

## Beitrag zur Chemie der Stickstoffoxyde.

Von F. RASCHIG† und W. PRAHL, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 15. Dezember 1928.)

Hauptsächlich in den Jahren 1904—1907 fand in den Blättern dieser Zeitschrift eine lebhafte Auseinandersetzung zwischen Lunge und Berl<sup>1)</sup> einerseits und dem einen von uns<sup>2)</sup> andererseits über die Theorie des Bleikammerprozesses statt. Die bei dieser Gelegenheit von beiden Seiten ausgeführten Untersuchungen über die Eigenschaften der Oxyde des Stickstoffs und die zwischen beiden Parteien auftretenden Meinungsverschiedenheiten fanden ihre Deutung hauptsächlich durch die Arbeiten von Le Blanc<sup>3)</sup>, Förster<sup>4)</sup> und Bodenstein<sup>5)</sup>.

In den letzten Jahren unternahmen wir es, die früheren Versuche des einen von uns unter Berücksichtigung der durch die späteren Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse nachzuprüfen. Es zeigte sich, daß die Erklärungen der oben genannten Forscher in allen wichtigen Punkten zutrafen, so daß eine Veröffentlichung über das wesentliche unserer neueren Versuche sich erübrigt. Es wurden indessen bei dieser Gelegenheit einige, mit der Hauptfrage in lockerem Zusammenhange stehende Tatsachen beobachtet, deren Mitteilung vielleicht von Interesse ist.

## 1. Gibt es höhere Oxyde des Stickstoffs als die bekannten?

Die durch die Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff entstehenden nitrosen Gase zeigen, in Natronlauge oder Schwefelsäure absorbiert, Zusammensetzungen, die zwischen den durch die Formeln  $N_2O_3$  und  $NO_2$  wiedergegebenen Oxydationsstufen liegen. Läßt man die gleichen Gase aber auf eine saure Zinnchlorürlösung einwirken, von der sie, wie der eine von uns fand, leicht aufgenommen und praktisch zur Stickoxydulstufe reduziert werden, so verbrauchen sie viel mehr von diesem Reduktionsmittel, als nach ihrer auf anderem Wege festgestellten Zusammensetzung zu erwarten ist. Aus dieser Tatsache wurde in den früheren Arbeiten des einen von uns der Schluß gezogen, daß in den roten Gasen bei Gegenwart von Sauerstoff im Überschuß höhere Stickoxyde, wie Isostickstoff-tet. oxyd  $ON_2O_3$  bis Isostickstoff-heptoxyd  $N_2O_7$ , enthalten seien. Diese höheren Stickoxyde sollten beim Lösen in Natronlauge oder Schwefelsäure den überschüssigen Sauerstoff hauptsächlich in einer wenig aktiven Form molekular abgeben, während er beim Lösen der Gase in Zinnchlorür sich durch die Oxydation des Lösungsmittels bemerkbar machen sollte. Die Hauptgründe gegen diese Ansicht sind schon von anderen Seiten vorgebracht worden. Es konnte nur noch darauf ankommen, den Nachweis zu führen, daß die Oxydation des Zinnchlorürs von dem natürlich immer anwesenden freien Sauerstoff bewirkt werde, der infolge irgend einer katalytischen Einwirkung der nitrosen Gase auf das Zinnchlorür dieses angreifen kann.

Es lag nahe, festzustellen, ob das Gemisch der nitrosen Gase mit Sauerstoff auf andere Reduktionsmittel ebenso wirkte wie auf Zinnchlorür. Als diesem in der Reduktionskraft sehr ähnliches Reagens wurde Titanosulfat geprüft.

Die Darstellung dieses sehr leicht und billig zu gewinnenden Körpers sei kurz angegeben: Käufliches

Titanweiß wird mit konzentrierter Schwefelsäure zum Brei angerührt, einige Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, abgekühlt, auf Eis gegossen und filtriert. Das Filtrat wird in eine Tonzelle gefüllt und an einer Bleikathode reduziert. Es färbt sich zunächst violett, wird, je näher die Reduktion der Mitte des Prozesses kommt, schmutzig braunrot und färbt sich nach Überschreiten der Mitte allmählich wieder rein violett. Das Fortschreiten der Reduktion verfolgt man durch Titrieren herausgenommener Proben mit Permanganat. Die Oxydation des Titanosulfats durch Permanganat erfolgt sehr rasch, der Umschlag ist sehr scharf zu erkennen. Die zunächst rein violette Lösung wird bald schmutzig rot. Gegen Schluß der Titration geht die Farbe wieder in Violett über, ein Tropfen Permanganat genügt nun, die Flüssigkeit völlig zu entfärben, der nächste ruft die einige Zeit beständige, vom Permanganat herrührende Violett-färbung hervor.

Die Reduktion ist beendet, wenn der Permanganattiter der Kathodenflüssigkeit konstant bleibt. Die Lösung wird jetzt, am besten im Vakuum, eingedampft. Da sie noch viel überschüssige Schwefelsäure enthält, und das Titanosulfat in stärkerer Schwefelsäure ziemlich schwer löslich ist, kristallisiert die Hauptmenge bald aus und kann abgesaugt werden. Für viele Zwecke kann man die Kathodenlösung auch direkt verwenden.

Zur Erzeugung der nitrosen Gase wurde der von F. Raschig<sup>6)</sup> angegebene Apparat verwendet, der sich als sehr geeignet zur Handhabung dieser Gase erwies, für die Absperrflüssigkeiten kaum zu finden sind. Die Apparatur wurde dadurch etwas modifiziert, daß die als Absorptionsgefäße dienenden Waschflaschen mit in die ganz aus Glas zusammengesetzte Leitung eingeschmolzen wurden. Um sie bequem füllen und entleeren zu können, wurde ihnen die in Abb. 1 dargestellte Form gegeben, die sich vielleicht auch für andere Untersuchungen bewähren wird. Weiter wurden hinter die eigentlichen Absorptionsapparate noch stets Vorrichtungen geschaltet, die eine restlose Absorption der Stickoxyde ermöglichten, und zwar waren das beim Arbeiten mit Sauerstoffüberschuß oder bei Gegenwart größerer Mengen Stickstoff mehrere Waschflaschen mit Natronlauge. Im anderen Falle eine mit Natronlauge und einer Blase Sauerstoff gefüllte, umgekehrte Retorte, die die Gase in der von Bunsens Chlorbestimmungsapparat her bekannten Weise auffing. Das Volumen der Absorptionsflaschen betrug je nach dem beabsichtigten Zweck zwischen 3 und 30 ccm.

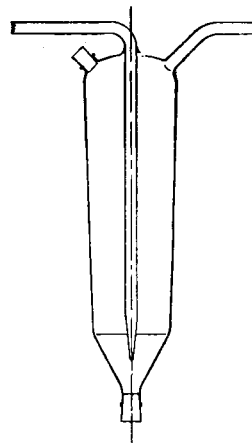


Abb. 1.

Die Einwirkung von Titanosulfat auf die Stickstoffoxyde wurde auf drei verschiedenen Wegen festgestellt. Es wurden in Glasröhrchen eingeschmolzene, gewogene Mengen Stickstofftetroxyd in mit Titanosulfat beschickten, evakuierten Flaschen zerbrochen, es wurden zweitens Lösungen von Natriumnitrit mit saurer Titanosulfatlösung umgesetzt, und es wurden nitrose Gase von der Zusammensetzung  $N_2O_3$ , also äquimolekulare Gemische von Stickoxyd und Stickstoffdioxid mittels des oben angegebenen Apparats durch Titanosulfatlösungen gedrückt. Die vielen ausgeführten Versuche lassen sich

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 17, 1659 [1904]; 18, 60 [1905]; 19, 807, 857, 881 [1906]; 20, 1713 [1907].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 17, 1398, 1777 [1904]; 18, 1281 [1905]; 20, 694 [1907]. <sup>3)</sup> Ztschr. Elektrochem. 12, 541 [1906].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 23, 2017 [1910].

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. 24, 183 [1918].

<sup>6)</sup> Ztschr. angew. Chem. 18, 1284 [1905].

aus Raummangel im einzelnen nicht anführen. Es genügt, ihr Ergebnis mitzuteilen: Es verliefen stets drei Reaktionen nebeneinander. Die nitrosen Gase lösten sich erstens in der Titanosulfatlösung wie in Wasser unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure, von denen die letztere weiter zerfallen oder reduziert werden kann. Ein anderer Anteil der nitrosen Gase wird zweitens zu Stickoxyd reduziert, und drittens wird ein Teil in Stickoxydul übergeführt. Durch Arbeiten unter bestimmten Bedingungen — stark saures konzentriertes Titanosulfat — gelingt es, den ersten Vorgang praktisch auszuschalten. Bei Einhaltung dieser Bedingungen stimmte die Berechnung der Versuche auf die Annahme, daß der Anteil der Gase, der aus der Reaktionslösung austritt, Stickoxyd ist, während der Rest zu Stickoxydul reduziert wird. Nachdem weiter festgestellt war, daß eine Apparatfüllung Sauerstoff, die durch die Waschflaschen mit Titanosulfat geschickt wurde, dessen Titer praktisch nicht veränderte, und daß auch Stickoxyd ohne Einwirkung war, wurde Stickoxyd mit viel Sauerstoff gemischt in verschiedenen Reaktionsstadien durch das Titanosulfat gedrückt. Von der bei dem Zinnchlorür unter den gleichen Voraussetzungen beobachteten Erscheinung zeigten sich hier keine Spuren. Die Gase erwiesen sich in ihrem Sauerstoffgehalt als je nach der Reaktionszeit zwischen  $N_2O_5$  und  $NO_2$  liegend, genau wie es bei Absorption in Schwefelsäure oder Natronlauge der Fall war. Demnach scheint die Fähigkeit zur Aufnahme des Sauerstoffs bei Gegenwart nitroser Gase eine dem Zinnchlorür eigentümliche Eigenschaft zu sein.

Diese Ansicht mußte sich durch den Nachweis erhärten lassen, daß die früher angenommenen Grenzen des Zinnchlorürverbrauchs, die auf immerhin denkbare Verbindungen, z. B.  $NO_3$ , gepaßt hatten, sich noch überschreiten ließen. In der Tat gelang es, bei Gegenwart des 20fachen Volumens Sauerstoff gleichzeitig mit der Absorption des Stickstoffdioxyds so viel Sauerstoff auf das Zinnchlorür zur Einwirkung zu bringen, daß, auf ihr Atomverhältnis umgerechnet, ein Atom Stickstoff mit ungefähr sieben Atomen Sauerstoff hätte verbunden sein müssen. (Die durch die gleiche Menge Sauerstoff bei Abwesenheit von Stickoxyden eintretende Oxydation des Zinnchlorürs ist in dieser Zahl natürlich nicht enthalten.) Damit ist erwiesen, daß die Sauerstoffaufnahme nicht in einer dem aufgenommenen Stickoxyd entsprechenden Menge erfolgt, daß sie also ein katalytischer Vorgang ist.

In den früheren Arbeiten ist aber noch ein zweites Argument für die Bildung der höheren Stickoxyde angeführt. Die über das Verhältnis  $NO_2$  hinausgehende Sauerstoffmenge sollte bei der Absorption der Gase in Schwefelsäure in der Hauptsache als inaktiver, molekularer Sauerstoff, zu einem kleinen Teil aber als Ozon abgespalten werden. Auf dessen Bildung bei der Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff war geschlossen worden, weil die nach Absorption der Stickoxyde in Schwefelsäure übrigbleibenden Gase auf Kaliumjodidlösung so wirkten, daß gleiche Mengen Jod und Alkali entstanden, was nur durch die Einwirkung von Ozon erklärbar zu sein schien; denn alle anderen Oxydationsmittel, die hier in Betracht kamen, hätten zum mindesten kein Alkali, teilweise aber sogar Säure bilden sollen. Weiter unten wird aber festgestellt werden, daß die Bildung gleicher Mengen Jod und Alkali aus Kaliumjodidlösungen auch durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd hervorgerufen werden kann, und eine Nachprüfung der Versuche ergab, daß in Wirklichkeit kein Ozon entstand, sondern daß die Bildung von Jod und Alkali restlos auf die Einwirkung geringer Mengen Stickstoff-

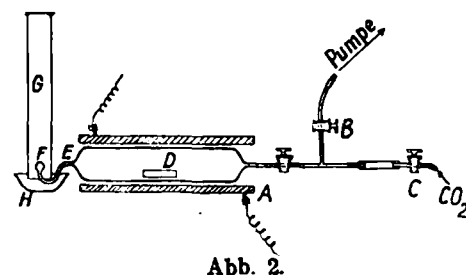
dioxyd, die durch die Absorptionsapparate hindurchgegangen waren, zurückzuführen war.

Die beiden Erscheinungen, aus denen auf die Existenz höherer Stickoxyde geschlossen wurde, sind damit als von anderen Ursachen herrührend erwiesen. Für die Existenz höherer Stickoxyde sind daher zur Zeit keine Anzeichen vorhanden. Sie sind aus der Literatur zu streichen.

## 2. Der thermische Zerfall des Stickstoffdioxyds.

Die Dissoziation des Stickstoffdioxyds in Stickoxyd und Sauerstoff wurde von Bodenstein<sup>7)</sup> messend verfolgt. Bodenstein bediente sich eines Reaktionsgefäßes aus Quarz, das sich auf die Versuchstemperatur erhitzen ließ, und maß mittels eines angeschlossenen Quarzmanometers den auftretenden Druck. Aus diesem wurde, nachdem der Einfluß der ebenfalls Druckverschiebung bewirkenden Reaktion  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  eliminiert war, die Dissoziation berechnet.

Im Zusammenhang mit unserer Hauptuntersuchung unternahmen wir es, die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes rein chemisch, unabhängig vom Druck und auf die Druckmessung gestützten Hypothesen, zu messen. Es sei vorweg bemerkt, daß die auf chemischem Wege gefundenen Gleichgewichtskonstanten mit dem von Bodenstein auf physikalischem Wege ermittelten eine in Anbetracht der von uns verwendeten, vergleichsweise sehr primitiven Untersuchungsmethode überraschend gute Übereinstimmung zeigten, so daß eine Beschreibung unseres Untersuchungsverfahrens überflüssig wäre. Sie ist aber deshalb vielleicht nicht ohne Interesse, weil sie zeigt, daß man auch kompliziertere Gleichgewichtsverhältnisse unter Umständen mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Mitteln ohne die komplizierte Apparatur, die die physiko-chemische Methode voraussetzt, mit in gewissen Fällen ausreichender Genauigkeit festzulegen imstande ist. Unsere Apparatur ist in Abbildung 2 dargestellt.



Das Reaktionsgefäß D war ein etwa 30 mm weites, nach beiden Seiten verjüngtes Glasrohr, das in einem elektrischen Ofen auf die Versuchstemperatur erhitzt werden konnte. Auf der einen Seite ging es in ein etwa 5 mm weites Glasrohr mit Hahn A und angeschlossenem Kohlensäureapparat, auf der anderen Seite in ein etwa 2 mm weites, schräg abwärts gebogenes, möglichst kurzes Rohr über, das am Ende zu einer dünnwandigen Kugel F aufgeblasen war. Letztere befand sich unter der aus einer Schale und einem umgestülpten Meßzylinder gebildeten, mit Natronlauge gefüllten pneumatischen Wanne. Die Arbeitsweise war folgende: Durch den weit gebohrten Hahn A wurde ein Glasröhrchen mit einer gewogenen Menge über Phosphorpentoxid destillierten Stickstofftetroxids in den Reaktionsraum eingeschoben. Dann wurde der Kohlensäureapparat angeschlossen und bei geöffnetem Hahn A der

<sup>7)</sup> Ztschr. Elektrochem. 15, 244 [1909]; Ztschr. physikal. Chem. 100, 68 [1922].

Reaktionsraum unter mehrfachem Ausspülen mit Kohlensäure durch B mittels einer Ölpumpe evakuiert. Dann wurden A und B geschlossen und, um das Eindringen von Luft zu verhindern, C geöffnet, wodurch sich der zwischen den Hähnen liegende Raum mit Kohlensäure füllte. Durch vorsichtiges Schütteln des Apparates wurde nun das Stickstofftetroxyd-röhrchen mittels eines im Reaktionsraum befindlichen dicken Glasstabes zerschlagen. Nachdem die Versuchstemperatur einige Zeit auf der gewünschten Höhe gehalten war, wurde die unter die pneumatische Wanne reichende Kugel F mittels einer Tiegellange zerdrückt und gleichzeitig der Hahn A geöffnet. Das unter Druck stehende Gasgemisch strömte rasch in die vorgelegte Natronlauge, die die Stickoxyde und die zur Ausspülung des Apparates nachströmende Kohlensäure absorbierte, während der Sauerstoff sich sammelte. (Selbstverständlich durfte die Versuchstemperatur nicht so hoch liegen, daß mehr als die Hälfte des Stickstoffdioxys zerfallen war; denn andernfalls wäre ein Teil des Stickoxyds unabsorbiert durch die Natronlauge gegangen, hätte sich mit Sauerstoff vereinigt und wäre dann, das Ergebnis fälschend, nachträglich absorbiert worden.) Der angesammelte Sauerstoff wurde gemessen und durch Absorption in Pyrogallolösung auf Reinheit geprüft. Außerdem wurde die als Absperflüssigkeit benutzte Natronlauge mit Salzsäure und mit Permanganat titriert, wodurch ebenfalls die abgespaltene Sauerstoffmenge kontrolliert werden konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt, und zwar ist in Spalte 2 das Volumen des Apparates, in Spalte 3 die Versuchstemperatur, in Spalte 4 und 5 die abgewogene Menge Stickstofftetroxyd in Gramm und in Mol.  $\cdot 10^{-4}/l$  angegeben. Spalten 6–9 geben die Menge des abgespaltenen Sauerstoffs, Spalte 10 gibt die nach Einstellung des Gleichgewichts noch vorhandene Menge Stickstoffdioxid an. Der Logarithmus des auf mol/l berechneten Dissoziationskoeffizienten ist in Spalte 11 angegeben. Das von der Sperrflüssigkeit verbrauchte Permanganat ist in Spalte 12 aufgeführt, die zur Kontrolle von Spalte 9 daraus berechnete Menge abgespaltenen Sauerstoffs zeigt Spalte 13, während Spalte 14 den daraus berechneten Sauerstoffgehalt der zur Absorption gebrachten Stickoxyde anzeigt. Die beiden ersten Versuche wurden zur Kontrolle des Apparats und des verwendeten Stickstoffdioxys ausgeführt. Die folgenden sechs Versuche stellen nicht etwa eine Auswahl aus mehreren dar, sondern es sind sämtliche Versuche in ihrer Reihenfolge auch aufgeführt.

Nr.	Vol. ccm	$t^{\circ}$	Stickstoffdioxid		Abgespaltenen Sauerstoff				$\text{NO}_2$ Mol. $\cdot 10^{-4}/l$	log K	Permanganat-Verbrauch		
			g	Mol. $\cdot 10^{-4}/l$	ccm	Tem. $^{\circ}$	mm	Mol. $\cdot 10^{-4}/l$			ccm	Mol. $\cdot 10^{-4}/l$	N : O
—	140	20	1,1147	—	—	—	—	—	—	—	241	—	1 : 2,008
—	140	100	1,2563	—	—	—	—	—	—	—	273	—	1 : 2,000
1	140	400	1,1026	1 712	48,0	21	754	138	1 437	0,802–4	319	141,5	1 : 1,84
2	238	400	0,2304	210	19,0	20	756	32,3	146	0,802–4	81,0	32,5	1 : 1,67
3	222	320	0,2609	255	12,3	18,5	756	22,6	210	0,018–4	77,2	23,1	1 : 1,82
4	222	270	0,3085	302	6,2	20	754	11,3	280	0,865–6	—	—	—
5	193	450	0,1853	209	22,0	18	752	48,4	112	0,559–3	79,0	50,1	1 : 1,53
6	193	230	0,2105	237	4,2	18	754	8,9	219	0,160–6	58,0	15,8	1 : 1,97

In der in Abb. 3 wiedergegebenen Darstellung bedeutet die ausgezogene Gerade die von Bodenstein<sup>9)</sup>

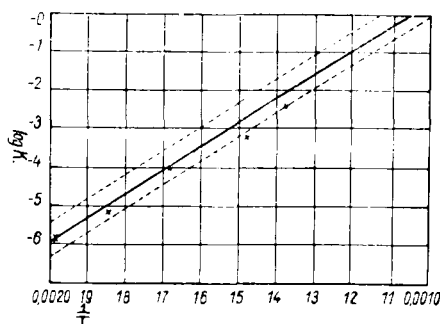


Abb. 3.

nach dem Wärmethorem berechnete Kurve der Dissoziationskonstanten. Die beiden gestrichelten Geraden

<sup>9)</sup> Ztschr. Elektrochem. 15, 247 [1909].

schließen die von Bodenstein für diese Konstanten experimentell gefundenen Werte ein, während die Kreuze unsere Messungen wiedergeben. Man sieht, daß die von uns gefundenen Werte der Dissoziationskonstanten bis zur Versuchstemperatur 320° dem theoretischen Werte überraschend nahekommen, während die Übereinstimmung bei höheren Temperaturen nicht mehr so gut ist. Die Ursache dafür liegt zweifellos darin, daß sich die Spaltprodukte auf dem Wege vom Zersetzungsgefäß bis zur Absorption zum Teil wieder vereinigen. Dieser Fehler wird um so größer werden, je weiter die Dissoziation vorgeschritten, je höher also die Versuchstemperatur ist.

### 3. Zerlegung von $\text{N}_2\text{O}_3$ in die Komponenten bei der Reaktion mit Kaliumjodid.

Im Verlauf der früheren Versuche hatte F. Raschig festgestellt, daß äquimolekulare Gemische von NO und  $\text{NO}_2$  sich chemisch stets als  $\text{N}_2\text{O}_3$  verhalten, und diese Beobachtung war von vielen Seiten bestätigt worden. Auf Grund dieser überraschenden Tatsache hatte sich Raschig sogar zu der Meinung bekannt, daß hier wirklich, trotz des Gesetzes von Avogadro,  $\text{N}_2\text{O}_3$  vorliege. Um diese Meinung zu entkräften, lag es uns daran, eine Reaktion aufzufinden, bei der sich NO +  $\text{NO}_2$  nicht als  $\text{N}_2\text{O}_3$  verhielt, durch die also die Komponenten getrennt werden können. Eine solche Reaktion war schon von Schaaarschmidt<sup>10)</sup> beobachtet worden, der fand, daß bei der Einwirkung von NO +  $\text{NO}_2$  auf Benzol und Aluminiumchlorid nur das Stickstoffdioxid zur Bildung der Komplexverbindung mitwirkte. Indessen lag diese Reaktion nicht ganz so durchsichtig, wie es uns erwünscht gewesen wäre. Die Aufgabe war also die, eine Reaktion zu finden, die für das Stickstoffdioxid viel rascher ablief als für  $\text{N}_2\text{O}_3$ , während bei den bekannten Reaktionen der nitrosen Gase, z. B. mit Natronlauge oder Schwefelsäure, das  $\text{N}_2\text{O}_3$  unvergleichlich viel rascher

unter Nachbildung aus den Komponenten weg reagiert als diese selbst.

Beim Suchen nach dieser Reaktion ließen wir uns von der auffallenden Ähnlichkeit des Stickstoffdioxys mit den Halogenen leiten. Das Stickstoffdioxid ist farbig, ähnlich wie die Halogene, unter diesen speziell das Brom. Es substituiert Wasserstoff in organischen Verbindungen ganz wie die Halogene.



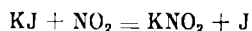
Es addiert sich an Doppelbindungen ganz wie die Halogene, und diese Produkte verhalten sich, worauf Wieland<sup>10)</sup> hinwies, ganz wie Halogenide. Es löst sich in Natronlauge wie die Halogene zu Verbindungen zweier Oxidationsstufen.



<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1459 [1926].

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1776 [1921].

Brom reagiert mit Jodion enthaltenden Lösungen unter Freiwerden von Jod. Es lag nahe, auch die Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf Kaliumjodidlösung zu untersuchen. Dabei zeigte es sich, daß hierbei die ganz analoge Reaktion



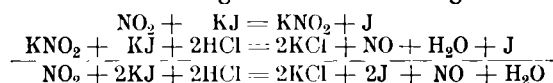
eintritt.

Es wurden  $21,0 \cdot 10^{-4}$  Mol.  $\text{NO}_2$  gemischt mit Sauerstoff in 20 ccm einer neutralen 10%igen Kaliumjodidlösung eingeleitet. Ein dahintergeschaltetes Waschfläschchen mit  $n/_{10}$ -NaOH diente zur Kontrolle, ob Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd, das infolge der Anwesenheit überschüssigen Sauerstoffs dort auch absorbiert worden wäre, entwich. Da in diesem nur Spuren von Säuren nachgewiesen werden konnten, war das Stickoxyd vom Kaliumjodid fast restlos absorbiert worden.

Um die auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehenden Glieder zu bestimmen, wurden zwei Versuche gemacht. Bei dem ersten wurde das nach Beendigung des Gas-einleitens abgeschiedene Jod titriert. Es verbrauchte 22,9 ccm  $n/_{10}$ -Thiosulfat, blaute aber nach beendigter Titration wieder nach, ein Zeichen, daß die Lösung salpetrige Säure enthielt. In einem zweiten Versuch mit der gleichen Menge Stickstoffdioxyd wurde das Kaliumjodid zum Nachweis des gebildeten Nitrits im geschlossenen Kolben unter Durchleiten von Kohlensäure mit 50 ccm  $n/_{10}$ -Salzsäure versetzt. Das entweichende Gas wurde über Kalilauge im Azotometer aufgefangen, und das ausgeschiedene Jod wurde titriert. Das entwichene Gas betrug 47,2 ccm  $19^\circ 746$  mm. Es stellte, da es restlos von Ferrosulfatlösung aufgenommen wurde, reines Stickoxyd dar. Das ausgeschiedene Jod entsprach 41,9 ccm  $n/_{10}$ -Thiosulfat. Nach Titration des Jods verbrauchte die Lösung bis zur Neutralität gegen Methylorange 10,0 ccm  $n/_{10}$ -NaOH.

Nach der Gleichung  $\text{NO}_2 + \text{KJ} = \text{KNO}_2 + \text{J}$  hätten sich bilden sollen 21,0 ccm  $n/_{10}$  J. Gefunden wurden 22,9 ccm  $n/_{10}$  J. Nach der zum Nachweis des Nitrits verwendeten Gleichung  $\text{KNO}_2 + \text{KJ} + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}$  hätten entstehen sollen 21,0 ccm  $n/_{10}$  Jod, die zusammen mit der vorher ausgeschiedenen Menge von theoretisch 21,0 ccm  $n/_{10}$  J 42,0 ccm  $n/_{10}$  J ergeben hätten. Gefunden wurden 41,9 ccm  $n/_{10}$  J. Beim Ansäuern hätten, Gültigkeit beider Gleichungen vorausgesetzt,  $21,0 \cdot 10^{-4}$  Mol NO entstehen sollen. Gefunden wurden  $19,35 \cdot 10^{-4}$  Mol NO.

Man erkennt, daß die Absorption des Stickoxyds in wässriger Kaliumjodidlösung fast quantitativ der angegebenen Gleichung folgt. Man erkennt weiter, daß bei der Aufeinanderfolge beider Gleichungen:

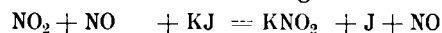


ebensoviel Säure verbraucht wird, wie Jod entsteht. Durch diese Reaktionen war das Entstehen von Ozon bei der Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff vorgegahet worden.

Man erkennt ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Stickstoffdioxyds mit Kaliumjodid ganz erheblich größer sein muß als die mit dem gleichzeitig anwesenden Wasser. Indessen bleibt die letztere Reaktion, wenigstens bei Verwendung 10%iger Kaliumjodidlösungen, nicht ganz aus. Die Abweichung der Analysenzahlen von der Berechnung, besonders die um fast 10% über die Theorie hinausgehende Bildung von Jod, in Verbindung mit dem Nachblauen der Lösung, beweist, daß ein Teil des Stickstoffdioxyds unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure mit dem Wasser reagiert hatte.

Unter diesen Umständen war es jetzt die Frage, ob die Reaktion des Stickstoffdioxyds mit Kaliumjodid auch rasch genug sein würde, um die Reaktionsgeschwindigkeit des  $\text{N}_2\text{O}_3$  mit dem Wasser erheblich zu übertreffen. Es lag nahe, zu diesem Zweck die Möglichkeit der Re-

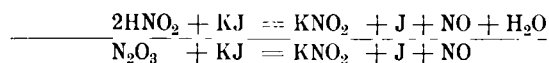
aktion der Gase mit Kaliumjodid zu erhöhen, die der Reaktion mit Wasser möglichst zu verringern, indem die 10%ige Kaliumjodidlösung durch eine konzentrierte Kaliumjodidlösung ersetzt wurde. Es zeigte sich in der Tat, daß die aufsteigenden Gasblasen, die aus einem äquimolekularen Gemisch von NO und  $\text{NO}_2$  bestanden, beim Durchstreichen der konzentrierten Kaliumjodidlösung unter Jodabscheidung nur bis etwa zur Hälfte absorbiert wurden und daß das entweichende Gas Stickoxyd war. Aber damit war noch nicht viel gewonnen. Auch wenn sich das Gasmisch als  $\text{N}_2\text{O}_3$  gelöst hätte, wäre im Endzustand ganz dieselbe Reaktionsstufe erreicht worden. Denn einerlei, ob sich das Gasmisch als  $\text{NO}_2 + \text{NO}$  nach der Gleichung:



verhalten hätte, oder ob es nach



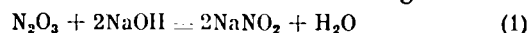
und



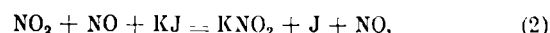
reagiert hätte, im Endzustand wäre aus 1 Mol.  $\text{N}_2\text{O}_3$ , 1 Mol. Nitrit, 1 Atom Jod und 1 Mol. Stickoxyd entstanden.

Der Augenschein zeigte allerdings schon, daß die zweite Reaktionsfolge nicht die Quelle des Stickoxyds sein konnte. Immer wenn sich Stickoxyd innerhalb einer Flüssigkeit bildet, z. B. beim Einleiten von Schwefeldioxyd in salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in Titanosulfat, wird zunächst das Gas völlig absorbiert, und dann erst entwickelt sich das Stickoxyd in kleinen durch die ganze Flüssigkeit verteilten Bläschen. Hier dagegen zeigte sich in der Flüssigkeit keine Spur einer Gasentwicklung, sondern die Blasen wurden von Anfang an nur zur Hälfte absorbiert.

Um aber einen exakten Beweis zu führen, war es nötig, die zweite Reaktionsfolge ganz auszuschließen, und das konnte geschehen durch Zusatz von Alkali zum Kaliumjodid. Die zweitangeführte Reaktionsfolge verläuft nur, solange die Lösung sauer ist. Wenn z. B. durch Zusatz von Natriumacetat die Wasserstoffionenkonzentration herabgesetzt wird, reagiert die salpetrige Säure nicht mehr mit Jodiden. Wenn nun gar Alkali zugegen ist, bleibt erst recht jede Einwirkung einmal gebildeter salpetrigsaurer Salze auf das Kaliumjodid aus. Wenn man also dem Kaliumjodid mehr Alkali zusetzte, als das Gasmisch selbst bei völligem Übergang in salpetrige Säure neutralisieren konnte, mußte die oben für  $\text{N}_2\text{O}_3$  als möglich angegebene Reaktionsfolge auf der ersten Stufe stehen bleiben. Das Gasmisch mußte dann also entweder nach der Gleichung:



reagieren, wobei kein Stickoxyd, aber 2 Mol. Nitrit entstehen, die beim Ansäuern unter Bildung von 2 Mol. Stickoxyd mit dem Kaliumjodid reagieren, oder es konnte nach der Reaktion



während der Absorption 1 Mol. NO freigeben und nachher beim Ansäuern das zweite. Die vor und nach dem Ansäuern entwickelten Stickoxydmengen würden sich also im ersten Falle wie 0 : 2, im zweiten wie 1 : 1 verhalten. Aus ihrem wirklichen Verhältnis ließ sich leicht angeben, wieviel Prozent des Gases nach (1), wieviel nach (2) reagiert hatten. Der Versuch ergab folgendes:

Eine Mischung aus  $18,0 \cdot 10^{-4}$  Mol.  $\text{NO}_2$  und  $18,0 \cdot 10^{-4}$  Mol. NO, die also bei glatter Reaktion zu salpetriger Säure 3,60 ccm NaOH  $n/_{10}$  neutralisiert hätten, wurden durch eine Mischung aus 19 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung und 5 ccm

$n_{10}$ -Natriumhydroxyd geleitet. In dem dahinter geschalteten Azotometer wurden 43,5 ccm NO von 23° und 753 mm = 17,75 Mol.  $\cdot 10^{-4}$  aufgefangen. Das Kaliumjodid wurde im Kohensäurestrom mit 12,0 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure versetzt, in dem dahinter geschalteten Azotometer wurden 40,5 ccm Stickoxyd von 23° 753 mm = 16,55 Mol.  $\cdot 10^{-4}$  NO aufgefangen. Das dabei freigesetzte Jod entsprach 35,4 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat.

In der folgenden Zusammenstellung ist in der ersten Zeile angegeben, welche Werte für die Reaktion (1), in der zweiten, welche für die Reaktion (2) berechnet sind; in der dritten sind die gefundenen Werte eingetragen.

	Mol. $\cdot 10^{-4}$ NO vor Ansäuern	nach Ansäuern
1. Reaktion als $N_2O_3$	0,0	36,0
2. „ „ $NO_2 + NO$	18,0	18,0
3. Gefunden	17,75	16,55

Die Reaktion ist also innerhalb der Fehlergrenzen vollständig nach Reaktion (2) verlaufen. Ein äquimolekulares Gewicht von NO und  $NO_2$  reagiert mit Kaliumjodidlösung nicht als  $N_2O_3$ , sondern als  $NO_2 + NO$ .

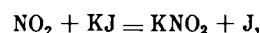
Es ist von Interesse, unter Berücksichtigung dieser Feststellungen über die Reaktion der nitrosen Gase mit Kaliumjodidlösung die früher von F. Raschig<sup>11)</sup> angegebene Methode der Bestimmung von nitrosen Gasen neben schwefliger Säure zu betrachten. Die Methode beruht darauf, daß durch Zusatz von Natriumacetat die Acidität der Jodion enthaltenden Lösung so weit herabgesetzt wird, daß zwischen den Jodiden und der salpetrigen Säure resp. ihren Salzen keine Reaktion mehr stattfindet. Diese Methode ist völlig richtig, solange die Voraussetzung gilt, daß die nitrosen Gase primär mit dem Wasser der Reaktionslösung reagieren. Denn in diesem Falle gehen die nitrosen Gase glatt in Gemische

<sup>11)</sup> Ztschr. angew. Chem. 22, 1182 [1909].

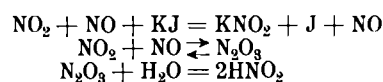
von Salpetersäure und salpetriger Säure über, die, von Natriumacetat abgestumpft, gegen die Jodide unwirksam sind. Es wäre aber, trotz der geringen Konzentration des Jodids in dieser Lösung möglich, daß ein, wenn auch sehr kleiner Teil der  $NO_2$ -Moleküle direkt nach der Gleichung:



reagiert. Und diese Reaktion, die sogar in alkalischer Lösung verlaufen kann, wird durch den Zusatz von Acetat natürlich nicht verhindert. In der Tat ist diese Erscheinung bemerkt worden. Erst neuerdings veröffentlicht Hansen<sup>12)</sup> entsprechende Beobachtungen. Die von ihm angeführten vier Gleichungen, die die beobachtete Jodabscheidung und Bildung von Stickoxyd erklären sollen, sind natürlich alle nicht stichhaltig. Sie verlaufen sämtlich nur in saurer Lösung, und eine solche liegt in der mit großen Mengen Natriumacetat gepufferten Lösung nicht vor. Die Erklärung für diese Beobachtung gibt dagegen die Gleichung:



die im Gegensatz zur ersteren nicht nur in neutraler, sondern sogar in alkalischer Lösung ablaufen kann. Damit stimmt überein, daß Hansen die Jodabscheidung dort, wo  $SO_2$  im Überschuß vorlag, wo also die nitrosen Gase dem  $N_2O_3$  näher lagen, nicht beobachtete. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit des  $N_2O_3$  mit Wasser ist im Gegensatz zu der von  $NO_2$  so groß, daß bei der geringen Jodidkonzentration im Gleichgewicht der drei Reaktionen



praktisch nur die letztere sich auswirkt. [A. 226.]

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 1928, 830.

## Die chemische Untersuchung des Blattes als diagnostisches Mittel zur Bestimmung des Nährstoffbedarfes des Weinstocks.

Von Dr. A. JACOB, Berlin.

Vorgetragen auf der Herbsttagung der D. L. G., Heidelberg 1928, vor dem Ausschuß für Rebendüngung.

(Eingeg. 3. Dezember 1928.)

Da die Anstellung von Düngungsversuchen im Weinbau wegen des störenden Einflusses der Witterung sehr große Schwierigkeiten verursacht, ist der Wunsch nach einer Methode besonders dringend, die es mit Zuverlässigkeit ermöglicht, eine mangelhafte Ernährung der Rebe zu erkennen, um durch Düngung Abhilfe schaffen zu können. Hierzu erscheint in erster Linie eine diagnostische Methode aussichtsreich, welche die wachsende Rebe selbst über ihren Ernährungszustand befragt. Die Arbeiten von Prof. Lagatu von der Landwirtschaftlichen Hochschule Montpellier stellen einen interessanten Versuch zur Lösung der Frage der Rebendüngung in der Weise dar, daß der zeitliche Verlauf der Nährstoffaufnahme des Weinstocks bei verschiedenem Ernährungszustand als Anzeichen für den Düngerbedarf des Weinstocks betrachtet wurde.

Lagatu beschränkte sich bei seiner Untersuchung in der Hauptsache auf die Pflanzenhauptnährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure und Kali. Außerdem ermittelte er aber noch die Aufnahme von Kalk und Magnesia, während er andere Nährstoffe, die vielleicht mehr eine stimulierende Wirkung ausüben, außer Betracht ließ. Der zeitliche Verlauf der Aufnahme der Hauptnährstoffe ist in den Kurven 1 bis 4 (S. 258) wiedergegeben.

Wir sehen zunächst bei den Blättern, daß in der ersten Entwicklungszeit das Kali den Kalk überwiegt.

Dieses Überwiegen des Kalis über den Kalk ist kennzeichnend für alle jungen Gewebe, insbesondere für die in der Entwicklung begriffenen Blätter, so lange, bis diese sich in ein Laboratorium für den Aufbau von Kohlehydraten, bei deren Bildung das Kali bekanntlich unentbehrlich ist, verwandelt haben. Ist dieser Zustand erreicht, was bei der Rebe mit dem Beginn der Fruchtbildung zusammenfällt, so tritt in den Blättern die Kaliaufnahme gegenüber der von Kalk zurück. Zur Zeit der Ernte enthalten die Blätter hauptsächlich Kalk und Magnesia, scheinbar als Abfallstoffe des Lebensprozesses, ihr Kaligehalt ist relativ gering. In den Zweigen ist der Verlauf ähnlich, wenn auch die Änderungen weniger ausgesprochen sind. Ganz anders ist dagegen der Verlauf der Nährstoffaufnahme in den Trauben. Bei diesen tritt das Kali um so mehr hervor, je näher sie der Reife kommen, während Kalk und Magnesia dann völlig in den Hintergrund treten.

Der Verlauf der gesamten Aufnahme des Weinstocks an Kali und Kalk entspricht zunächst der Nährstoffaufnahme der Blätter, solange diese die Hauptmasse der Rebe darstellen, während die Traubenbildung später Veranlassung gibt, daß ein anderer Kurs eingeschlagen wird, und daß das Kali sehr stark hervortritt.

Die Geschwindigkeit, mit der die Aufnahme der Basen Kali und Kalk in den einzelnen Entwicklungs-