

Hierbei ist freilich Folgendes zu beachten. Schon des genauen Ablesens wegen ist es besser, wenn nichts von dem flüssigen Reagens in das Eudiometer kommt; ferner würde dies jedesmal eine Reinigung desselben erforderlich machen, und endlich kommt es oft darauf an, dass ein früher angewendetes Reagens sich nicht mit einem späteren mische. Man öffnet daher besser beim Zurücksaugen des Gases den Hahn σ nur wenig, damit das Gas nicht zu schnell hinüberströmt und schliesst p sofort, wenn die aus der Pipette nachkommende Flüssigkeit bis an das Ende des horizontalen Theiles von r gekommen ist. Der Inhalt der kleinen Gassäule von diesem Punkte bis an den Hahn p beträgt kaum $\frac{1}{10}$ ccm und ist somit ohne merklichen Fehler zu vernachlässigen.

Man sieht sofort, dass sich dieses Eudiometer, ausser zu gasanalytischen Arbeiten und zu Versuchen über die Reaktionen von Gasen auf einander und auf andere Körper, auch zur Messung des Stickstoffs in der Elementaranalyse verwenden lässt, mit ebenso grosser Bequemlichkeit, wie die neuerdings hierfür aufgekommenen Formen. Man kann ihm freilich den Einwurf machen, welcher allerdings bei den gewöhnlichen käuflichen Hofmann'schen Eudiometern nur zu häufig zutrifft, dass Glashähne (Quetschhähne lassen sich hier nicht gut verwenden) nicht leicht gasdicht schliessen. Es kommt hier natürlich wesentlich auf den Hahn p an. Dass jedoch dieser Vorwurf bei sorgfältiger Arbeit fortfällt, wird durch mein Instrument bewiesen, welches von H. Geissler's Nachfolger (Fr. Müller) in Bonn angefertigt ist. Bei diesem schliessen die Hähne nach ganz leichtem Bestreichen mit Vaselin u. dergl. so dicht, dass bei dem höchsten oder niedrigsten Drucke, welcher sich in dem Apparate herstellen lässt, ein Ein- oder Austreten von Gas nie bemerkt werden kann.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

423. G. Lunge: Ueber die gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Stickoxyd, mit oder ohne Gegenwart von Sauerstoff.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl die von mir im Winter 1880/81 über obigen Gegenstand ausgeführte Arbeit nicht ganz abgeschlossen ist, erlaube ich mir doch, kurzen Bericht über die bisher gewonnenen Resultate abzustatten, da ich nicht weiss, wie bald ich Musse finden werde, diese Untersuchung wieder aufzunehmen.

Die Arbeit von R. Weber (Pogg. Ann. Bd. 130, S. 329) über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Stickoxyd und salpetrige Säure

liess die früheren Untersuchungen als überholt erscheinen und ist wohl im Allgemeinen als massgebend angesehen worden. Seither sind aber doch öfters, namentlich von Seiten englischer Chemiker, Zweifel erhoben worden, ob Weber's Resultate wirklich auf den Bleikammerprocess anwendbar seien. Es schien daher wünschenswerth, diesen Gegenstand von neuem in Angriff zu nehmen, dabei möglichst quantitativ zu arbeiten und namentlich auch die Temperatur der Reaktion mehr zu berücksichtigen, als dies in Weber's Untersuchungen (soweit aus dem kurzen, darüber veröffentlichten Berichte ersichtlich ist) geschehen war.

Meine Versuche wurden mit den in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Apparaten (Eudiometer, Gaspietten) angestellt. Die Gase wurden möglichst rein und trocken im Eudiometer abgemessen, in die Gaspiette übergeführt und dasselbst der Einwirkung verschiedener Reagentien und Temperaturen ausgesetzt. Dann wurden sie in das Eudiometer zurückgesogen und der Gasrückstand durch Ueberführung in andere Gaspietten vermittelst der gewöhnlichen Absorptionsmittel analysirt, im Allgemeinen in folgender Weise. Durch eine wenig befeuchtete Kalikugel wurden die schweflige Säure, sowie event. Säuren des Stickstoffs, entfernt. Der jetzt bleibende Rückstand konnte noch, je nach den Versuchsbedingungen, Sauerstoff, Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff enthalten. Der Sauerstoff wurde absorbirt, indem man in die die Kalikugel enthaltende Pipette eine sehr kleine Menge concentrirter wässriger Lösung von Pyrogallol einbrachte und das Gas hineintreten liess. Hierbei konnte der durch gleichzeitige Absorption von Stickoxydul begangene Fehler nur sehr unbedeutend sein. Weit grösser musste, wie ich oben gezeigt habe, dieser Fehler werden, sobald Stickoxyd durch Eisenvitriollösung zu absorbiren war. Es wurde daher, so oft es möglich schien, so gearbeitet, dass kein NO mehr übrig blieb und die Behandlung mit Eisenvitriol fortfallen konnte. Wo sie unvermeidlich war, wurde nur 1—2 ccm einer höchst concentrirten Lösung angewendet, je nach der möglicherweise vorhandenen Menge von NO, und in irgend zweifelhaften Fällen die Operation wiederholt. Das Stickoxydul wurde durch luftfreien absoluten Alkohol absorbirt, wie in der vorigen Mittheilung beschrieben. Schliesslich blieb noch Stickstoff, aber gemengt mit ein wenig Kohlenoxyd, wenn viel Sauerstoff durch Pyrogallolkalium absorbirt worden war; die hier gefundenen Gasmengen waren stets unbedeutend.

Die Darstellung und Aufbewahrung reiner Gase ist bekanntlich keine leichte Operation. Von den hier in Frage kommenden ist sie noch am leichtesten bei Schwefeldioxyd, welches durch gelindes Erwärmen einer Lösung von primärem Natriumsulfit mit Schwefelsäure dargestellt, getrocknet und in einem passend eingerichteten Quecksil-

bergasometer aufbewahrt wurde. Stickoxyd konnte nach keiner der bekannten Methoden absolut frei von Gasen erhalten werden, welche durch Eisenvitriollösung nicht absorbirbar waren; also wohl Stickstoff aus der Luft. Es wurde über Wasser in einem Glasgasometer aufbewahrt, aber stets nur einige Tage benutzt, da trotz möglichster Abhaltung von Luft aus dem Sperrwasser der Stickstoffgehalt des Gases allmälig zunahm, augenscheinlich durch hineindiffundirende Luft, deren Sauerstoff natürlich sofort verschwinden musste. Das Gas wurde vor dem Gebrauche meist durch einen besonderen Versuch untersucht und die 1 — 2 pCt. unabsorbirbaren Rückstandes als Stickstoff berechnet. Ebensowenig gelang es, Sauerstoff in absoluter Reinheit darzustellen; auch hier wurden vor dem Versuche grössere Mengen durch Absorption mit Pyrogallolkalium untersucht und der dabei zurückbleibende Gasrückstand (wohl Stickstoff und Kohlenoxyd) später in Rechnung gebracht; er betrug 2—5 pCt.

Dass im Folgenden alle Gasvolumina auf 0° und 760 mm Druck reducirt angegeben sind, mit Berücksichtigung der Dampftensionen der angewendeten Flüssigkeiten, ist selbstverständlich.

I. Trockenes Stickoxyd und Schwefeldioxyd wirken nicht auf einander, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50°, noch bei 100°, wenn Feuchtigkeit und Luft durchaus ausgeschlossen sind. Da das Resultat vieler Versuche hierüber übereinstimmend ausfiel, so ist es unnötig, sie einzeln zu beschreiben.

II. Stickoxyd, schweflige Säure und Wasser. a) 36.63 ccm Gas, enthaltend 32.1 pCt. NO und 69.9 pCt. SO₂, mit 1 ccm Wasser bei 15° zusammengebracht, ergab sofort eine starke Reaktion. Nach 2 Stunden waren nur noch 50 pCt. der Gase übrig; nach 24 Stunden war die Reaktion beinahe, nach 48 Stunden völlig beendigt. Zehnständiges Erwärmen auf 60° brachte nur noch eine ganz unbedeutende Contraction hervor. Alles Stickoxyd fand sich in Stickoxydul umgewandelt; Stickstoff war nicht gebildet worden.

b) 35.13 ccm Gas, diesesmal einen Ueberschuss, nämlich 70.0 pCt. NO (incl. Verunreinigungen), neben 30.0 pCt. SO₂ enthaltend, wurden mit 1 ccm Wasser 3 Tage lang bei 16—18° stehen gelassen. Hierbei trat eine Contraction um 36 pCt. ein; durch dreitägiges Erhitzen, erst auf 45—50°, dann auf 60—65° nahm das Volum allmälig noch mehr ab, bis die Gesamtcontraction 54.03 pCt. betrug. Nach Absorption der noch vorhandenen schwefligen Säure und des Stickoxyds zeigte es sich, dass das Gas 23.3 pCt. N₂O (auf das ursprüngliche Volum berechnet) enthielt. Ausserdem blieb ein nicht absorbirbarer Rückstand von 4.9 pCt., welcher nothwendigerweise wenigstens grossentheils, wenn nicht ganz, auf die diesmal nicht bestimmten Verunreinigungen der Gase kommt, so dass eine Bildung von Stickstoff, wenn überhaupt, nur spurenweise geschehen sein konnte. Augen-

scheinlich ging hier, also bei Ueberschuss von Stickoxyd, die Reduktion durch schweflige Säure viel langsamer als im vorigen Falle vor sich. Ein weiterer Versuch mit einem ganz ähnlichen Gasgemenge aber der doppelten Menge Wasser, ergab nach 48 Stunden 42.3 pCt. Contraction; in den darauf folgenden 7 Tagen erfolgten weitere Contractionen von nur 0.5—1 pCt. per Tag und nach 8 Tagen blieb das Volum constant, auch bei zweitägigem Erhitzen auf 45—50°. Das Resultat war also dasselbe wie vorher, d. h. eine sehr erhebliche Reduktion von Stickoxyd zu Oxydul.

III. Stickoxyd und schweflige Säure in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure. Natürlich wird schon bei den vorigen Versuchen eine ganz verdünnte Schwefelsäure gebildet, aber zunächst hat man es nur mit Wasser zu thun, zumal da die Hauptreaktion augenscheinlich sofort eintritt. Nach Weber sollte aber, wenn Schwefelsäure von vornherein gegenwärtig ist, keine Reduktion von Stickoxyd zu Oxydul stattfinden. Es wurde absichtlich zunächst mit Schwefelsäure von 45° B. = 1.45 specifisches Gewicht, also etwa der schwächsten in Bleikammern normal vorkommenden, gearbeitet.

a) 46.1 ccm Gas, enthaltend 71 pCt. NO und 2.9 pCt. SO₂, wurden mit 2 ccm Schwefelsäure von 1.455 specifischem Gewicht bei 14° zusammengebracht. Sofort trat, durch Auflösung von schwefriger Säure in der Schwefelsäure, starke Contraction ein. Nach 24 Stunden wurde zuerst, nach 48 Stunden wiederum gemessen, aber ohne eine Veränderung zu finden. Der Gasrückstand, erst mit einer Kalikugel behandelt, wurde von Eisenvitriollösung bis auf einen höchst geringen, schon aus der vorherigen Analyse der verwendeten Gase zu erklärenden Rückstand aufgenommen. Es war also bei dieser Temperatur in der That keine Reduktion von NO zu N₂O eingetreten.

b) 36.95 ccm Gas (73.0 pCt. NO, 27.0 pCt. SO₂) mit 2 ccm derselben Säure, erst 24 Stunden bei 13—14½°, dann 9 Stunden bei 55—60° digerirt. Verhalten genau wie im vorigen Falle; also auch bei der höheren Temperatur keine Reduktion des NO zu N₂O.

c) 40.07 ccm Gas (25.0 pCt. NO, 75.0 pCt. SO₂) mit 2 ccm derselben Säure 4 Tage bei 12—14½°, dann 12 Stunden bei 50—60° digerirt. Resultat wie vorher. Also auch bei grossem Ueberschuss von schwefliger Säure und bei höherer Temperatur keine Reduktion des NO.

Zur Controlle dieses wichtigen Resultates wurden später mit frisch bereiteten Gasen noch drei Versuche unter ganz gleichen Umständen wie der Versuch c) angestellt, welche sämmtlich genau das gleiche Resultat gaben.

Es muss allerdings hervorgehoben werden, dass Spuren von Stickoxydul oder Stickstoff der Beobachtung entgehen konnten; denn wie in der vorhergehenden Mittheilung erwiesen ist, besitzen wir noch gar kein Verfahren, um die Anwesenheit von Spuren von N_2O in complicirteren Gasgemengen zu ermitteln und auch von Stickstoff konnte 0.1—0.2 ccm sich unter Ablesungsfehlern und dergl. verstecken. Auf der anderen Seite gaben die Versuche in der That keinerlei Anlass zur Muthmassung, dass auch nur wenig N_2O oder Stickstoff gebildet worden sei; der Contrast gegenüber der massenhaften Bildung von N_2O , wenn statt Schwefelsäure Wasser angewendet wurde, ist ungemein stark.

d) Als Zwischenglied wurden noch einige Versuche mit Schwefelsäure von $35^{\circ} B. = 1.32$ specifisches Gewicht gemacht, weil solche ausnahmsweise in der letzten Bleikammer vorkommen kann, wo freilich unter normalen Umständen zu wenig schweflige Säure mehr vorhanden ist, um eine merkliche Wirkung auf Stickoxyd ausüben zu können. Die Verhältnisse wurden sonst ähnlich wie in der letzten Versuchsreihe gewählt, also 2 ccm Säure auf ca. 40 ccm Gas, enthaltend einen grossen Ueberschuss von schwefliger Säure gegenüber NO .

Zwei Versuche ergaben bei 14° und dann bei 60° , dass höchstens Spuren von Stickoxydul sich gebildet haben konnten. Im Maximum würde dies in jenen Versuchen 0.2 ccm betragen können; aber dieser geringe Betrag könnte leicht durch Summirung der unvermeidlichen Ungenauigkeiten bei dem wiederholten Ueberfüllen der Gase aus dem Eudiometer in die Pipetten und zurück, Ablesungsfehler etc. erklärt werden. Genau ebenso verhält es sich mit dem Stickstoff, und es lässt sich daher nicht behaupten, dass selbst bei Gegenwart von 35gradiger Schwefelsäure schon irgend welche Reduktion von Stickoxyd durch schweflige Säure constatirt worden wäre.

Alle bisherigen Versuche repräsentiren nun aber noch nicht die normalen Verhältnisse eines Schwefelsäurekammersystems, sondern nur das abnorme, wo kein Sauerstoff vorhanden ist, und wie es nur ganz local und temporär eintreten kann. Wenn Sauerstoff vorhanden ist, so wird zunächst das Stickoxyd in N_3O_3 oder N_2O_4 übergehen, und es ist deren Wirkung auf schweflige Säure, welche in Frage kommt. Ausserdem kann es sich fragen, ob ein weiterer Ueberschuss von Sauerstoff, wie er ja in jeder normal arbeitenden Bleikammer vorkommt, die Reaktion nicht ebenfalls beeinflusst. Es sind daher die Versuche Weber's mit wässrigen Lösungen von schwefliger und salpetriger Säure, als zu weit von den im Grossen herrschenden Versuchsbedingungen abweichend, nicht als endgültig entscheidend für die Theorie des Bleikammerprocesses anzusehen; so müssen vielmehr Versuche unter solchen Bedingungen, welche

sich denen der Bleikammern mehr nähern, angestellt werden. Ich kann nicht behaupten, diesen Theil meiner Aufgabe, welchem sich grosse experimentelle und gasanalytische Schwierigkeiten entgegenstellten, ganz gelöst zu haben und gebe im Folgenden meine Resultate, wie sie sind, mit Vorbehalt der Wiederaufnahme dieser Untersuchung.

IV. Stickoxyd, schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser. Bei allen Versuchen wurde etwa 24—25 Volumprocent Stickoxyd und so viel schweflige Säure angewendet, dass nach der Gleichung:

$$2 \text{SO}_3 + 2 \text{NO} + 3 \text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_4\text{H}_2 + 2 \text{NOOH}$$

noch ein Ueberschuss von schwefliger Säure und Sauerstoff bleiben musste, von denen die erstere reducirend wirken konnte, wenn der letztere diese Tendenz nicht aufhob.

Auf 90—100 ccm Gasgemisch wurde je 2 ccm, einmal 4 ccm Wasser angewendet. Es wurde zuerst das NO im Eudiometer abgemessen, in die vorher mit dem Wasser (über Quecksilber) beschickte Pipette übergeführt, dann im Eudiometer erst SO_3 abgemessen, darauf zu dieser Sauerstoff zugelassen, wieder gemessen und das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff langsam in die Pipette hinübergedrückt, wo sofort starke Erwärmung und Bildung von rothen Dämpfen mit sehr bedeutender Volumcontraction eintrat; die roten Dämpfe erblassen nach kurzer Zeit. Ganz dieselben Resultate erhielt man durch die Abänderung, dass zuerst ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff hergestellt und in die Pipette eingesessen wurde, wo natürlich durch Absorption der schwefligen Säure durch das Wasser bedeutende Contraction eintrat, worauf dann allmälig NO zugelassen wurde. In allen Fällen zeigte sich eine deutliche, aber geringe Bildung von Stickoxydul. Auf ca. 25 pCt. NO wurde in den verschiedenen Versuchen 1.3—5.6 pCt. N_2O gebildet. Ausserdem blieb stets ein Gasrückstand von 1.2—3 pCt., abgesehen von der aus der vorgängigen Analyse der Gase berechneten Menge Stickstoff. Ein Verbrennungsversuch mit Wasserstoff zeigte die Anwesenheit von Kohlenoxyd, wie sie nach der Anwendung von Pyrogallol zu vermuten war. Ganz genaue Resultate kann man leider nicht erwarten, da die Fehlerquellen der analytischen Manipulationen mit der grösseren Complicirtheit der Gasgemenge zunehmen und schliesslich gar zu kleine Volumina zurückbleiben. Ich kann mich daher nur so ausdrücken, dass die, von vornherein in diesem Falle unwahrscheinliche Reduktion von Stickoxyd bis zu Stickstoff durch meine Versuche nicht constatirt werden konnte, dass aber auch das Gegentheil bis zu einem geringen Grade nicht ausgeschlossen ist. Für alle praktischen Zwecke ist es übrigens ganz gleichgültig, ob das Stickoxyd nur bis zu Stickoxydul oder bis zu Stickstoff reducirt wird. Jedenfalls scheint nach diesen Versuchen auch bei

Ueberschuss von Sauerstoff eine Reduktion unterhalb NO einzutreten, wenn man bei Gegenwart von Wasser arbeitet, was für den Schwefelsäure-Kammerprocess sehr wichtig ist.

V. Stickstoff, schweflige Säure, Sauerstoff und Schwefelsäure von 1.32 specifischem Gewicht. Das Gasgemenge enthielt 18.9 pCt. NO, 34.4 pCt. SO₂, 44.7 pCt. Sauerstoff, 2.6 pCt. Stickstoff. Es zeigte sich keine merkliche Menge von Stickoxydul und eine so geringe Menge von überschüssigem Stickstoff, dass ich gerade hier mit Sicherheit behaupten darf, es habe sich kein solcher in der Reaktion gebildet.

VI. Dieselben Gase und Schwefelsäure von 1.455 spezifischem Gewicht. Die meisten Versuche misslangen durch Unreinheiten während der analytischen Operationen u. s. w., so dass schliesslich nur ein Versuch zu Ende geführt war, als die Arbeit aus äusseren Rücksichten zunächst abgebrochen werden musste. Hierbei war ganz sicher keine Stickstoffbildung eingetreten; dagegen zeigte das analytische Verfahren (Absorption durch absoluten Alkohol) eine geringe Menge Stickoxydul (1.6 pCt.). Ich möchte jedoch selbst die Bildung dieser geringen Menge N₂O bezweifeln, da sie mit den Ergebnissen der Versuchsreihen III und V in so direktem Widerspruch steht, dass ein einzelner Versuch um so weniger für entscheidend gelten kann, als nothgedrungen eine so unvollkommene Bestimmungsmethode angewendet werden musste. Ich fühle mich verpflichtet, jenes eine Resultat nicht zu verschweigen; sollte jedoch bei zahlreicherer, weiteren Versuchen die Bildung von N₂O nicht beobachtet werden, so wird man wohl jenes einzelne Resultat als durch einen Versuchfehler gefälscht ansehen dürfen.

Zum Schlusse darf ich nicht unterlassen, des unermüdlichen und sehr werthvollen Beistandes, welchen mir Hr. H. Schäppi bei dieser Untersuchung geleistet hat, mit bestem Danke zu gedenken.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

424. G. Lunge und Th. Steinkauler: Ueber die in den Sequoja-Nadeln enthaltenen Körper.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben im XIII. Jahrgange dieser Berichte S. 1656 eine Mitteilung über obigen Gegenstand gemacht und einen von uns isolirten neuen Kohlenwasserstoff, das Sequojen, C₁₃H₁₀, beschrieben. Wir erlauben uns nun, der Gesellschaft einige weitere Mittheilungen hierüber zu machen, müssen aber von vornherein den unvollständigen