

schen Theorem jeden Anteil daran abzusprechen; insbesondere bei der Übertragung auf Gase, aber auch sonst sind viele neue Gesichtspunkte aufgetreten und von Nernst zuerst ausgesprochen worden, die erst später ihre volle Bestätigung fanden, und andere, von denen anzunehmen ist, daß sie in die Zukunft weisen. Die Zurückführung der chemischen Konstante auf die Dampfdruckkonstante und der von anderer Seite erfolgte Anschluß der letzteren an die Quantentheorie ließ die Plancksche Größe plötzlich in einem Verdampfungsvorgang erscheinen, wo sie niemand vermutet hatte. Die weitere Verfolgung dieser Zusammenhänge führte Nernst auf die Hypothese, daß auch die Gase selber bei tiefen Temperaturen „entarten“ müßten, woraus sich dann später die Bose- und Fermi-Statistiken ergaben. Letztere gehört aber heute zu den gesicherten Besitzständen der Physik, wo sie, von Sommerfeld auf das Elektronengas übertragen, das Verständnis für die metallische Leitfähigkeit erschließt.

Wenn dann Nernst sein Theorem als das Prinzip von der Unerschinkbarkeit des absoluten Nullpunktes aussprach und damit eine Fassung fand, die derjenigen der anderen Hauptsätze wesensähnlich ist, so setzte er damit den Schlußpunkt unter das Gebiet der Thermodynamik. Für die Praxis aber ergab sich eine wenn auch nicht völlig exakte, so doch ungemein brauchbare Formulierung in der sogenannten „Näherungsgleichung“, die es ermöglicht, die Affinität oder die Gleichgewichtskonstante homogener wie heterogener Reaktionen aus leicht zugänglichen thermischen Daten zu ermitteln. Damit war ein Ziel erreicht, das die Thermochemie seit langem in Atem gehalten hatte; und dem entsprach auch der Erfolg. Ungezählte Anwendungen dieser Gleichung bewiesen ihre Nützlichkeit, von denen nur die Hydrierungen des Stickstoffs und des Kohlenstoffs erwähnt sein mögen. Ja, es ist nicht zu viel gesagt, wenn man das Aufblühen der chemischen Großtechnik wenigstens zum Teil an diese Erkenntnisse knüpft.

Aber auch in theoretischer Beziehung bedeutet diese Leistung Nernsts einen Umbruch unserer naturwissenschaftlichen Grundlagen. So gesellt sich zu dem Ausbau des Gedankengutes der klassischen Periode der Ausblick auf die revolutionäre Umgestaltung unserer Grundanschauungen mit dem Beginn des neuen Jahrhunderts. Der so unerwartete Anschluß an das Quantenproblem schlägt ihn ganz in seinen Bann. Als auf dem Gebiete der Valenztheorie Kossel wieder auf Berzeliusche Ideen zurückgreift, hebt er warnend den Finger; für ihn ist es ausgemacht, daß über diese Auffassung hinaus das Valenzproblem rationell nur auf der Grundlage von Quan-

tenkräften lösbar ist. Und die spätere Entwicklung hat ihm recht gegeben. Einsteins photochemisches Äquivalenzgesetz liefert ihm weiteres Material; ganz in Analogie zu Faradays Grundgesetz der Elektrolyse zeigt sich, daß dieses Gesetz nur auf Elementarprozesse streng anwendbar ist, aber gerade dadurch sich als geeignet erweist, eine eindeutige Spaltung eines Vorganges in Primär- und Sekundärakte zu vollziehen. So wird die Kettenreaktion als wichtige Bereicherung der Reaktionskinetik eingeführt. Es entgeht ihm nicht, daß der neue Wärmesatz auch auf ionisierte Gassysteme anwendbar ist; die Durchführung dieses Gedankens durch Eggert und Saha erschließt ein neues Gebiet, die Temperaturmessung der Gestirne aus den Ionenspektren, eine wertvolle Bereicherung der Astronomie. Diese Entwicklung wieder lenkt sein Auge auf ferne kosmologische Probleme, auf das Entstehen und Verschwinden der Materie, auf Neutronen und Nullpunktsenergie, Grundfragen, deren Lösung wir heute vielleicht näherstehen, als wir denken. Das Studium der spezifischen Wärme, das an das Wärmetheorem anknüpft, liefert unerwartete Früchte. Schon sehrzeitig wird am geeigneten Objekt, dem Wasserstoff, der Abfall der Rotationswärme vorausgesagt und von Eucken bestätigt, und liefert späterhin durch die Entdeckung des Ortho- und Parawasserstoffs den klassischen Beweis für die Existenz des Kernspins.

Zwei große Perioden lassen sich somit in der Lebensarbeit von Nernst unterscheiden: der Ausbau des klassischen Gedankengutes zu einer geschlossenen Fundamentallehre und die Grundlegung einer in die Zukunft wirkenden neuartigen Denkform, die nicht als Widerspruch zur ersten, sondern vielmehr als Vertiefung aufzufassen ist. Diese erstaunliche Leistung war technisch nur dadurch zu bewältigen, daß eine große Anzahl von Mitarbeitern sich zur Verfügung stellte und an dem Gebäude mitbauen half. Hierin liegt keine Verkleinerung; sondern gerade der Umstand, daß Nernst Schule zu machen verstand wie wenig andere, zeigt den Einfluß seiner Persönlichkeit erst in hellem Lichte. Unzählig sind die Anregungen, die bei Kolloquien und Diskussionen von ihm ausgegangen sind und dann in anderen Köpfen fortzeugten; und wenn dabei auch manche Debatte ins Leidenschaftliche wuchs, so war das nur ein Ausdruck der Unbeirrbarkeit eines naturnahen Forschergeistes.

Wir Schüler aber, die wir ihm für alle diese Anregungen dankbar sind, freuen uns, daß es ihm vergönnt ist, die weiten Auswirkungen der von ihm mitbegründeten Erkenntnisse in voller geistiger und körperlicher Frische noch miterleben und daran weiterarbeiten zu können.

Bennewitz. [A. 78.]

Zur Kenntnis des Acetylierungsvorganges von Cellulosefasern.

Von Prof. Dr.-Ing. E. ELÖD, Dipl.-Ing. H. SCHMID-BIELENBERG und Dipl.-Ing. L. THORIA.
Karlsruhe, Technische Hochschule.

(Eing. 21. Juni 1933.)

Vorgetragen von E. Elöd in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Würzburg am 9. Juni 1933.

Wir haben uns vor einiger Zeit die Aufgabe gestellt, den Verlauf des Acetylierungsvorganges bei verschiedenen Cellulosefasern (Baumwolle, Linters, Ramie, Hanf, Flachs, Edelzellstoff und Bagasse) zu untersuchen, mit dem Ziel, einerseits einen Einblick in den Reaktionsmechanismus sowie den Faserfeinbau zu gewinnen und andererseits die entstandenen verschiedenen Celluloseacetate durch ihre Kettenlänge und ihre mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Die zeitliche Verfolgung der Acetylierung der verschiedenen trockenen bzw. lufttrockenen Cellulosefasern zeigte in der Reihenfolge Baumwolle, Ramie, Hanf und

Flachs eine Abnahme der Acetylierungsgeschwindigkeit. Da diese Fasern in derselben Reihenfolge zunehmende Orientierung der Micellen in der Faser zeigen (was auch zum Teil in der steigenden Reißfestigkeit dieser Fasern in derselben Reihenfolge sich äußert), lag es nahe, Zusammenhänge zwischen Faserfeinbau und Reaktionsfähigkeit zu suchen.

Bekanntlich besteht die interessante, auch von anderen¹⁾ schon beobachtete Tatsache, daß die Acetylierungs-

¹⁾ R. O. Herzog u. G. Londberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 320 [1924].

reaktion unter bestimmten Bedingungen schichtenweise von außen nach innen verläuft. Acetyliert man eine Kupferseidenfaser und verfolgt das Fortschreiten der Reaktion unter dem Mikroskop nach Anfärben mit einer Chlorzink-Jodlösung, so sieht man deutlich, daß sich eine zylindrische Hülle von Acetylcellulose um den unveränderten Cellulosekern bildet. Dieselbe Untersuchung bei Baumwolle oder Ramiefasern usw. vermag keinesfalls eine derart weitgehende Regelmäßigkeit des Acetylierungsvorganges anzuzeigen. Vielmehr wechseln hier acetylierte und nicht angegriffene Stellen ab (Einflüsse von Cellulose-Begleitstoffen, Alterung, mechanische Einflüsse usw.). Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit und Oberflächenausbildung der Fasern zeigt deutlich die Acetylierung von Kupferseiden derselben Herkunft, aber verschiedenen Faserquerschnitts. Feinfaserige Kupferseide (25 den.) wird wesentlich schneller acetyliert als gröbere (100 den.).

Der zeitliche Verlauf der Veresterung von lufttrockenen Fasern (Baumwolle) zeigt, daß nach einem relativ steilen Anstieg die Kurve in einen flach verlaufenden Teil übergeht, als Zeichen dessen, daß die Reaktion nach einiger Zeit eine Hemmung erfährt (vgl. Abb. 1, Schm.-B.). Um Aussagen über den Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom Faserfeinbau machen zu können, schien es empfehlenswert, zu versuchen, die hemmenden Faktoren zu erkennen und nach Möglichkeit zu verringern.

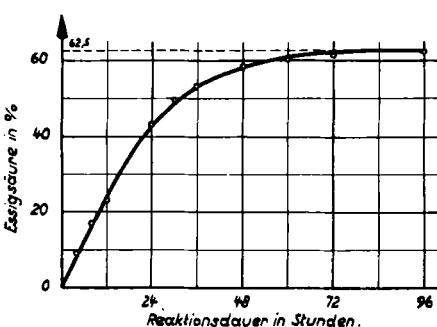


Abb. 1. Acetylierung von Baumwolle lufttrocken unter Fasererhalt bei 45° C.

Im Laufe früherer, bisher unveröffentlichter Versuche (Diplomarbeit Schmid-Bielenberg, Karlsruhe 1930) wurde gezeigt, daß die Veresterungs-Reaktion zunächst an der Oberfläche der Faser einsetzt und daß ihr Fortschreiten durch Diffusion in das Innere der Fasern verzögert wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit zu erhöhen, war nun die Aufgabe der folgenden Versuche.

In der Überlegung, daß die zwischenmicellare Quellung die Diffusionsfähigkeit des Veresterungsgemisches in die Fasern begünstigen müßte, haben wir Baumwoll-Linters, Ramie, Hanf, Flachs, Edelzellstoff und Bagasse durch Behandeln mit steigenden Mengen an Wasser bzw. Eisessig quellen lassen und die in verschiedenem Quellungszustand befindlichen Fasern der Acetylierung unterworfen.

Die unter Fasererhalt in Benzol acetylierten Fasern erfuhrten im zeitlichen Verlauf der Reaktion dabei eine wesentliche Beschleunigung als Folge der durch die Quellung erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit. Diese und somit die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Quellung, bis nach Erreichen eines Endzustandes der Quellung weitere Wassergabe zu den Fasern die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr verändert.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Quellungsgrad der Fasern haben wir durch den Acetylierungszustand nach zweistündiger Einwirkung graphisch dargestellt. Es entstanden S-förmige Kurven (vgl. Abb. 2, Schm.-B.), deren unterer, fast horizontal verlaufender Teil der sehr trügen, gehemmten Reaktionsweise mit geringerer Diffusionsgeschwindigkeit des Acetylierungsgemisches bei trockenen bzw. lufttrockenen Fasern entspricht, und deren steil ansteigender Teil die rasch ein-

setzende Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Quellung unter Aufweitung der zwischenmicellaren Hohlräume anzeigt. Der obere horizontale Teil der

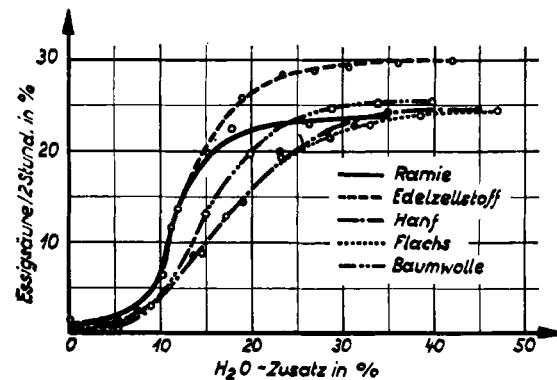


Abb. 2. Reaktionsfähigkeit in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit bei 25° C.

Kurve zeigt, daß nach Erreichen des Sättigungswertes der Quellung unter den gewählten Bedingungen eine weitere Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit ausbleibt.

Auffallend ist dabei, daß, während die Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen, oben angeführten Fasern im trockenen bzw. lufttrockenen Zustand so stark variierende Werte zeigt, diese Unterschiede nach Erreichen eines bestimmten Quellungszustandes wegfallen, so daß dann die Reaktionsfähigkeit der Fasern einander gleich wird. Dabei werden die Einflüsse, die durch den verschiedenen Faserfeinbau bedingt sind, ausgeglichen (vgl. auch weiter unten).

Diese Befunde finden im folgenden ihre naheliegende Erklärung:

Bei den trockenen Fasern liegt deutlich eine makroheterogene Oberflächenreaktion vor. Das Fortschreiten der Acetylierung in das Innere der Fasern ist durch die sehr engen zwischenmicellaren Hohlräume, die von Faserart zu Faserart verschieden sind, abhängig. Je ausgeprägter die Parallelität der Micellen ist, um so enger sind die Diffusionswege. Werden nun diese durch das zwischenmicellar eingelagerte Quellungswasser aufgeweitet, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit vergrößert und so die Reaktionsfähigkeit der Fasern dadurch erhöht, daß alle Micelloberflächen mit ihren Hydroxylgruppen dem Veresterungsgemisch besser zugänglich geworden sind.

Aus der Abb. 2 ist zu ersehen, daß nach zwei Stunden unter den gewählten Bedingungen bei sämtlichen Fasern die gleiche Acetylierungsstufe erreicht wird, daß also die Anzahl der Hydroxylgruppen in den Micelloberflächen bei allen Fasern gleich oder nahezu gleich ist. Nach der Veresterung der in den Micelloberflächen gelegenen Hydroxylgruppen schreitet die Reaktion in das Innere der Micellen fort, wobei die durch die Zusammensetzung der jeweiligen Veresterungsgemische gegebenen innermicellaren Quellungseinflüsse für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend werden. Über diese Fragen wollen wir a. a. O. noch ausführlich berichten²⁾.

Dieselbe Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Vorquellung der Fasern konnten wir auch beim Acetylieren unter Inlösung gehen der Fasern feststellen. Wir haben dazu Baumwollinters, Bagasse

²⁾ Dissert. H. Schmid-Bielenberg, Karlsruhe 1933, u. a., vgl. ferner K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1932].

und Edelzellstoff mit 0, 5, 10, 15, 20 und 25% Wasser vorgequollen und mit dem üblichen Acetylierungsgemisch behandelt³⁾. Wie aus der Abb. 3 (Th.) zu ersehen ist, steigt auch hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen an der Zeit bis zum Erreichen eines Acetylgehaltes von etwa 62%. Auch nach Überschreiten eines Wassergehaltes der Fasern von 20% bewirkt weiterer Wasserrzusatz hier nochmalige Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei diesen Versuchen haben wir den Wasserrzusatz durch Essigsäure-Anhydrid-Zugabe ausgeglichen. Die Erklärung für diese weitere zusätzliche Steigerung der Acetylierungsgeschwindigkeit ergibt, daß die zwischenmicellare Vorquellung die Diffusion an die Micelloberflächen beschleunigt und von der inneren micellaren Quellung während der Acetylierung, die der Auflösung vorausgeht, abgelöst und unterstützt wird. Letztere wird durch den bei steigendem Wassergehalt der Ausgangsfasern erhöhten Gehalt an Eisessig im Acetylierungsgemisch (aus Anhydrid und Quellungswasser entstanden) vergrößert.

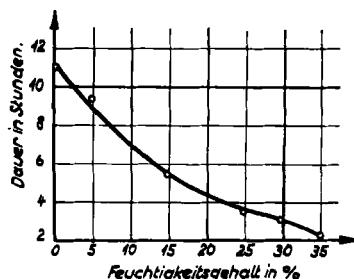
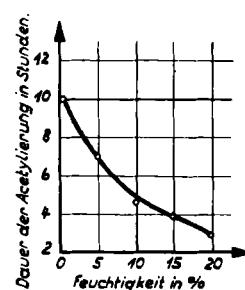


Abb. 3.

Abb. 4.
Quellung mit Eisessig.

Außer der Vorquellung der Fasern durch Wasserrzusatz bewirkt auch eine solche durch Eisessigzusatz erhöhte Acetylierungsgeschwindigkeit (vgl. Abb. 4 (Th.)). Mit 0, 5, 10, 15 und 25% Eisessig vorgequollene Linters zeigen steigende Reaktionsfähigkeit. Durch übertrieben hohen Eisessigzusatz (etwa 200% des Fasergewichts) wird die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Erreichung der Triacetatstufe auf etwa das Zehnfache der ursprünglichen (bei trockenen Fasern) gesteigert, wobei die Zusammensetzung des Acetylierungsgemisches in beiden Fällen durch Zugabe von entsprechenden Mengen von Eisessig ausgeglichen wurde.

Auch beim Acetylieren unter Erhaltung der Faserstruktur bewirkt Eisessigzugabe erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Wirkung, sowie die letztgenannte, dürfte ihre Erklärung darin finden, daß im Laufe des Acetylierungsvorganges die Acetylcellulose selbst durch Eisessig und durch die gebildete Ansolvosäure⁴⁾ gequollen und dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit an die Hydroxylgruppen im Micellinnern vergrößert wird.

Bei der Acetylierung verläuft bekanntlich neben der Veresterung als Simultan-Reaktion die Acetolyse. Es war zu erwarten, daß bei Erhöhung der Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit durch die Vorquellung der Fasern die Geschwindigkeit der Veresterung stärker erhöht wird als die der Acetolyse. Als Kriterium hierfür haben wir die Teilchengröße der Acetylcellulose, sowie die ihrer Fraktionen gewählt. Die Teilchengröße wurde nach Staudinger aus der Viscosität ihrer $1/200$ -molaren Lösungen ermittelt. Die Fraktionen wurden aus Chloroformlösungen durch Ausfällung mit Methanol erhalten. Es zeigte sich, daß mit steigender Vorquellung der Fasern die Durch-

³⁾ Auf 10 g Cellulosefasern: 35 cm³ Essigsäureanhydrid, 35 cm³ Eisessig und 0,5 cm³ konz. H₂SO₄ bei 20°.

⁴⁾ Vgl. auch W. Frey u. E. Elöd, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2556 [1931].

schnittsmolekulargewichte wie auch die der entsprechenden Fraktionen ansteigen. Auffallend ist dabei die wesentliche Erhöhung der Teilchengröße beim Verestern (bei Zimmertemperatur oder darunter) von optimal gequollenen (20% Wasser) Fasern (vgl. Abb. 5 [Schm.-B.]).

Der Einfluß einer Vorquellung mit Eisessig im Vergleich zu der mit Wasser auf die Teilchengröße ergibt sich aus Abb. 6. Man sieht, daß auch hier durch Beschleunigung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit die Acetolyse weitgehend zurückgedrängt wird. Bemerkenswert ist bei den Versuchen, daß die durch Vorquellung bewirkte Veränderung der Fasern derart stabil ist, daß auch bei sehr lange dauernden Veresterungen (z. B. bei niedrigen Temperaturen) dieser Einfluß nicht ausgeglichen werden kann.

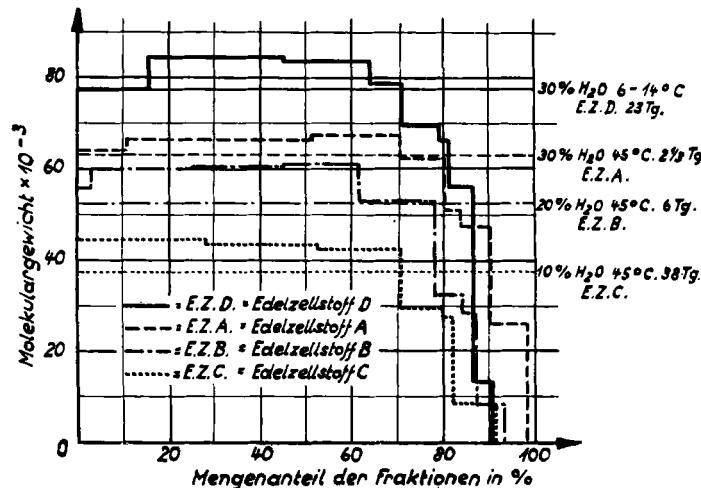


Abb. 5. Fraktionierung verschiedener Acetate.

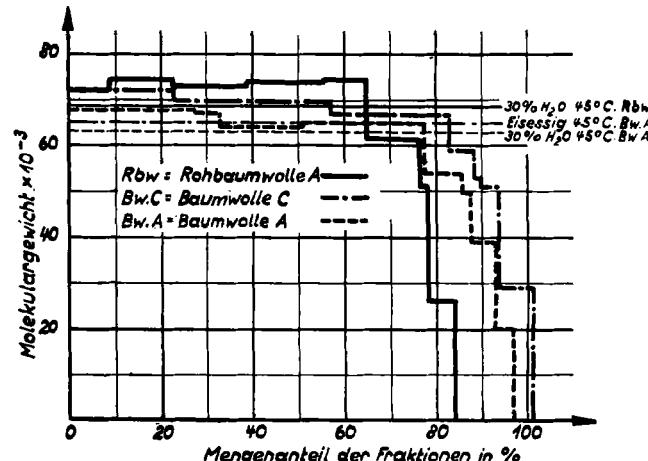


Abb. 6. Fraktionierung verschiedener Acetate.

Es zeigte sich, daß die Teilchengröße der aus den optimal gequollenen Fasern (Baumwolle, Ramie, Flachs und Hanf) unter gleichen Bedingungen gewonnenen Acetylcellulosen einander gleich geworden ist, während Acetylcellulosen aus verschiedenen vorgefeuchteten oder trockenen Fasern trotz gleicher Reaktionsbedingungen deutliche Unterschiede aufweisen⁵⁾.

Schließlich haben wir untersucht, ob die mechanischen Eigenschaften der bei den derart beschleunigten Acetylierungen gebildeten Produkte Zusammenhänge mit ihren Darstellungsbedingungen erkennen lassen. Es wurden hierzu aus den verschiedenen Acetylcellulosen Filmproben auf gleichen Quecksilberoberflächen aus Chloroform- bzw. Acetonlösungen gleicher Menge und Konzentration hergestellt. Die mittleren, aus diesen Filmen ge-

⁵⁾ Hierüber wird a. a. O. ausführlich berichtet.

schnittenen Streifen zeigten bei Acetylcellulosen, die aus Fasern mit steigender Wasservorquellung hergestellt wurden sind, steigende Reißfestigkeiten. Das Maximum dieser Reißfestigkeiten wurde bei Acetylcellulosen erreicht, die aus mit 20% Wasser vorgequollenen Fasern hergestellt waren (vgl. Abb. 7 [Th.]). (Bemerkenswert ist, daß die Reißfestigkeit der aus absolut trockenen Fasern hergestellten Acetylcellulosen durchweg größer war als die der aus lufttrockenen Fasern erhaltenen.) Während eine Vorquellung mit Eisessig die Reaktionsgeschwindigkeit, wie oben gesagt, beschleunigt, ist eine Einwirkung auf die Reißfestigkeit der aus solchen Fasern erhaltenen Acetatfilme nicht zu konstatieren.

Aus den Primäracetaten wurden unter stets gleichen Bedingungen Sekundäracetate hergestellt und die Reißfestigkeit ihrer Filme untersucht. Sie zeigten sämtlich analogen Gang zu denen der Primäracetate (Abb. 8).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Acetylierungsvorgang bei Cellulosefasern nicht aus-

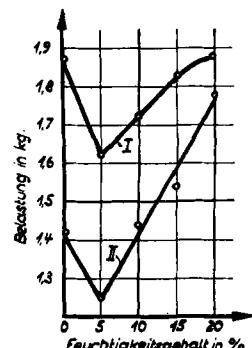


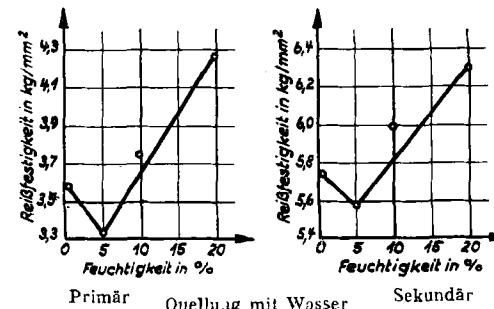
Abb. 7. Baumwoll-Triacetate. I = Homogen.
II = Heterogen.

der aus solchen Fasern erhaltenen Acetatfilme nicht zu konstatieren.

Aus den Primäracetaten wurden unter stets gleichen Bedingungen Sekundäracetate hergestellt und die Reißfestigkeit ihrer Filme untersucht. Sie zeigten sämtlich analogen Gang zu denen der Primäracetate (Abb. 8).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Acetylierungsvorgang bei Cellulosefasern nicht aus-

schließlich mikroheterogen verläuft, sondern bei trockenen oder lufttrockenen Fasern deutlich makroheterogen einsetzt. Steigert man den Quellungsgrad der Fasern vor der Veresterung, so geht diese bei den verschiedenen untersuchten Fasern in den micellarheterogenen Reak-



Primär- und Sekundäracetate aus Bagasse. Topochemisch.
Abb. 8.

tionstyp über unter weitgehender Angleichung der bei den trockenen Fasern verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Der Karlsruher Hochschulvereinigung sind wir für Bereitstellung von Forschungsmitteln zu Dank verpflichtet.
[A. 73.]

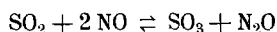
Über Reaktionen der Stickstoffs und des Schwefels. Das Nitrosulfosäureanhydrid und seine reversible Umwandlung in das Nitrosylschwefelsäureanhydrid. (Auszug¹).

Von Prof. Dr. E. TERRES und

Dr.-Ing. M. CONSTANTINESCU.

(Eingeg. 12. April 1934.)

Angesichts der sehr geringen Mengen Stickoxyd (1%), die im Bleikammerprozeß zu Stickoxydul und elementarem Stickstoff reduziert werden, schien es wünschenswert, festzustellen, ob nicht Schwefeltrioxyd das Stickoxydul zu Stickoxyd zurückoxydieren kann, d. h. ob die Reaktion

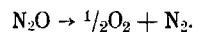


reversibel ist.

Die Versuche wurden in dem Temperaturgebiet 300 bis 900° angestellt, und es war vorauszusehen, daß gleichzeitig teilweise der irreversible Zerfall des Stickoxyduls eintreten und mit steigender Temperatur auch die Dissoziation des Schwefeltrioxyds von Bedeutung sein würde.

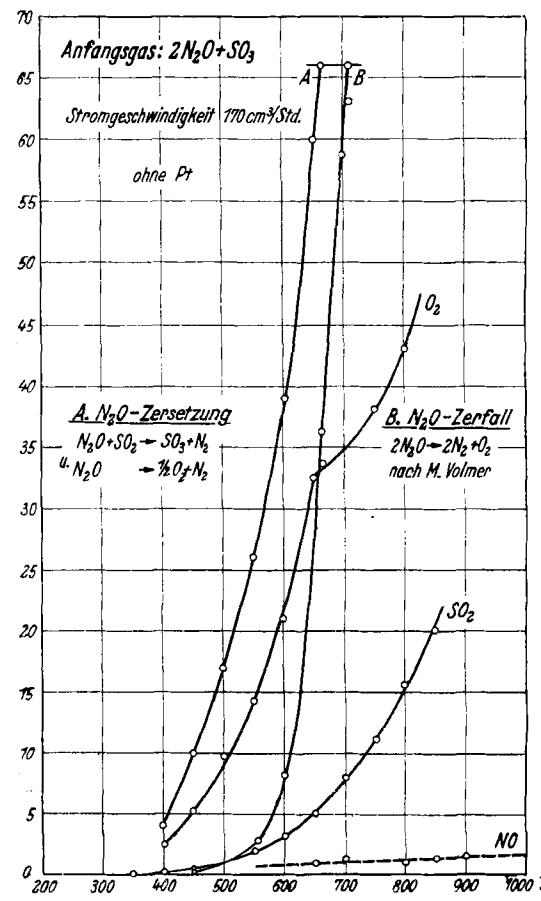
Das Reaktionsrohr bestand aus durchsichtigem Quarz und wurde vor Versuchsbeginn auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Feineinstellung der Gasmischung geschah auf Grund von Gasanalysen; die Strömungsgeschwindigkeit betrug 170 bzw. 250 cm³/h. Im Endgas waren zu erwarten: NO, N₂O, N₂, SO₃, SO₂ und O₂. Die Apparatur und die Absorptionsmethoden sind in der Originalarbeit ausführlich beschrieben; hier seien lediglich an Hand der Kurve (Abb. 1) die Reaktionsergebnisse der Einwirkung von Stickoxydul auf Schwefeltrioxyd mitgeteilt.

Die Bildung von Stickoxyd beginnt bei etwa 550° und nimmt mit steigender Temperatur zu; jedoch auch bei hohen Temperaturen übersteigt der NO-Gehalt nicht 1 Vol.-%. Die Oxydation des Stickoxyduls verläuft offenbar viel langsamer als der thermische Zerfall:



Die hierfür von Volmer und Mitarbeitern erhaltenen

¹) Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure“ als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 31. Juli 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.



Zwischen diesen Werten (Kurve B) und den experimentell gefundenen Stickstoffwerten der Reaktionsgase