

6. Toluol.

0,1388 g. H_2O 0,1100 g, CO_2 0,4612 + 0,0027 g = 0,4639 g.
 Gef. Proz. H 8,87 C 91,15
 Ber. „ 8,76 91,24

Dauer des Versuches 102 Minuten.

7. Cinchonin, 0,1593 g.

Zeit	Heizspirale		Kontaktspirale		Zeit	Heizspirale		Kontaktspirale						
	A	V	A	V		A	V	A	V					
10h 18'	—	—	2,9	1,5	11h 6'	3,0	3,3	6,6	9,4					
21	—	—	5,0	4,0	9	3,2	3,6	6,7	9,6					
24	1,5	1,1	6,0	8,5	12	3,2	3,6	6,7	9,6					
27	2,0	1,5	6,8	8,8	15	3,4	4,0	6,7	9,6					
30	2,1	1,7	6,7	8,9	18	3,4	4,0	6,7	9,6					
33	2,2	1,8	6,7	9,0	21	3,4	4,0	6,7	9,5					
Beginn der Verkohlung														
36	2,3	2,0	6,7	9,0	24	3,7	4,5	6,7	9,7					
39	2,3	2,0	6,7	9,4	27	4,0	5,1	6,5	9,2					
42	2,3	2,1	6,7	9,3	30	5,5	8,4	6,3	8,8					
45	2,5	2,3	6,7	9,4	33	5,5	8,6	6,3	8,8					
48	2,8	2,8	6,7	9,4	36	6,0	10,3	6,3	8,8					
51	2,8	2,8	6,7	9,4	39	6,5	11,9	5,4	7,0					
54	2,8	2,8	6,7	9,4	42	6,5	12,0	5,4	7,0					
57	3,0	3,2	6,7	9,4	Nur noch Kohle vorhanden.									
57	3,0	3,2	6,7	9,4	45	6,5	12,2	4,8	5,8					
11h 0	3,0	3,2	6,7	9,5	48	6,5	12,2	4,8	5,8					
3	3,0	3,2	6,6	9,4	51	6,6	12,5	4,5	4,5					
					54	6,7	13,1	2,2	2,2					
					57	6,8	13,2	—	—					
					12h 2	—	—	—	—					

Im Nickelwiderstand stellte sich nach wenigen Minuten der Strom auf 6,1—6,5 A und 12,6—13,0 V ein und blieb während der ganzen Verbrennung eingeschaltet. — Gesamter Stromverbrauch 0,54 KW.-Std.

H_2O 0,1121 g, CO_2 0,4465 g + 0,0046 g = 0,4511 g.

Gef. Proz. H 7,87 C 77,23
 Ber. „ 7,48 [77,50]

Die Apparatur ist mit zwei technischen Rheostaten und einem Ampèremeter von der Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin, zu beziehen. Gebrauchsmusterschutz ist angemeldet. [A 249]

Greifswald, den 7. August 1913.

Chemisches Institut (Phys. Chem. Abt.).

Nach Fertigstellung der Arbeit bemerkten wir, daß uns eine Publikation von P. Breteau und H. Leroux (Compt. rend. 145, 524; 1907. — Chem. Zentralbl. 1907. II. 1653) entgangen war. B. und L. benutzen einen ganz ähnlich geformten Kontaktdraht wie wir, den sie aber auf ein dickes Rohr aus Porzellan, nicht auf Glas mit Einschmelzstellen montieren; sie leiten den Strom mit einem den Porzellankörper tragenden Metallrohr und einem dicken, den Stopfen durchbohrenden Platindraht zu. Die Substanz wird mit einem Brenner erhitzt, ebenso die (nur im Bedarfsfall benutzten und in einer gesonderten Luftkammer befindlichen) Schiffchen mit PbO_2 etc. Es wird also gemischte Heizung verwendet, aber für den Kontaktkörper eine der unsrigen sehr ähnliche Vorrichtung. Leroux hat mit seiner Apparatur viele leicht flüchtige Stoffe (hydrierte Naphthaline u. s. w.) gut verbrennen können.

Greifswald, 13. Dez.

Zur Frage der intermediären Bildung von Stickstofftrioxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd. Verhalten des Stickstofftrioxyds gegen Kaliumhydroxyd.

Von GABRIEL KLINGER.

(Eingeg. 18/11. 1913.)

Die Frage der intermediären Bildung von Stickstofftrioxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd wurde von Raschig und Lunge eingehend untersucht, wobei sie zu verschiedenen Endschlüssen gelangten. Raschig konstatierte nach vielen Versuchen¹⁾, daß das Stickoxyd beim

¹⁾ Angew. Chem. 18, 1281 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, II, 932.

Zusammentreffen mit Sauerstoff rasch in Stickstofftrioxyd übergeht, und letzteres sich langsam weiter zu Stickstoffperoxyd oxydiert. Die beiden Reaktionszeiten verhalten sich wie ca. 1 : 100. Die Ansicht von Raschig wurde auch durch die Versuche von Schmidt und Böcker²⁾, Berthelot³⁾ und auch von Le Blanc⁴⁾ gestützt.

Dagegen glaubt Lunge⁵⁾, daß die Oxydation von Stickoxyd direkt zu Stickstoffperoxyd und nicht über Stickstofftrioxyd als Zwischenstufe führt.

Raschig⁶⁾ und Lunge⁷⁾ die ihre Versuche später nochmals genau nachprüften, blieben bei ihren widersprechenden Ansichten, und zwar schrieb Lunge folgenden Endschluß: „Es ist nun von neuem in einwandfreier Form bestätigt worden, daß bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd durch freien Sauerstoff direkt in Peroxyd übergeführt wird ohne intermediäre Bildung von Stickstofftrioxyd. Raschigs dem entgegenstehende Behauptung ist endgültig widerlegt worden.“

Raschig⁸⁾ hingegen ist mit der Meinung von Lunge absolut nicht einverstanden.

Es läßt sich nun durch die folgenden Versuche auf einfacherem Wege beweisen, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd immer zunächst Stickstofftrioxyd entsteht, welch letzteres sich durch die weitere Einwirkung von Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd oxydiert, wie es Raschig angegeben hat. Die Stickstoffperoxydbildung verläuft also in zwei Phasen.

Bevor auf die Beschreibung dieser Versuche näher eingegangen werden kann, muß zunächst das Verhalten von Stickstofftrioxyd gegenüber Kaliumhydroxyd und konzentrierter Schwefelsäure klargelegt werden.

Stickstofftrioxyd ist das Anhydrid der salpetrigen Säure, die bekanntlich nicht existenzfähig ist, und unter Abspaltung von NO oder unter Aufnahme von Sauerstoff in Salpetersäure übergeht. Die Alkalosalze der salpetrigen Säure sind dagegen beständig. Dem entsprechend sollte man erwarten, daß sich Stickstofftrioxyd mit Kaliumhydroxyd glatt zu Kaliumnitrit verbinde. Mit dieser Reaktion haben sich ebenfalls Raschig und Lunge befaßt. Beide konstatieren übereinstimmend, daß eine Mischung von NO_2 und NO in konzentrierter Schwefelsäure quantitativ als N_2O_3 absorbiert wird. Als sie aber mit verdünnter Natronlauge das Gasgemisch absorbierten, so war die Gesamtabsorption nur ca. 86,5%. Aber auch das Verhältnis von O : N in der zur Absorption verwendeten Natronlauge war ein anderes, als bei der Schwefelsäure, in dem Sinne, daß der Gehalt an NO_2 wesentlich erhöht und der des NO beträchtlich erniedrigt ist. Raschig⁹⁾ erklärt dieses Verhalten folgendermaßen: Er nimmt an, daß N_2O_3 sich aus NO und NO_2 bildet, aber die Natronlauge soll die Eigenschaft haben, aus dem N_2O_3 Stickoxyd abzuspalten, welches teilweise unabsorbiert entweicht. Dagegen spaltet konzentrierte Schwefelsäure kein NO ab, weil sie eine viel größere Zähflüssigkeit besitzt.

Ganz anders erklärt Lunge¹⁰⁾ das Verhalten der verdünnten Natronlauge. Er nimmt an, daß das Gas nicht N_2O_3 , sondern ein Gemisch von NO und NO_2 ist, aber bei der Absorption durch gewisse Chemikalien sich entweder völlig oder fast genau wie ein chemisches Individuum verhält. Den Ausweg aus diesem Widerspruch glaubt Lunge durch folgende Annahme zu finden. Primär wird nur das NO_2 vom Absorptionsmittel gelöst, und sekundär dann die gebildete höhere Oxydationsstufe durch Stickoxyd reduziert. Nimmt man als Absorptionsmittel konzentrierte Schwefelsäure, so würde nach Lunge zuerst NO_2 absorbiert unter Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und sekundär dann die gebildete Salpetersäure von Stickoxyd zu salpetriger Säure

²⁾ Ber. 39 1368 1906.³⁾ Compt. rend. 129, 137 (1899).⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 12, 541 (1906).⁵⁾ Angew. Chem. 19, 807 (1906); Chem.-Zentralbl. 1906 II, 366.⁶⁾ Angew. Chem. 20, 696 (1907).⁷⁾ Angew. Chem. 20, 1716 (1907).⁸⁾ Angew. Chem. 20, 1810 (1907).⁹⁾ Angew. Chem. 18, 128 (1905).¹⁰⁾ Angew. Chem. 19, 807 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, II, 366.

reduziert. Die Geschwindigkeit der Reduktion soll sehr groß sein, so daß alles Stickoxyd zur Reaktion gelangt, bevor es den Absorptionsapparat verläßt. Bei Natronlauge wird nach Lunge ebenfalls zuerst NO_2 gelöst unter Bildung von NaNO_2 und NaNO_3 , das NaNO_3 soll aber im Entstehungszustande durch NO zu NaNO_2 reduziert werden, ebenso wie zuvor die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert wurde. Nun aber soll hier die Geschwindigkeit der Reduktion nicht so groß sein, wie bei der konzentrierten Schwefelsäure, und deshalb verläßt ein Teil des NO den Absorptionsapparat, bevor es zur Reduktion gelangt.

Es wurden die Versuche von Raschig und Lunge von mir wiederholt, dabei aber an Stelle verdünnter Natronlauge festes, aber etwas feuchtes Kaliumhydroxyd verwendet. Das Resultat war dasselbe wie bei Raschig und Lunge. Es ergab sich, daß neben N_2O_3 auch NO_2 unter NO -Abspaltung absorbiert wurde.

N_2O_3 wird also von konzentrierter Schwefelsäure glatt aufgenommen, dagegen von KOH nur unter teilweiser NO -Abspaltung.

Die oben bereits angeführten Theorien von Raschig und Lunge, mit welchen sie die NO -Abspaltung erklären wollen, kamen mir sehr unwahrscheinlich vor; deshalb suchte ich eine andere Erklärung, die auch gleichzeitig der experimentellen Unterstützung nicht entbehrt. Ich wurde dabei von dem Grundgedanken geleitet, das verschiedene Verhalten der beiden Reagenzien auf verschiedene Eigenschaften derselben zurückzuführen.

Da das N_2O_3 als Säureanhydrid sehr hygrokopisch ist und schon mit Spuren von Feuchtigkeit HNO_2 bildet, welches sofort weiter von überschüssigem N_2O_3 unter NO -Abspaltung zu HNO_3 oxydiert wird, so war es naheliegend, diese Feuchtigkeit als Ursache der NO -Abspaltung in Betracht zu ziehen.

Bei der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf N_2O_3 ist natürlich der Einfluß von Feuchtigkeit ausgeschaltet, da dieselbe trocknend wirkt, was die glatte Bindung von N_2O_3 zur Folge haben kann. Demgegenüber kann die Natronlauge bzw. feuchtes Stangenkali trockenem N_2O_3 gegenüber leicht Feuchtigkeit abgeben. Es war nun naheliegend, zu untersuchen, ob sich trockenes Stangenkali gegenüber N_2O_3 anders verhält wie feuchtes, denn bei trockenem Stangenkali ist genau wie bei konzentrierter Schwefelsäure Feuchtigkeit vollkommen ausgeschaltet. Zu diesem Zwecke wurde trockenes N_2O_3 mit trockenem KOH in Berührung gebracht und konstatiert, daß dasselbe quantitativ absorbiert wurde.

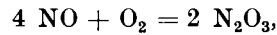
Damit ist bewiesen, daß trockenes N_2O_3 von trockenem KOH glatt, also ohne NO -Abspaltung aufgenommen wird, genau so wie es von konzentrierter Schwefelsäure absorbiert wird.

Das Säureanhydrid wird also von trockenem KOH glatt aufgenommen. Da dabei Wasser frei wird ($2 \text{KOH} + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), so müßten die Kalistangen nach ca. jedem dritten Versuch erneuert werden. Dies hängt natürlich von der angewendeten Menge Stickstofftrioxyd ab.

Nachdem das Verhalten des N_2O_3 gegenüber KOH durch diese Versuche aufgeklärt worden ist, kann man auf die Frage der intermediären Bildung von N_2O_3 zurückgreifen. Es wurde nun folgender Versuch angestellt: In einer Pipette befinden sich trockene Kalistangen und eine abgemessene Menge trockenen Sauerstoffs. In die Pipette wird nun weiter eine abgemessene Menge trockenes Stickoxyd zugeführt. Die Menge des Sauerstoffs ist ca. sechsmal so groß, als es nötig ist, um das Stickoxyd in Stickstoffperoxyd überzuführen. Also ist Sauerstoff in einem großen Überschuß

vorhanden. Wenn nach Lunge direkt NO_2 sich bildet nach der Formel $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$, und dies von KOH zu einem Gemisch von KNO_2 und KNO_3 gebunden wird, so muß, nachdem 2 Vol. NO und 1 Vol. O_2 verschwinden, die Kontraktion um die Hälfte des angewendeten Stickoxyds größer sein oder, mit anderen Worten, zwei Drittel der Kontraktion entsprechen dem angewendeten Stickoxyd.

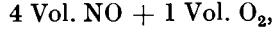
Wenn aber die Reaktion folgendermaßen verläuft:



und das gebildete N_2O_3 vom KOH zu Nitrit gebunden wird, so muß die Kontraktion, nachdem 4 Vol. NO und 1 Vol. O_2 verschwinden, um ein Viertel des angewendeten Stickoxyds größer sein, oder $\frac{4}{5}$ der Kontraktion entsprechen dem angewendeten Stickoxyd. Und dies war auch immer der Fall. Die verwendete Stickoxydmenge war immer ganz genau der $\frac{4}{5}$ der Kontraktion oder umgekehrt, die NO-Menge mit $\frac{5}{4}$ multipliziert, gab genau die Kontraktion.

Diese Reaktion wurde zu einer Stickoxyd- und zugleich zu einer Sauerstoffbestimmungsmethode ausgearbeitet¹¹⁾.

Nachdem also die Kontraktion folgendem Verhältnisse entspricht



so kann natürlich sich nur N_2O_3 gebildet haben, welches von dem KOH gebunden wird und dadurch der weiteren Oxydation entzogen wird. Damit ist die Bildung von N_2O_3 bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd bewiesen. Somit muß man auch die Peroxydbildung aus Sauerstoff und Stickoxyd in zwei Phasen verlaufend denken, nämlich zuerst bildet sich intermediär Stickstofftrioxyd, und erst aus diesem entsteht durch weitere Einwirkung von Sauerstoff das Peroxyd.

NO_2 wird von KOH sofort glatt zu KNO_2 und KNO_3 gebunden, NO geht momentan keine Verbindung mit KOH ein. Nachdem aber eine monomolekulare Mischung von NO_2 und NO von trockenem KOH sofort glatt zu KNO_2 gebunden wird, so kann das NO nicht als solches anwesend sein, denn sonst müßte es bei der Absorption zurückbleiben, sondern nur an NO_2 gebunden (als N_2O_3) sein. Demnach muß man eine Mischung von NO_2 und NO als N_2O_3 betrachten:

1. NO (97,45% enthaltend oder 15,14 ccm)	15,54 ccm
	43,25 , ,
Nach der Absorption mit Kali	58,79 , ,
	39,85 , ,
	Kontraktion 18,94 ccm

Und 15,14 ccm NO soll nach der Reaktion $4 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{N}_2\text{O}_3$, eine Kontraktion von 18,92 ccm (nämlich $\frac{15,14 \cdot 5}{4}$) geben.

2. NO (enthaltend 14,55 ccm)	14,92 ccm
O_2	40,65 , ,
	55,57 ccm
Nach der Absorption mit Kali	37,42 , ,
	Kontraktion 18,15 ccm

14,55 ccm NO sollte 18,20 ccm Kontraktion verursachen ($\frac{14,55 \cdot 5}{4}$) [A. 245.]

Zürich. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹¹⁾ Ber. 46, 1744 (1913).