizient positiv und von der gewöhnlichen Größenordnung sei. Nimmt man dann an, daß Vorgang (1) zu einem Gleichgewichte führt:



und daß dieses mit steigender Temperatur linksseitig, also zu Ungunsten des Primäroxids verschoben wird, so wäre der beobachtete, niedrige negative Temperaturkoeffizient der Bildung des NO_2 erklärt, wenn mit steigender Temperatur für Vorgang (2) durch Verminderung der Konzentration des Primäroxids die Reaktionsgeschwindigkeit etwas stärker vermindert würde, als sie ohnedies durch die gleiche Steigerung der Temperatur erhöht würde. Es wird sich fragen, ob auch bei anderen Autoxydationsvorgängen negative Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100° hervortreten.

Die Geschwindigkeit, mit welcher Stickstoffdioxid aus Stickoxyd entsteht, wäre im Sinne dieser Überlegungen wesentlich von derjenigen des Vorganges (2) bestimmt, während die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts (1a) im Vergleich zu jener groß sein müßte. Die Geschwindigkeit von Vorgang (2) ist durch die Gleichung:

$$-\frac{dx}{dt} = k' c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2}$$

gegeben. Für (1a) gibt das Massenwirkungsgesetz:

Übersicht 6.

Versuch Nummer	31*)	33**)	29*)	37***)	21*)	28*)	22*)	24*)	35***)	25†)	27†)	26†)
Gefäß I { NaNO_2	5,0557	4,7167	4,6462	5,2626	4,3277	4,1920	3,5600	3,8134	3,7231	1,9963	1,7019	1,6356
Gefäß I { NaNO_3	0,2119	0,2177	0,3248	0,4721	0,5889	0,6587	0,8921	0,9937	1,9326	2,2777	1,9249	2,0985
Gefäß II { NaNO_2	0,1071	0,1430	0,3095	0,3080	0,2412	0,2453	0,2729	0,2606	0,4381	0,4982	0,5479	0,5549
Gefäß II { NaNO_3	0,2408	0,1965	0,1829	0,2969	0,2834	0,3516	0,3217	0,2716	0,4569	0,3821	0,4315	0,5176
Nitritverhältnis in I	0,967	0,964	0,945	0,932	0,900	0,887	0,829	0,802	0,703	0,530	0,521	0,487
Verhältnis der absorbierten NO-Menge in I zu II	17,3	16,3	10,5	10,3	10,3	9,0	8,1	7,6	6,5	4,7	3,6	3,4
Nitritverhältnis in II	0,36	0,47	0,67	0,55	0,51	0,46	0,51	0,43	0,54	0,62	0,61	0,56

*) Aus Versuchsreihe 3; etwa 200 Liter 1proz. Gas in 6 Stunden durch die Vorlagen geleitet.

***) Aus Versuchsreihe 4; etwa 102 Liter 1,9proz. Gas in 3 Stunden durch die Vorlagen geleitet.

****) Aus Versuchsreihe 4; etwa 52 Liter 4,5proz. Gas in 1½ Stunden durch die Vorlagen geleitet.

†) Etwa 200 Liter vollständig zu NO_2 oxydiertes, 0,9proz. Gas in 6 Stunden durch die Vorlagen geleitet.

$$c_{\text{NO}} \cdot \text{O}_2 = K' \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}$$

Setzt man $k' \cdot K' = k$, so folgt

$$-\frac{dx}{dt} = k (c_{\text{NO}})^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

Das aber ist die Gleichung, wie sie für den zeitlichen Verlauf einer unmittelbaren Oxydation des Stickoxyds nach $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ zu erwarten ist, und wie sie nach den Untersuchungen von Lunge und Berl¹¹⁾, sowie neuerdings von Bodenstein¹²⁾ der tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges auch sehr gut entspricht. Man sieht, diese Feststellungen lassen sich unter gewissen, freilich noch unbewiesenen Voraussetzungen auch mit der hier erörterten, auf Raschigs Annahme labiler Primäroxide des Stickoxyds sich stützenden Auffassung in Einklang bringen.

3. Vergleich der Löslichkeit von NO , NO_2 -Gemischen und von NO_2 in wässrigen Alkalilösungen.

Die von Le Blanc zuerst gemachte Annahme, daß N_2O_3 erheblich leichter von Alkalilauge aufgenommen wird als NO_2 , ist, wie in der Einleitung hervorgehoben, von großer Bedeutung für die Theorie des Verhaltens nitroser Gase gegenüber wässrigen Lösungen.

Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Annahme findet sich schon in den vorangehenden Versuchen, bei denen eine gegebene NO -Menge mehr oder weniger weit in NO_2 übergeführt und dann durch Alkalilauge geleitet wurde. Vergleicht man die hierbei in der ersten Vorlage aufgenommenen Anteile des insgesamt aufgewandten Stickoxyds mit dem in eben dieser Vorlage gefundenen Nitritverhältnis, so ergibt sich, daß, je größer dieses ist, je mehr NO sich also noch im Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ im Gase befindet, um so mehr von der ganzen Menge der nitrosen Gase in der ersten Vorlage aufgenommen ist. Die folgende Übersicht enthält einige, besonders aus den Versuchsreihen 3 u. 4 entnommenen Werte unter diesen Gesichtspunkten zusammengestellt.

¹¹⁾ Diese Z. 20, 1716 u. ff. (1907).

¹²⁾ Diese Z. 22, 1153 (1909).

Wenn unter gegebenen Umständen eine einem bestimmten Gewicht von NO entsprechende Menge nitroser Gase bei Durchtritt durch das gleiche Volumen einer gegebenen Alkalilauge in einem Falle reichlicher zurückgehalten wird als im anderen, so muß in jenem die Geschwindigkeit der Aufnahme der nitrosen Gase eine größere gewesen sein als in diesem. Man sieht, daß bei einem Nitritverhältnis von 0,96 ein erheblich größerer Anteil in der ersten Vorlage verbleibt als bei einem näher an 0,5 liegenden Nitritverhältnis. Da es sicherlich nur kleine Konzentrationen sind, in denen N_2O_3 in einem etwa gleichviel Moleküle NO und NO_2 enthaltenden Gase vorhanden ist, so muß der Unterschied der Geschwindigkeit, mit welcher N_2O_3 und NO_2 von Alkalilauge aufgenommen werden, ein sehr großer sein.

Die in dieser Richtung liegenden Unterschiede im Verhalten des Stickstoffdioxyds und eines Stickoxyd-Stickstoffdioxydgemisches werden durch die folgenden Versuchsreihen noch etwas näher erläutert.

In Versuchsreihe 6 (Übersicht 7) wurden nitrose Gase, in denen die Oxydation des Stickoxyds noch unvollkommen war, in wechselnde Mengen Natronlauge geleitet, so daß diese dadurch mehr oder weniger weitgehend abgesättigt wurde; in einem Falle (Vers. 41) wurde auch statt der sonst stets benutzten 15%igen Natronlauge 30%ige verwendet. Die Gasmischung wurde jedesmal aus 50 l Luft mit 4,4 bis 4,8 Volumprozent Stickoxyd hergestellt und in $1\frac{1}{2}$ Stunden durch die Apparate geleitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht 7 zusammengestellt.

Übersicht 7.

Versuchsreihe 6.

Versuch Nummer	NO angewandt g	Temperatur im Mischgefäß	%-Gehalt der benutzt. NaOH	Anzahl ccm im Gefäß I		Gefunden im Gefäß I g	NO gefunden im Gefäß I g	Nitritverhältnis Gefäß I	% der vorgelegten NaOH abgesättigt	% Ausbeute im Gefäß I
46	3,054	16°	H_2O	25	HNO_3	3,9684	1,8897	—	—	61,9
35	2,928	16°	15	25	NaNO_2 NaNO_3	3,7231 1,9360	2,2989	0,703	90	78,5
38	2,940	16°	15	50	NaNO_2 NaNO_3	3,7626 2,2253	2,4213	0,676	47	82,4
36	3,246	55°	15	25	NaNO_2 NaNO_3	4,9309 1,6356	2,7174	0,788	100	83,7
39	3,026	50°	15	50	NaNO_2 NaNO_3	4,6823 1,5249	2,5740	0,790	50	85,1
40	3,257	95°	15	25	NaNO_2 NaNO_3	6,0279 0,9276	2,9937	0,890	98	91,9
41	3,242	95°	30	25	NaNO_2 NaNO_3	6,0134 0,7070	2,8641	0,913	55	88,3

Diese Versuchsreihe zeigt, daß der in der ersten Vorlage aufgenommene Anteil der nitrosen Gase, die dort erhaltene „Ausbeute“, verhältnismäßig klein ist, wenn die Vorlage mit Wasser beschickt war, und daß sie ferner, sobald Natronlauge vorgelegt wurde, kaum dadurch beeinflusst ist, ob die benutzte Natronlauge am Schlusse des Versuches noch viel freies Alkali enthält oder schon weitgehend abgesättigt ist; demgemäß ist es für die Ausbeute auch unwesentlich, ob man von stärkerer oder schwächerer Alkalilauge in der Vorlage ausging. Diese Erscheinungen sind wieder ein Ausdruck der großen Geschwindigkeit, mit welcher N_2O_3 von Alkalilauge aufgenommen wird. Sie veranlaßt es auch, daß die beim Zurückgehen der Konzentration des noch nicht oxydierten NO eintretende Verminderung der N_2O_3 -Konzentration, das Sinken des Nitritverhältnisses, sich für die Ausbeute in der ersten Vorlage weit stärker bemerkbar macht als die hier herrschende Alkalikonzentration.

Nicht unerheblich anders liegt es bei der Einwirkung verd. Stickstoffdioxyds auf Alkalilauge wechselnder Konzentration. Um der weitgehenden Oxydation des Stickoxydes sicher zu sein, wurden für die folgenden Versuche die Gase durch das Misch-

gefäß C und die große Oxydationsflasche, wie sie in Fig. 1 angegeben sind, geleitet und alsdann in 3 Glockenwaschflaschen (als I, II und III bezeichnet) geführt, deren erste wechselnde Mengen bzw. Konzentrationen von Natronlauge aufnehmen sollte, während die zweite und dritte Vorlage stets mit je 25 ccm 30- und 15%iger Natronlauge beschickt waren. Übersicht 8 enthält die Ergebnisse einer Reihe so durchgeführter Versuche.

Von den untersuchten Natronhydratlösungen erscheint die $\frac{1}{1}$ -n. am günstigsten für die Aufnahme des NO_2 , während die 15%ige (3,75-normale) Natronlauge, wie auch Foerster und Koch schon fanden, NO_2 nicht reichlicher zurückhält als reines Wasser, und 30%ige (7,5-normale) Natronlauge dies sogar in beträchtlich geringerem Maße tut. Es ist freilich durch die von M. Koch ausgeführten Versuche festgestellt, daß Wasser bei immer fortschreitender Aufnahme von NO_2 , also bei immer zunehmender Konzentration der in ihm entstandenen Salpetersäure, schließlich nur noch langsam eine weitere Anreicherung an Salpetersäure erfährt; die letzte Spalte der Übersicht 7 zeigt aber, daß bei den Versuchen Nr. 61 und 65 das in Vorlage I angewandte Wasser sich nur auf 4 bzw. 20% HNO_3

Übersicht 8.

Versuchsreihe 7.

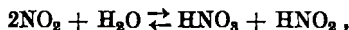
Nummer	NO ange- wandt	NO gefun- den	Luft zugeführt l	Vol. % in der Mischung	Versuchsdauer Std.	Analyseergebnisse in g			% NO Ausbeute gefunden in			Nitrit- verhältnis in			% der NaOH abgesättigt In 100 ccm g HNO ₃	
	g	g					I	II	III	I	II	III	I	II		III
In Vorlage I Wasser																
61	2,763	2,617	110	1,9	3 ¹ / ₆	NaNO ₃ NaNO ₂	3,5576 ¹⁾ 0,3507 ¹⁾	0,3355 1,2330	0,1109 0,0390	69,2	23,5	2,0		0,82	0,30	4
65	10,133	9,919	397	1,9	12 ³ / ₄	NaNO ₃ NaNO ₂	13,4895 ¹⁾ 0,3774 ¹⁾	0,4862 6,7385	0,2091 0,1742	65,8	30,6	1,5		0,94	0,50	20
In Vorlage I Normale Natronlauge.																
62	2,731	2,715	100	2,0	3 ¹ / ₂	NaNO ₃ NaNO ₂	3,4050 2,6807	0,2771 0,3788	0,1241 0,0297	87,7	9,6	2,1	0,49			80
64	3,891	3,891	150	1,9	4 ⁵ / ₈	NaNO ₃ NaNO ₂	5,4854 3,0739	0,4462 0,8666	0,1836 0,0669	83,3	13,7	2,5	0,41			100 0,5 ²⁾
In Vorlage I etwa 15 %ige Natronlauge.																
63	2,583	2,271	100	1,9	3 ¹ / ₄	NaNO ₃ NaNO ₂	2,6358 1,7250	0,4292 0,7945	0,2125 0,00465	65,1	19,2	3,6	0,48			15
66	9,585	9,412	400	1,8	12 ¹ / ₂	NaNO ₃ NaNO ₂	9,5474 7,3499	2,8373 2,8777	0,7590 0,7417	68,5	23,0	6,2	0,49	0,55		60
In Vorlage I etwa 30 %ige Natronlauge.																
68	2,298	2,158	100	1,8	3 ¹ / ₄	NaNO ₃ NaNO ₂	1,7663 1,5525	0,7769 0,8625	1,2476 1,4028	56,3	28,2	9,1	0,53			6
67	10,267	9,643	395	1,9	12 ¹ / ₄	NaNO ₃ NaNO ₂	8,4286 6,6947	3,5096 3,3872	0,2762 0,2588	57,3	26,8	10,2	0,54	0,55		27

¹⁾ Des besseren Vergleichs wegen wurden die hier entstandenen freien Säuren durch die ihnen äquivalenten Mengen ihrer Natriumsalze ausgedrückt.

²⁾ Die Alkalilauge war gesättigt, und eine kleine Menge freier Säure befand sich in Vorlage I.

anreicherte. Auch die letztere Konzentration liegt erheblich unterhalb solcher Werte, bei denen eine beträchtliche Verlangsamung der weiteren Anreicherung der Salpetersäurekonzentration einsetzt, so daß diese Versuche einwandfrei den Vergleich der Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf Wasser und Alkalilauge gestatten.

Die beobachteten Erscheinungen können darin ihre Deutung finden, daß NO₂ stets erst mit Wasser in Wechselwirkung treten muß:



und daß die Natronlauge nur die Aufgabe hat, die so entstehenden Säuren zu neutralisieren. Da sie dabei die salpetrige Säure beständig macht, erscheint die Gesamtmenge des von der Natronlauge aufgenommenen NO₂ größer als die vom gleichen Volumen reinen Wassers gelöste, sofern in der Natronlauge reichlich Wasser für die Wechselwirkung mit NO₂ zur Verfügung steht. Wenn aber durch Zunahme der Konzentration des Alkalis die Löslichkeit des NO₂ in der vorgelegten Flüssigkeit kleiner wird, indem die Menge des verfügbaren Wassers herabgeht, wird immer weniger NO₂ in der Zeiteinheit zurückgehalten werden, geht also die Geschwindigkeit, mit der es aufgenommen wird, zurück. Eine solche Abnahme der Aufnahmefähigkeit stärkerer Alkalilauge war aber für NO, NO₂-Gemische bei den Versuchen der Übersicht 7 nicht zu

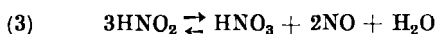
bemerken, hier nahmen, wie bemerkt, Alkalilösungen unter allen Umständen weit mehr nitroser Gase auf als Wasser. Die NO-NO₂-Gemische müssen also weit schneller als reines NO₂ mit Wasser bzw. wässrigen Alkalilösungen in Wechselwirkung treten. Aus hohen Verdünnungen mit Luft werden nitroser Gase also durch Alkalien vollständiger zurückgehalten, wenn sie unvollständig oxydiert sind, als wenn alles NO in ihnen in NO₂ übergegangen ist. Daß diese Löslichkeitsunterschiede auf dem verschiedenen Verhalten von N₂O₃ und NO₂ beruhen, wurde bisher nur mittelbar geschlossen unter der Annahme, daß in einem Gemisch von NO und NO₂ stets eine gewisse Menge von N₂O₃ mit jenen im Gleichgewicht stände. Es erschien wichtig, auch unmittelbar festzustellen, daß N₂O₃ weit rascher mit Alkalilauge reagiert als NO₂. Die Möglichkeit, das Oxyd N₂O₃ im flüssigen Zustande rein herstellen zu können, bot hierzu den Weg.

Es wurde daher in einer Kältemischung bei -15° befindliches flüssiges Stickstofftetroxyd so lange mit trockenem NO behandelt, bis die Farbe der Flüssigkeit rein blau war, und eine weitere Absorption von NO nicht mehr bemerkbar war. Wurde eine gemessene Menge, 0,5 ccm, dieser Flüssigkeit in 125 ccm einer -22° kalten Natronlauge eingetragen, so verschwand sie im Augenblick, während die Laugentemperatur auf -12° stieg. Wurde dagegen 0,5 ccm flüssiges Stickstofftetroxyd unter

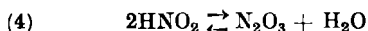
den gleichen Bedingungen in -22° kalte Natronlauge eingetragen, so hielt sich das flüssige Oxyd längere Zeit am Boden der Lösung. Dabei reagierte es langsam mit dem Wasser und färbte sich allmählich unter Aufnahme von Stickoxyd, welches beim Zerfall der an der Grenzfläche sicherlich im freien Zustande auftretenden salpetrigen Säure entstand, grün und schließlich bläulich. War dies eingetreten, so beschleunigte sich die Reaktion, und schließlich verschwand der Rest der flüssigen Stickstoffoxyde ganz plötzlich. Hier betrug die Temperatur am Ende des Versuches -13° . Damit darf wohl der Nachweis als erbracht gelten, daß N_2O_3 mit Alkalilauge in der Tat sehr viel rascher reagiert als NO_2 bzw. N_2O_4 . Kommt also ein Gasgemisch, in welchem das Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ herrscht, mit Alkalilauge in Berührung, so muß N_2O_3 von dieser sofort aufgenommen und im Gase aus seinen Zerfallsprodukten sofort nachgebildet werden, kurz das Gasgemisch sich so verhalten, als bestände es nur aus N_2O_3 , wie es Le Blanc dargelegt hat.

Daß bei den eben beschriebenen Versuchen nicht etwa an einen plötzlichen Zerfall des flüssigen N_2O_3 in Berührung mit Wasser zu denken ist, lehrt schon ein Versuch von Marchlewski¹³⁾, durch welchen er zeigte, daß flüssiges N_2O_3 in viel Eiswasser sich ohne Verlust als salpetrige Säure löst, ein Ergebnis, welches wir nur bestätigen konnten. Fügt man dem Wasser Neutralsalze, wie Natriumnitrit oder Natriumsulfat hinzu, so löst sich auch in einem kleineren Lösungsvolumen das blaue N_2O_3 rasch auf und erteilt der Lösung eine schön blaue Farbe, die nur ganz allmählich verblaßt, aber selbst bei $+15^{\circ}$ mehr als eine Viertelstunde sich hielt. Die gleiche Blaufärbung beobachtet man bekanntlich, wenn man eine gekühlte Nitritlösung mit Schwefelsäure zersetzt.

Das vielfach für überaus unbeständig erklärte N_2O_3 ist also in wässriger Lösung nahe bei Zimmertemperatur über eine gewisse Zeit haltbar und besteht hier offenbar im Gleichgewicht mit freier salpetriger Säure. Da es flüchtig ist, wobei im Dampf sich jedenfalls das Gleichgewicht $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$ einstellen wird, kommt für den Zerfall der salpetrigen Säure in von Gasen durchströmter wässriger Lösung neben dem für diesen Säurezerfall bisher ausschließlich betrachteten Vorgange:



auch das Gleichgewicht:



in Betracht. Ob es neben dem ersteren Vorgange eine merkliche Rolle bei der Zersetzung der salpetrigen Säure spielt, die bei der Einwirkung von NO_2 auf Wasser entsteht, konnte aus Untersuchungen über die Geschwindigkeit des ersteren Vorganges geschlossen werden. Diese sind von A. Jacob durchgeführt worden und haben ergeben, daß in verdünnten HNO_2 -Lösung bei niedriger Temperatur Vorgang (3) (ein Vorgang dritter Ordnung) sehr langsam verläuft, so daß dann ein durch die Lösung geleiteter Gasstrom durch Fortführung des N_2O_3 wesentlich den Zerfall der salpetrigen Säure nach Vorgang (4) veranlaßt. Über diese Versuche und

die Folgerungen, welche für die beim Einleiten nitroser Gase in Wasser sich abspielenden Reaktionen sich daraus ergeben, wird später berichtet werden.

4. Schluß.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenstellen:

1. Die Oxydation des Stickoxyds durch freien Sauerstoff zum Dioxyd verläuft zwischen 0 und 100° bei niedrigerer Temperatur schneller als bei höherer: die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges hat einen nicht sehr großen negativen Temperaturkoeffizienten.

2. Eine Erklärung dieses auch schon von M. Bodenstein festgestellten Befundes wird versucht, in Anlehnung an die von F. Raschig ausgesprochene Vermutung, daß das Stickoxyd mit Sauerstoff zunächst zu (einem oder mehreren) unbeständigen Primäroxiden zusammentritt.

3. Die Annahme von Le Blanc, daß in einem Gase, in welchem nur ein Teil des Stickoxyds zu Dioxyd oxydiert ist, das Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ besteht, und daß Alkalilauge aus diesem vornehmlich N_2O_3 auflöst, so daß es sich gegen diese verhält, als bestände es aus N_2O_3 , wird bestätigt durch den Nachweis, daß N_2O_3 weit schneller von Alkalilauge gelöst wird als NO_2 (bzw. N_2O_4).

4. NO - NO_2 -Gemische werden daher von Alkalilauge viel gründlicher zurückgehalten als reines NO_2 .
[A. 179.]

Die temporäre Härte des Wassers.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg. [Direktor: Professor Dr. Dunbar; Abteilungsleiter: Professor Dr. Kister].)

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 30.7. 1910.).

Die temporäre Härte des Wassers wird gewöhnlich durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure bestimmt. Die für 100 ccm Wasser verbrauchten Kubikzentimeter Säure, mit 2,8 multipliziert, geben direkt die Härte in deutschen Härtegraden an, vorausgesetzt, daß nicht durch die Anwesenheit von Eisenbicarbonat oder Alkalicarbonat eine Korrektur erforderlich wird. Auf die Fehler, die durch Eisenbicarbonat entstehen können, habe ich in einer früheren Veröffentlichung schon einmal hingewiesen¹⁾. Aus der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure findet man Calcium und Magnesiumbicarbonat zusammen, für die Bestimmung der einzelnen Komponenten der temporären Härte ist aber keine einwandfreie Methode vorhanden.

Der Anlaß zu meinen Untersuchungen war, die Beteiligung der Magnesia an der temporären Härte in natürlichen Wässern festzustellen. Da die Löslichkeitsverhältnisse von Calcium- und Magnesiumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser, sowie auch die Umsetzungen der Calcium- und Magnesiumverbindungen unter sich für meine Versuche in Betracht kamen, so stellte ich zunächst nach dieser Richtung hin Versuche an. Für die Löslich-

¹³⁾ Z. anorg. Chem. 5, 88.

¹⁾ Diese Z. 21, 640 (1908).