

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 145—148

Aufsatzteil

30. Juli 1918

Die Geschwindigkeit der Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff.

Von MAX BODENSTEIN.

Nach einem vor der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft 1918 gehaltenen Vortrag.

Vor einer ganzen Reihe von Jahren fand in dieser Zeitschrift eine zum Teil sehr temperamentvoll geführte Auseinandersetzung statt zwischen Lunge und Raschig über die Theorie des Bleikammerprozesses¹⁾. In den letzten hierzu gehörigen Veröffentlichungen teilten zunächst Raschig²⁾, dann Lunge und Berl³⁾ Versuche mit, die eine messende Verfolgung der Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff zum Gegenstand hatten. Um diese Messungen an der bekanntlich sehr geschwinden Reaktion ausführen zu können, war von beiden Seiten so verfahren worden, daß ein Strom von Sauerstoff oder Luft mit einem solchen von Stickoxyd in einem capillaren T-Rohr sich mischte, und daß die Mischung nach kurzem gemeinsamen Strömen durch Aufnahme in eine Absorptionsflüssigkeit analysiert wurde. Durch Änderung der Zeit des gemeinsamen Strömens ließ sich die Vereinigung mehr oder weniger weit führen, und aus der Beziehung zwischen Umsatz und Zeit konnten Schlüsse auf den Reaktionsverlauf gezogen werden.

Von Einzelheiten in der Art der Ausführung abgesehen, war die Versuchsanordnung auf beiden Seiten durchaus die gleiche. Ganz verschieden aber waren die Ergebnisse und die Auffassung der gemachten Beobachtungen. Lunge und Berl fanden einen durchaus „normalen“ Reaktionsverlauf: Die Umsetzung $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ verlief bei ihnen als trimolekulare Reaktion nach einer Gleichung der dritten Ordnung, die Geschwindigkeit, die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge, war proportional der Konzentration des Sauerstoffs und dem Quadrat von der des Stickoxyds: $\frac{dx}{dt} = k \cdot C^2_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2}$. Anders bei Raschig: Hier zeigte die Kurve Umsatz : Zeit einen scharfen Knick bei 50% Umsetzung, bis hierher, bis zur Bildung von N_2O_3 , vollzog sich die Vereinigung außerordentlich schnell, die weitere Oxydation des N_2O_3 zu NO_2 fand dagegen sehr viel langsamer statt.

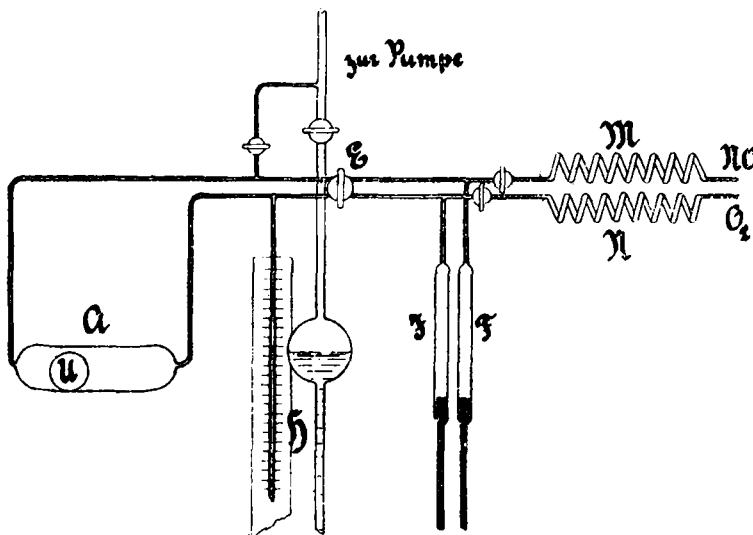
Ich habe bald nach dem Erscheinen jener Arbeiten durch neue Versuche die strittige Frage zu entscheiden gesucht und über die Ergebnisse meiner Beobachtungen dem Kongreß für angewandte Chemie in London 1909 einen vorläufigen Bericht erstattet⁴⁾. Nach mancherlei Unterbrechungen und Störungen sind diese Versuche kürzlich erst abgeschlossen worden, so daß ich heute endgültige Ergebnisse vorlegen kann. Die von uns benutzte Versuchsanordnung war nicht die der geschilderten Messungen. Diese hat das Bedenkliche, daß das Ende der Reaktionszeit sehr mangelhaft definiert ist: Wenn die Gasblasen das enge Glasrohr verlassen, so finden sie beim Aufsteigen durch die Waschflüssigkeit (Natronlauge oder konzentrierte Schwefelsäure) und beim Stehen über derselben noch weitere Gelegenheit zur Umsetzung; denn nicht Stickoxyd und Sauerstoff werden ihnen entzogen, sondern die Produkte der Umsetzung, die höheren Stickoxyde. Wie lang die hierfür zur Verfügung stehende Zeit ist, das ist ganz unbestimmt, und so sind die für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzten Zeiten ganz undefiniert.

Wir haben daher unter Verzicht auf so kurze Zeitabschnitte die Geschwindigkeit der Umsetzung dadurch gemäßigt, daß wir sie bei sehr kleinen Drucken sich vollziehen ließen: bei ihrer Abhängigkeit von der dritten Potenz des letzteren gelang es, sie so zu verlangsamen, daß bei etwa $\frac{1}{30}$ Atmosphäre zu 90% Umsetzung Zeiten von etwa einer Stunde nötig waren. Als Maß für die umgesetzten Mengen wurde dabei der Druck benutzt, der dafür sehr bequem ist, da drei Moleküle zu zwei zusammentreten. Allerdings

bleibt die Kontraktion hierbei nicht stehen: 2NO_2 treten teilweise weiter zu N_2O_4 zusammen. Aber die Geschwindigkeit der Einstellung dieses Gleichgewichts ist außerordentlich groß, sie vollzieht sich sehr weitgehend in Zeiträumen von der Größenordnung $\frac{1}{2000}$ Sekunde, wie aus Messungen der Schallgeschwindigkeit im NO_2 von Keutel⁵⁾ hervorgeht. Die Gleichgewichtskonstanten andererseits sind bekannt⁶⁾, und so konnten für diese im allgemeinen nicht große „Überabnahme“ des Druckes Korrekturen berechnet werden.

Die Ausführung der Messungen geschah in folgender Weise: Ein Reaktionsgefäß, ein wagerecht gelagertes Glasrohr von 5 cm Durchmesser und 20 cm Länge A der beistehenden Skizze, besaß an beiden Enden capillare Zuleitungen. Beide führten, nicht wie in der Zeichnung übereinander, sondern in gleicher Höhe hintereinander liegend, zu einem Doppelhahn E, der sie beide gleichzeitig zu öffnen und zu schließen erlaubte. Von der einen zweigte eine Leitung zur Quecksilberpumpe ab, von der anderen eine solche zu einem mit Bromnaphthalin beschickten Manometer H. Durch den Doppelhahn setzte sich die erstere fort zu einem 2,6 cm großen Vorratsgefäß für Stickoxyd F, die letztere zu einem ebensolchen für Sauerstoff J, in denen die Gasmengen mit sehr großer Genauigkeit durch Messung des Druckes bei konstantem und bekanntem Volumen und Temperatur gemessen werden konnten.

Die Arbeitsweise war nun die, daß zunächst das Reaktionsgefäß leer gepumpt wurde, während die in den Vorratsgefäßen befind-



Maßstab: Die Teilstriche der Skala sind Zentimeter.

lichen Gasmengen gemessen wurden. Dann wurden durch kurzes Öffnen des Doppelhahnes geeignete Mengen beider Gase überführt, durch Rollenlassen der im Reaktionsgefäß befindlichen großen Kugel von glasiertem Porzellan U gemischt — der ganze Apparat war dazu in bescheidenem Maße beweglich, wobei die Glasfedern M und N die Verbindung mit den Entwicklungsapparaten für Sauerstoff (elektrolytisch aus Kalilauge) und für Stickoxyd (aus nitrosen Schwefelsäure und Quecksilber) aufrecht erhielten — und nun von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Minute, später in größeren Intervallen, der Druck am Manometer abgelesen. Seine Änderungen liefern, wie erwähnt, das Maß für den Umsatz; sein Wert zur Zeit t , den für die Anfangskonzentration der Gase. Der aber konnte nicht beobachtet werden, da das Einströmen und Mischen der Gase nicht unter 20 bis 40 Sekunden beanspruchte. Er wurde daher ermittelt aus den überführten

¹⁾ Angew. Chem. 17, 1398, 1777 [1904]; 18, 67, 1281 [1905]; 19, 807, 857, 881 [1906]; 20, 694, 1713 [1907].

²⁾ Angew. Chem. I. c. 16, 1281.

³⁾ Angew. Chem. I. c. 19, 861, 1717.

⁴⁾ Angew. Chem. 22, 1153 [1909].

⁵⁾ F. Keutel, Über die spezifische Wärme von Gasen. Dissertation Berlin 1910.

⁶⁾ Messungen von Natanson, Berechnung von Schreiber, Z. physik. Chem. 24, 651 [1897].



Gasmengen, die als Differenz der vor dem Versuch in den Vorratsgefäßen befindlichen und der nach seiner Beendigung darin verbliebenen Mengen bestimmt wurden. Sie ergaben in dem natürlich hierfür vorher festgestellten bekannten Volumen des Reaktionsgefäßes bei seiner bekannten Temperatur und bei bekannter Dichte des Bromnaphthalins einen bestimmten Druck, dessen genaue Übereinstimmung mit dem wirklichen durch vorausgegangene Versuche nachgewiesen war, bei denen nicht Stickoxyd und Sauerstoff, sondern trockene Luft überführt worden war.

Natürlich mußten all diese Messungen, um bei den kleinen Drucken brauchbare Ergebnisse zu erzielen, mit äußerster Genauigkeit aus geführt werden, und ebenso mußten die Gase so rein sein wie irgend möglich. Das bedingte eine ganze Reihe von Besonderheiten an der Apparatur, deren Beschreibung aber hier wohl zu weit führen würde, und wegen derer ich daher auf einen ausführlichen Bericht in der Zeitschrift für Elektrochemie verweisen möchte. Ebendort werden sich auch die Daten aller Versuche finden, von denen ich hier nur eine kurze Übersicht geben will.

Zur Veranschaulichung sei ein Versuch ausführlich wiedergegeben.

Überführter Sauerstoff: 643,87 mm Hg aus 6,439 ccm bei 22,11°.
Überführtes Stickoxyd: 727,90 „ „ „ 6,290 „ „ 22,11°.

Volumen des Reaktionsgefäßes, einschließlich der Leitungen und des sauerstoffgefüllten Teiles der Manometercapillare 372,40 ccm, Temperatur desselben 30,08°. Dichte des Bromnaphthalins (15°) 1,4874.

Das ergibt für den Anfangsdruck des Sauerstoffs (in mm Bromnaphthalin von 15°) $a = 124,8$, für den des Stickoxyds 137,9 oder auf die einem O_2 äquivalente Menge 2 NO bezogen: $b = 68,9$.

Die folgende Tabelle gibt nun den Verlauf des Versuchs wieder; sie gibt unter t die Zeit, unter $p - p_0$ die Änderung des Druckes, wie sie beobachtet wurde, unter $korr$ dieselbe Größe nach Anbringung der Korrektur wegen der weiteren Polymerisation zu N_2O_4 . Dies „ $korr$ “ ist dann natürlich nichts anderes als x , die in 2 NO_2 verwandelte Menge von 2 NO und von O_2 . Weiter stehen unter $a - x$ und $b - x$ dann die Werte der Drucke von O_2 und von 2 NO, wie sie zunächst zur Zeit 0, danach in der Mitte zwischen je zwei Beobachtungen vorhanden waren, und endlich unter k die Geschwindigkeitskonstante, die für jedes solches Intervall berechnet ist, nicht nach einer integrierten Formel, sondern ganz einfach mit den beobachteten Unterschieden von Zeit t und Umsatz x und eben diesen Mittelwerten von $a - x$ und $b - x$ nach

$$k = \frac{\Delta x / \Delta t}{(a-x)_{\text{Mittel}} \cdot (b-x)_{\text{Mittel}}}$$

Tabelle 1.

t	$p - p_0$	$korr$	$a - x$	$b - x$	$k \cdot 10^4$
0' 00"	—	—	124,8	68,9	—
0' 50"	13,3	13,0	118,3	63,4	(3,28)
1' 20"	22,6	21,4	107,6	51,7	5,84
1' 50"	29,4	27,4	100,4	44,5	6,04
2' 20"	33,9	31,5	95,4	39,5	5,44
2' 50"	38,1	35,2	91,5	35,6	6,38
3' 20"	40,8	37,5	88,5	32,6	4,89
3' 50"	43,7	40,0	86,1	30,2	6,37
4' 20"	45,7	41,6	84,0	28,1	4,82
5' 20"	49,2	44,6	81,7	25,8	5,52
6' 20"	52,0	47,0	79,0	23,1	5,56
7' 20"	54,2	48,7	77,0	21,1	4,96
9' 20"	57,6	51,7	74,6	18,7	5,75
11' 50"	60,8	54,3	71,8	15,9	5,73
14' 20"	62,9	56,1	69,8	13,7	5,82
19' 20"	66,0	58,7	67,4	11,5	5,83
24' 20"	67,9	60,4	65,2	9,3	6,31
34' 20"	70,3	62,1	63,5	7,6	4,64
47' 20"	72,2	63,7	61,9	6,0	5,49
67' 20"	73,9	65,0	60,4	4,5	5,31
97' 20"	75,2	66,1	59,2	3,3	5,36
Mittel					5,56

Von den Konstanten fällt die erste heraus: Einstromen und Mischen der Gase braucht eine gewisse Zeit. Danach aber sind die Werte konstant, freilich in ziemlich weiten Grenzen hin und her schwankend — weil bei den kleinen Änderungen des Druckes, die überhaupt zur Beobachtung gelangen, jede Unsicherheit einer Mes-

sung stark ins Gewicht fällt — aber ohne irgend welchen „Gang“ bis zum Ende des Versuches, wo das Verhältnis von O_2 : 2 NO, anfangs 2 : 1, sich allmählich bis etwa 18 : 1 verschoben hat.

Das gleiche Resultat weisen weitere 8 Versuche auf, die bei 30° angestellt wurden; wir können mit aller Sicherheit schließen, daß die Reaktion nach der benutzten Gleichung der dritten Ordnung verläuft, ja sie ist meines Wissens der bestuntersuchte Schulfall dieses Schemas.

Bei einigen dieser Versuche wurden Zusätze gegeben, um sie auf etwaige katalytische Wirkung zu prüfen: NO_2 , indem die Gase des vorhergehenden Versuches nicht vorher ausgepumpt wurden, Wasserdampf, indem von ihm ein wenig aus einem an die Luftpumpenleitung seitlich angeschmolzenen Kölbchen vorher eingelassen wurde. Beide Zusätze waren ganz wirkungslos. Eine Zusammenstellung aller Versuche bei 30° gibt

Tabelle 2.

Nr.	a	b	$k \cdot 10^4$
1	127,9	39,6	5,38
2	105,0	60,8	5,82
3	66,3	68,8	5,80
4	38,0	66,2	5,96
5	124,8	68,9	5,56
6	57,1	68,3	5,82
7	75,9	77,8	6,01 ⁷⁾
8	83,2	68,2	5,70 ⁸⁾
9	112,5	62,5	5,46 ⁹⁾

Die Messungen wurden nun auf andere Temperaturen ausgedehnt mit dem Ergebnis, daß auch hier der gleiche Verlauf beobachtet wurde. Bei einem der Versuche bei 60° (Nr. 14 der Tabelle 3) wurde Schwefeldioxyd zugefügt, in derselben Weise wie bei 8 und 9 das Wasser, aber in viel größerer Menge, 134,6 mm, und bei Versuch 16 bei 90° wurde wie bei 7 66,8 mm 2 NO beigegeben, auch dies beides ohne Änderung der Geschwindigkeit. Das ist insbesondere für Schwefeldioxyd interessant, denn der Versuch liefert den anschaulichsten Beweis nicht nur dafür, daß die Oxydation des NO nicht von SO_2 katalysiert wird, sondern daß auch die des SO_2 umgekehrt nicht durch Stickoxyde beschleunigt wird, daß daher die Wirkung dieser letzteren in der Bleikammer nicht im Gasraum statthat, sondern erst durch die Kondensation mit Wasser zusammen zur Wirkung gelangt.

Eine Zusammenstellung der Beobachtungen liefert nun die folgende Tabelle 3.

Tabelle 3.

Nr.	Temp.	a	b	$\frac{k_2 + 10^4}{k_1}$
10	60°	118,3	69,4	3,70
11	60°	52,7	61,0	3,81
12	60°	89,2	73,3	3,56
13	60°	129,0	75,1	3,60
14	60°	130,0	73,0	3,93 ¹⁰⁾
15	90°	110,1	70,6	2,35
16	90°	142,5	74,2	2,68 ¹¹⁾
17	90°	89,3	82,7	2,45
18	90°	29,6	81,7	2,66
19	90°	144,6	79,3	2,57
20	90°	78,7	83,0	2,50
21	0°	74,5	61,2	9,03
22	0°	46,3	62,5	9,12
23	0°	115,2	61,5	8,60
24	0°	58,8	59,3	8,83

Die Zahlen bringen den Beleg für das oben Gesagte — aber dazu den für eine höchst ungewöhnliche Eigenschaft der Reaktion. Während sonst ganz allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, und zwar für 10° in der Gegend der Zimmertemperatur auf etwa das Doppelte oder Dreifache, so sinkt sie hier unter den gleichen Bedingungen. Zahlenmäßig aller-

⁷⁾ Mit 54,1 mm 2 NO_2 .

⁸⁾ Mit 20,4 mm H_2O .

⁹⁾ Mit 9,5 mm H_2O .

¹⁰⁾ Mit 134,6 mm SO_2 .

¹¹⁾ Mit 66,8 mm 2 NO_2 .

dings kann man das an den Werten von $k \cdot 10^5$ der Tabelle nicht bestimmen. Denn diese k sind berechnet mit mm Bromnaphthalin als Konzentrationseinheit, und 1 mm Druck ist bei höherer Temperatur weniger wert als bei niedriger. Zu einem rechnerischen Vergleich müssen daher die Zahlen auf eine konstante Konzentrationseinheit bezogen werden; wählen wir hierfür Mole im Liter, so erhalten wir die k_c der folgenden

Tabelle 4.

T	k_p	k_c	$\frac{k_t + 10^5}{k_c}$
273	$8,90 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^6$	0,933
303	$5,72 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^6$	0,920
333	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^6$	0,933
363	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^6$	

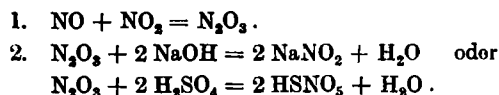
Also auch hier noch unverkennbarer Fall mit steigender Temperatur. Das Verhältnis von $k_t + 10^5$ zu k_c , das, wie erwähnt, zwischen 2 und 3 zu schwanken pflegt, ist hier 0,93. Auf die theoretische Bedeutung dieser Tatsache will ich hier nicht eingehen; praktisch hat sie zur Folge, daß man eine weitgehende Oxydation nitroser Gase, die in den aus der Bleikammer austretenden Gasen, in denen der elektrischen Stickstoffverbrennung und am Ende des Prozesses auch bei der katalytischen Ammoniakverbrennung in ähnlich kleinen Konzentrationen erscheinen, wie wir sie hier untersucht haben, nicht dadurch fördern kann, daß man sie ein wenig erwärmt oder warm hält, sondern daß man dadurch im Gegensatz zu allem Gewohnten ihre Oxydation verzögert¹³⁾.

Soweit die Ergebnisse unserer Messungen. Vergleichen wir sie nun mit den Arbeiten von Lunge und Berl und von Raschig, von denen wir ausgegangen waren, so bilden sie die denkbar bündigste Bestätigung der Resultate der Züricher Forscher: Die Reaktion zeigt in der Tat den normalen Verlauf einer trimolekularen Reaktion. Ja die Übereinstimmung geht weiter. Wir können die Messungen der Genannten mit denselben Einheiten der Konzentration (Mole im Liter) und der Zeit (Minuten) berechnen wie unsere und finden dann ganz vortreffliche Übereinstimmung. Die Messungsreihe von Lunge und Berl, die „mit achtfachem Sauerstoffüberschuß“ angestellt wurde¹⁴⁾ — und die sie selbst merkwürdigerweise gar nicht berechnet haben —, gibt die Konstanten 2,08, 1,60, 1,65, 1,82, 1,61, 1,73, 1,60, 1,39 und die auch von ihnen berechnete „mit doppeltem Sauerstoffüberschuß mit Luft“ die Werte 1,81, 2,22, 1,71, 1,75, 1,58, 1,38, alles $\times 10^6$. Der Mittelwert der ersten Reihe ist $1,71 \times 10^6$, der der zweiten $1,74 \times 10^6$, unsere Messungen geben für 20° — was ich als Zimmertemperatur bei jenen Versuchen annehme — $1,82 \times 10^6$.

Diese Übereinstimmung ist einfach überraschend gut, wenn man die völlige Verschiedenheit der Untersuchungsmethoden bedenkt. Ja sie erscheint auf den ersten Blick ganz unmöglich mit Rücksicht auf den in der Einleitung betonten Mangel der Methode der strömenden Gase, daß nämlich das Ende der Reaktionszeit bei ihr so ganz und gar undefiniert ist: die Gase müssen, wenn sie das Umsetzungsrohrchen verlassen haben, weiter reagieren, solange sie durch die Waschflüssigkeit perlen, und solange sie über der Waschflüssigkeit stehen. So muß sich den aus Strömungsgeschwindigkeit und Volumen des Reaktionsrohrchens berechneten Zeiten auch die Zeit dieses Aufenthaltes addieren — und die ist beim Hagershof'schen Intensivwäscher, den Lunge und Berl verwendeten, sicher recht erheblich —, und trotzdem geben die Messungen der Herren Zahlen, die unter sich höchst befriedigend und mit den unseren vorzüglich übereinstimmen.

Der Grund hierfür ist das eigenartige Verhalten eines Gemenges von NO + NO₂, das insbesondere für die hier in Betracht kommenden Vorgänge durch Untersuchungen von Le Blanc¹⁵⁾ und Foerster¹⁶⁾ bis ins einzelne klargestellt ist. Das reagiert ja, wenn NO = NO₂, chemisch immer wie N₂O₄, obschon nach Dampfdichtemessungen irgend erhebliche Mengen von N₂O₄ in ihm nicht vorhanden sind. Das ist leicht verständlich durch die Annahme, daß NO und NO₂ in dauerndem, stets äußerst schnell sich einstellendem Gleichgewicht mit N₂O₄ stehen: $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. Das

N₂O₄ wieder hat die Eigenschaft, daß es sich ganz außerordentlich schnell zu lösen vermag, in Natronlauge, wofür Foerster a. a. O. sehr anschauliche Belege erbracht hat, und ebenso in konzentrierter Schwefelsäure, in beiden unvergleichlich viel schneller als NO₂. Verläßt daher unsere Gasmischung, wenn sie an NO₂ mindestens soviel enthält als von NO, d. h. die zu mindestens 50% umgesetzt ist, das Reaktionsrohrchen, so finden mit größter Geschwindigkeit die Vorgänge statt:



Das NO verfällt diesen Vorgängen praktisch vollständig, es findet praktisch keine Zeit mehr, mit dem noch reichlich vorhandenen Sauerstoff zu reagieren — die Umsetzung findet aller unbeflößten Erwartung entgegen beim Eintritt ins Absorptionsmittel plötzlich ihr Ende, eben wegen dieser Besonderheit des Lösevorganges¹⁷⁾.

Dieser Umstand also macht erst die gute Übereinstimmung der Messungen verständlich, und nur ihm ist es zu danken, daß die an sich grundsätzlich verkehrte Untersuchungsmethode brauchbare Zahlen gegeben hat. Aber das gilt nur bei mehr als 50% Umsetzung: ist diese geringer, so fehlt es an NO₂, um alles NO auf diesem Wege vor der weiteren Oxydation zu bewahren, bei weniger als 50% Umsetzung kann man so überhaupt keine brauchbaren Zahlen erhalten.

Dazu kommt aber für die geringeren Umsätze noch eine weitere Störung, die dem gleichen Verhalten der NO—NO₂-Gemenge zu verdanken ist. Die Analyse läßt sich gar nicht anders führen, als daß in der Lösung, sei es in Natronlauge, sei es in Schwefelsäure, der Oxydationsgrad des Stickstoffs bestimmt wird, und so haben natürlich alle drei Forscher gearbeitet. Während aber Lunge und Berl sich systematisch beschränken auf solche Versuche, bei denen die Stickoxyde ganz absorbiert werden (und das sind eben die mit über 50% Umsetzung), läßt Raschig auch so große Strömungsgeschwindigkeiten zu, bei denen das nicht der Fall ist, und da er auch hier, und auch bei den größten Strömungsgeschwindigkeiten, niemals geringere Oxydationsgrade findet als dem N₂O₄ entsprechen, so kommt er eben zu dem Schluß, daß die Oxydation zu N₂O₄ ganz außerordentlich schnell sich vollziehe.

Aber der Schluß ist unberechtigt, und für die Gemische von unter 50% Umsatz ist die Methode grundsätzlich unbrauchbar. Ein Gas, dessen NO zu 10, 20, ... 50% zu NO₂ umgesetzt ist, reagiert mit der Waschflüssigkeit, als enthielte es 20, 40, ... 100% N₂O₄. Das wird schnell gelöst, 80, 60, ... 0% NO entweichen unabsorbiert — oder sie nehmen innerhalb oder über der Waschflüssigkeit weiteren Sauerstoff auf und lösen sich, auch dann natürlich als N₂O₄. Alles also, was sich bis dahin gelöst hat, hat das als N₂O₄ getan — NO für sich ist eben nicht löslicher als Sauerstoff etwa oder Stickstoff. Beim geringsten Umsatz wird daher in der Lösung nur N₂O₄ gefunden. Die Analyse läßt auf äußerster geschwinde Oxydation zu N₂O₄ schließen, aber die hat nicht im Gasraum stattgefunden, sondern wird nur durch den Lösevorgang vorgetäuscht.

So ist es verständlich, wenn Raschig nach der benutzten Methode bei den kurzen Reaktionszeiten sehr weitgehenden Umsatz findet, und auch im Einzelnen entsprechen seine Beobachtungen der geschilderten Auffassung aufs vollständigste. So kehren z. B. die „50% Umsatz“ bei zunehmenden Reaktionszeiten, insbesondere bei geringen Sauerstoffüberschüssen, über eine lange Reihe von Beobachtungen wieder (bei einer Reihe mit äquivalentem Sauerstoff, in Verdünnung mit viel Stickstoff¹⁷⁾ sogar elfmal, von $t = 0,2''$ bis $t = 2,5''$). Das ist nach dem Gesagten ganz verständlich, die wirklichen 50% Umsatz werden eben erst bei $t = 2,5''$ erreicht; es würde aber nach seiner Auffassung nicht nur den Schluß nötig machen, daß die Oxydation zu N₂O₄ schon bei $t = 0,2''$ erreicht ist, sondern auch noch den, daß die weitere Oxydation von N₂O₄ zunächst während 2,3'' gar nicht statthat und erst dann mit merklicher Geschwindigkeit einsetzt.

Oberhalb wirklicher 50% Umsatz müßten nun aber natürlich auch Raschig's Messungen in sich und mit den unseren übereinstimmende Konstanten der dritten Ordnung liefern. Das ist in

¹³⁾ Auch diese verkehrte Temperaturempfindlichkeit der Reaktion hatte ich im Frühjahr 1909 schon in London mitgeteilt. Gleichzeitig hatte sie F. Foerster ebenfalls beobachtet (vgl. *Angew. Chem.* 23, 2017 [1910]).

¹⁴⁾ *Angew. Chem.* 19, 867 [1906].

¹⁵⁾ *Z. f. Elektrochem.* 12, 541 [1906].

¹⁶⁾ *Angew. Chem.* 23, 2017 [1910].

¹⁷⁾ Natürlich löst sich das bei mehr als 50% Umsetzung über das Verhältnis NO : NO₂ = 1 : 1 vorhandene NO₂, wenn auch langsamer, so doch bei intensiver Waschung, wie sie Lunge und Berl anwandten, noch immer schnell genug und vollständig zu Nitrat + Nitrit.

¹⁸⁾ *Angew. Chem.* 18, 1293 [1905].

der Tat der Fall — nicht so gut wie bei denen der Züricher Forscher, wofür eine einfache Erklärung zu geben ist —, aber immerhin befriedigend. Die Zahlen sind für eine Reihe mit Sauerstoff (S. 1290) von $t = 0,80''$ an: 1,60, 1,21, 1,11, 0,84, 1,01, $1,36 \cdot 10^6$, für eine mit Luft (S. 1293) von $t = 1,8''$ an: 2,16, 2,08, 1,71, 1,60, 1,58, 1,48, 1,42, 1,56, 1,15, 1,10, 1,32, $1,21 \cdot 10^6$. Die Zahlen sind durchweg etwas kleiner als die unserigen ($1,82 \cdot 10^6$), und sie stimmen auch unter sich nicht gerade glänzend überein: Raschig läßt aus seiner einfachen Waschflasche bewußt nach Stickoxyden riechende Gase entweichen, und diese Gase enthalten nicht mehr N_2O_3 — das löst sich ungeheuer schnell —, sondern nur noch Teile des langsam löslichen NO_2 , das über das Verhältnis $NO : NO_2 = 1 : 1$ vorhanden war. Der Oxydationsgrad muß daher zu niedrig erscheinen, und das um so mehr, je weiter die Umsetzung fortgeschritten ist, und nicht ganz regelmäßig, wie es bei der Natur dieser Störung zu erwarten ist, alles Forderungen, denen die berechneten Konstanten durchaus entsprechen.

So glaube ich, daß unsere Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxyds eine völlig bündige Entscheidung dieser zwischen Lunge und Berl und Raschig strittigen Frage liefern: Der Vorgang vollzieht sich in der Tat ganz stetig und regelmäßig, nach dem Gesetz der trimolekularen Reaktionen, so, daß Stickoxyd direkt zu Dioxyd oxydiert wird, wie es Lunge und Berl aus ihren Beobachtungen geschlossen haben. Aber gleichzeitig lassen sich aus der heute möglichen genauen Analyse des Vorgangs der Auflösung der Stickoxyde in Lauge oder Schwefelsäure die Tatsachen ermitteln, die seiner Zeit Raschig die Gründe zu der heute nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Anschauung vorgetäuscht hatten, als fände der Vorgang in zwei Stufen statt, einer höchst geschwinden, die zu N_2O_3 führt, und der ihr folgenden wesentlich langsameren Oxydation des letzteren zu NO_2 . [A. 53]

Hannover, Elektrochemisches Institut der Techn. Hochschule.

Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen.

Von dem Consortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg erhielten wir folgende Zuschrift:

Das in Nr. 40 der Zeitschrift für angewandte Chemie¹⁾ enthaltene Referat über den in der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrag des Herrn Geh. Rats Prof. Dr. Duisberg über die Entwicklung des künstlichen Gummis im Kriege läßt die Möglichkeit eines Mißverständnisses offen, an dessen Vermeidung uns gelegen ist. Das Verfahren zur technischen Synthese des Acetaldehyds und seiner Derivate (Essigsäure, Aceton, Alkohol, Essigester u. ä.) ist zuerst — und zwar unabhängig voneinander — von Ingenieur N. Grünstein (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) und uns aufgefunden worden. Die erste industrielle Anlage wurde in großem Umfange von unserer Lizenznehmerin, der Dr.-Alexander-Wacker-Gesellschaft für elektrochemische Industrie in Burghausen im Dezember 1916 in Betrieb genommen. Ein weiteres Werk, welches nach unserem Verfahren arbeitet, ist das des Elektrizitätswerkes Lonza in der Schweiz.

Consortium für elektrochemische Industrie
G. m. b. H.
Nürnberg.

Wir baten sodann die anderen in Betracht kommenden Werke, Griesheim-Elektron und die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, zu der gleichen Frage Stellung zu nehmen, und erhielten folgende Antworten:

Nachdem die Grundtatsache, daß Acetylen unter intermediärer Bildung von Quecksilberverbindungen in Aldehyd übergeführt wird,

¹⁾ Angew. Chem. 31, III, 242 [1918].

durch die Mitteilung von Kuscheroff seit dem Jahre 1884 bekannt war, ist von verschiedenen Seiten auf das technische Problem der Alkohol- und Essigsäuredarstellung, das in dieser Reaktion steckt, hingewiesen worden. So hat z. B. wiederholt H. Erdmann sich in Wort und Schrift dazu geäußert. Die ersten Patentanmeldungen über den Gegenstand erschienen im Jahre 1908 (Dr. H. Wunderlich, Patentanmeldung W. 27 177 und W. 29 233, Friedländer Bd. 9, S. 55). Die Tatsache, daß weder diese Versuche noch die im Jahre 1911 von N. Grünstein der Öffentlichkeit durch die Patentanmeldung G. 31 034, späteres D. R. P. 250 356, mitgeteilten Versuche in den nächsten Jahren zu einer Fabrikation führten, obwohl die chemische Großindustrie sich lebhaft dafür interessierte, zeigt, wie bedeutend die Schwierigkeiten waren, die einer technisch einwandfreien und wirtschaftlich befriedigenden Lösung des Problems entgegenstanden. Diese gelang gleichzeitig und unabhängig voneinander den Höchster Farbwerken und der Dr.-Wacker-Gesellschaft (letzterer als Lizenznehmerin des Consortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg), welche beide im Jahre 1916 zur Fabrikation von Carbideessigsäure im großindustriellen Maßstabe gelangten. Die Vorarbeiten hierzu sind einerseits in den entsprechenden Patentschriften der Farbwerke, andererseits in denen des Consortiums für elektrochemische Industrie niedergelegt, welche letztere Lizenz auf ihr Verfahren sowohl der Dr.-Wacker-Gesellschaft, wie an die Lonza-Gesellschaft gegeben hat.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Zu dem Eingesandt des Consortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg bemerken wir, daß das erste zur technischen Synthese des Acetaldehyds und seiner Derivate geeignete Verfahren von Herrn Dipl.-Ing. N. Grünstein aufgefunden und auf uns übertragen worden ist. Das diesbezügliche erste deutsche Patent (250 356) wurde von N. Grünstein im Februar 1910 angemeldet; das Consortium für elektrochemische Industrie hat erst einige Zeit nach Auslegung dieser Patentanmeldung seine erste (übrigens nicht zur Erteilung gelangte) Anmeldung eingereicht.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.

Zum Aufsatz:

Die Oxydationsprodukte des Paraffins.

Entgegen der Mitteilung der Akt.-Ges. für Mineralöl-Industrie vormals David Fanto, Pardubitz, auf S. 115 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift, stelle ich fest, daß meine Publikationsabsicht über die Oxydationsprodukte des Paraffins mit Einverständnis und Kenntnis des Herrn Dr. A. Eckert geschah. Herr Dr. Eckert äußerte die Meinung, daß die Arbeit unstreitbar mein geistiges Eigentum darstelle. Von einer „Anleitung“ kann allerdings keine Rede sein, auch dokumentieren sich in diesem Streitfall persönliche Motive.

Die Oxydationsversuche von Paraffin und anderen Erdölprodukten sind schon längst bekannt. Diese Versuche waren Gegenstand von Patenten (Schal) und sind in Lehrbüchern (Gurewitsch) erwähnt. Übrigens waren noch andere Herren bei der Akt.-Ges. für Mineralöl-Industrie an diesen Versuchen beteiligt und messen sich Prioritätsrechte zu. Ich selber machte erfolgreiche Oxydationsversuche mit fettsauren Uransalzen als Katalysatoren.

Zum Schluß erkläre ich, daß die Firma Akt.-Ges. für Mineralöl-Industrie nie einen Vertrag mit mir einging, der mir nicht gestattet, Arbeiten, die mein geistiges Eigentum bilden, zu veröffentlichen.

Dr. Maximilian Bergmann.

[Zu A. 140.]