

Abhandlung über Thebain, desjenigen Opiumalkaloides, dem Freund bis in die letzten Tage seines Lebens besondere Aufmerksamkeit schenkte, und bei dem er voraussah, daß es zum Morphin und Kodein in naher Beziehung stehe. Seine Voraussage hat sich in einer späteren Abhandlung über diesen Gegenstand glänzend bewahrheitet, indem es ihm gelang, das Thebain über das Bromkodinein in das Codein überzuführen.

Das Jahr 1895 brachte eine entscheidende Wendung in seiner Laufbahn. Durch Vermittlung Emil Fischers kam er als Dozent für Chemie an den physikalischen Verein nach Frankfurt a. M. Der wissenschaftliche Ruf, der dem jungen Dozenten vorausging, ließ ihn geeignet erscheinen, ein würdiger Nachfolger von Männern wie Boettger und Lepsius zu werden. Martin Freund hat die Hoffnung, die man auf ihn setzte, in reichem Maße erfüllt. Die schöne Stadt wurde ihm zur zweiten Heimat, dank der vielen freundschaftlichen Beziehungen, die er mit Frankfurter Bürgern unterhielt. An seiner neuen Arbeitsstätte erwuchsen ihm neue, dankbare Aufgaben. Galt es doch, den zahlreichen Mitgliedern des physikalischen Vereins, welche sich teils aus Gelehrten, teils aus einem feinsinnigen und interessierten Laienpublikum zusammensetzten, streng wissenschaftliche Vorträge auf chemischem Gebiete zu halten. Hier zeigte sich so ganz und gar die hervorragende, pädagogische Begabung Freunds. Er verstand es wie nur wenige Dozenten, die schwierigsten Kapitel der Chemie seinem Zuhörerkreis so anschaulich zu übermitteln, daß jeder davon Nutzen ziehen konnte. Dabei unterstützte ihn sein experimentelles Geschick und seine gute Rednerrgabe. Daneben fand er noch genügend Zeit, mit einigen Mitarbeitern in dem bescheidenen Laboratorium in der Stiftsstraße sich der Erforschung wissenschaftlicher Probleme zu widmen.

Während der akademischen Ferien hielt er besondere Kurse für Chemie ab, die einen großen Zulauf hatten, und viele Studenten entschlossen sich, während des Semesters ihre Studien unter seiner Leitung zu beenden. Kein Wunder, wenn das kleine Laboratorium nicht mehr ausreichte die Zahl der Studierenden zu fassen, so daß es durch einen Anbau vergrößert werden mußte. Während dieser Periode erschienen neue interessante Arbeiten auf dem Gebiete der Alkaloidchemie. Freund verstand es, in geschickter Weise die Barber-Griegard-Reaktion auf eine Anzahl Alkalioide auszudehnen. Cotarnin- und Hydrastinverbindungen wurden so in synthetische Laudanosinderivate verwandelt. Eine weitere Beleicherung der Thebainchenie zeigen die nächsten Abhandlungen, in welchen das Thebain zu Phenanthren und Pyren abgebaut wird. Durch Anwendung von Magnesiumbrombenzol auf Thebain entstehen neue Thebainderivate, die einiges Licht in den komplizierten Bau dieses interessanten Moleküls bringen. Nebenher untersuchte Freund auch noch andere Alkalioide, insbesondere das Veratrin und das Cytisin und prüfte mit Hilfe der Tafelschen elektrolytischen Reduktionsmethode viele Alkalioide auf die Anwesenheit von Doppelbindungen.

So entstand allmählich aus dem kleinen Laboratorium in der Stiftsstraße ein Forschungs- und Unterrichtsinstitut, das an Bedeutung so zunahm, daß die seither bewohnten Räume bei weitem nicht mehr ausreichten. Da gleichzeitig die Vergrößerung der im Hause untergebrachten physikalischen und elektrotechnischen Räume notwendig wurde, entschloß man sich zu einem Neubau. Das nach Freunds Plänen modern eingerichtete chemische Institut gewährte den Studierenden, deren Zahl sich durch die inzwischen neu gegründete Akademie gewaltig vergrößerte, genügend Raum. Im Jahre 1905 ernannte man Martin Freund zum hauptamtlichen Dozenten an der Akademie für Sozial- und Handelswissenschaft, woselbst er das Vertrauen seiner Kollegen in so hohem Maße genoß, daß man ihm in den Jahren 1907—1909 die Rektoratsgeschäfte übertrug.

In der letzten, etwa ein Dezennium umfassenden Arbeitsperiode seines Lebens war Freund mit Karl Flescher zu enger Arbeitsgemeinschaft verbunden, aus der eine große Anzahl von Abhandlungen hervorgegangen ist. Durch Einwirkung von substituierten Malonsäurechloriden auf aromatische Kohlenwasserstoffe der verschiedenartigsten Ringsysteme wurde eine allgemeine Methode zur Synthese von Indandionen aufgefunden, deren Abbau zu einer Darstellungsmethode aromatischer Polycarbonsäuren ausgearbeitet worden ist. Dieser Arbeitsperiode entstammt auch die Serie der Berberinabhandlungen von Freund und Flescher. Als praktischer Erfolg ist die Spaltung des Berberinmoleküls zu erwähnen, wobei als Spaltprodukt das Hydrastin erhalten wurde, dem die gleiche blutstillende Wirkung zukommt, wie dem seiner Zeit von Freund unter dem Namen „Stypticin“ in die Arzneikunde eingeführten Cotarninchlorhydrat.

Auch mit dem Schreiber dieser Zeilen war Martin Freund zu langjähriger, gemeinsamer Arbeit verbunden. Es war namentlich das Gebiet der Opiumalkaloide und von diesen wieder besonders das Thebain, dem die gemeinsame Forschungsarbeit gegolten hat. Die Anwendung neuerer Oxydations- und Reduktionsmethoden hat sich hier von großer Ergiebigkeit erwiesen. Die zahlreichen, neu aufgefundenen Substanzen dieser Körperlasse haben für die Erforschung der Konstitution der Opiumalkaloide Wichtigkeit erlangt. Das

Dihydrooxykodeinonchlorhydrat, eine der in gemeinsamer Arbeit erhaltenen neuen Substanzen, hat sich als therapeutisch brauchbar erwiesen und ist unter dem Namen „Eukodal“ in den Arzneischatz eingeführt worden.

Inzwischen wurde durch den genialen Plan des verstorbenen Oberbürgermeisters Dr. Adickes Frankfurt zur Universitätsstadt. Bei der Gründung der Universität im Jahre 1914 ernannte man Martin Freund zum Ordinarius für Chemie und zum Direktor des chemischen Instituts. Sein nie ermüdender Geist beschäftigte sich mit neuen Plänen, die der Errichtung eines großen chemischen Universitätsinstituts galten, in welchem die anorganische, organische und pharmazeutische Chemie eine Pflegestätte finden sollte. Allein, nur wenige Monate waren ihm vergönnt, in diesem nach seinen Plänen errichteten, herrlichen Neubau zu wirken. — Der unglückliche Krieg, sein tragischer Ausgang, der Kummer um den Verlust seiner so früh dahingeschiedenen Tochter, die Sorge um seine im Felde stehenden Söhne beugten ihm tief und nahmen ihm die Lebensfreudigkeit.

Martin Freund besaß ein offenes, heiteres Wesen, mit ausgeprägtem Sinn für die Natur. Große Reisen führten ihn durch ganz Europa, durch Ägypten und durch die Vereinigten Staaten von Amerika. Noch während seiner schweren Krankheit sprach er oft und gern von diesen Reisen und von den vielen Erinnerungen, die sich für ihn daran knüpfen. — In seinem trauten Heim gingen stets Gäste ein und aus und jeder, der das Glück hatte, dort Einkehr zu halten, war entzückt von der liebenswürdigen und fesselnden Art seiner Unterhaltung.

Am 13./3. 1920, wenige Tage vor seinem 57. Geburtstage, schloß er seine Augen, sein beredter Mund verstummte für immer. — Martin Freund ist nicht mehr. — In unserer tiefen Trauer um seinen Verlust dürfen wir es als Trost empfinden, mit einem solchen Manne gelebt zu haben; denn wer ihn gekannt, wer ihm im Leben näher getreten ist, der wird ihn nie vergessen.

[A. 55.]

Über die Gewinnung konzentrierter Salpetersäure aus nitrosen Gasen.

Von F. FOERSTER, TH. BURKHARDT und E. FRICKE.

(Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)

(Fortsetzung von S. 117.)

b) Einwirkung von Peroxyd-Sauerstoffgemischen von wachsender Peroxydkonzentration bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit und langer Versuchsdauer auf Salpetersäurelösungen von 65—80% HNO_3

Nachdem die Versuche 1—9 im wesentlichen die Kochschen Ergebnisse bestätigt und gezeigt hatten, daß man mit dessen Arbeitsweise über 70% HNO_3 kaum hinauskommt, bestand die Aufgabe der folgenden Versuchsreihen darin, die Wirkung der in der Einleitung erörterten, für die Erzielung stärkerer Säuren in Betracht kommenden Momente: Erhöhung der Peroxydkonzentration und Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischung, näher zu untersuchen. Vorversuche zeigten, daß mäßige Änderungen beider Momente nur geringe Wirkungen hatten, daß man sie also von vornherein tunlichst steigern mußte.

Da 1 l NO zur Umwandlung in N_2O_5 , 0,75 l O_2 braucht, kann das Mischungsverhältnis der Gase bis auf 1:0,75 abgeändert, der Partialdruck des Peroxyds gegenüber den Versuchen der Übersicht I also wesentlich gesteigert werden. Es wurde mit diesem Mischungsverhältnis gearbeitet, daran anschließend aber auch, zwecks eingehender Kennzeichnung der Wirkung der Änderung des Partialdruckes des Peroxyds, sowie zum Vergleich mit den früheren Versuchen, auch mit den Mischungsverhältnissen $\text{NO} : \text{O}_2 = 1:1$, $1:1,5$ und $1:2,5$.

Die weitere Abänderung der Versuchsbedingungen betraf die Strömungsgeschwindigkeit. Eine solche von 1 l NO/Std. erwies sich als noch gut innezuhalten, d. h. in bezug auf NO der 2,5. Teil der oben benutzten. Für die bisher benutzten NO-Mengen konnte also die Reaktionsdauer auf das 2,5-fache gebracht werden. Um so weitgehende Konzentrationsänderungen wie möglich zu erzielen, wurde jetzt bei jedem Versuch so viel NO angewandt, als das Gasometer faßte, d. h. 10 l NO, also jedesmal die gleiche Menge NO, und damit die Versuchsdauer jedesmal auf 10 Stunden festgelegt.

Zur Kennzeichnung der Versuchsbedingungen, insbesondere der Strömungsgeschwindigkeit der Gase, ist schließlich noch die Festsetzung der Flüssigkeitsmenge erforderlich, durch welche die benutzten Gasmengen während der Versuchsdauer hindurchgingen, sie bestimmt die Weglänge, auf der Gas und Flüssigkeit aufeinander wirken: es wurden stets 40 cm in Vorlage I benutzt von Salpetersäurelösungen, deren Anfangskonzentrationen in den einzelnen Versuchen der gleichen Reihe von 65—80% HNO_3 stiegen, also in ihren niedrigsten Brägen denen entsprachen, die mit den früheren Arbeits-

bedingungen leicht zu erreichen sind. Da das Wasser allein der für die Reaktion in Betracht kommende Stoff ist, und 40 ccm von 65% iger Säure 19,6 g H_2O , von 80% iger aber nur 11,7 g H_2O enthalten, werden die Bedingungen für die Ausnutzung der gleichen Menge H_2O bei Anwendung immer konzentrierterer Ausgangssäuren allmählich ungünstiger. Da aber 10 l NO von etwa 15°, entsprechend 12,5 g NO, nur 3,75 g H_2O zu ihrer Bindung brauchen, ist das Wasser in allen Fällen in großem Überschusse vorhanden.

Im übrigen war die Versuchsausführung die gleiche wie früher, nur wurde jetzt auch Vorlage II mit Salpetersäure und zwar stets mit 40 ccm 53% iger Säure beschickt, um bei der kleinen Strömungsgeschwindigkeit die Einwirkung der die Vorlage I verlassenden nitrosen Gase auf verdünntere Säuren auch noch kennen zu lernen. Vorlage III wurde wieder mit 50 ccm verdünntem Barytwasser gefüllt.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den folgenden Übersichten III—VI zusammengestellt. Von ihnen enthält Übersicht III die Ergebnisse aller Einzelbestimmungen jedes Versuchs; sie sollen zeigen, wie gearbeitet wurde, und welcher Grad von Übereinstimmung bei den verschiedenen, zur Untersuchung der Hauptvorlage I angewandten Arbeitsweisen erreicht wurde. Bei den folgenden Übersichten IV—VI wurden nur die wichtigsten Ergebnisse angeführt; die Versuche wurden aber auch hier in gleicher Weise durchgeführt, wie es sich aus Übersicht III ergibt. Betreffs der Einzelverhältnisse sei auf die Dissertation von Th. Burchardt¹¹⁾ verwiesen.

Zur Erleichterung der Übersicht sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuchsreihen in Übersicht VII noch besonders vereinigt für die verschiedenen Gasgemische und Ausgangssäurekonzentrationen.

Wie man sieht, gestattet die längere Versuchsdauer, bei dem früher benutzten, an Peroxyd ärmsten Gase vom Mischungsverhältnis 1:2,5 im Versuch 15 bei einer Anfangskonzentration von 64,8% HNO_3 eine Anreicherung auf 67,97% mit einer Ausnutzung von 14% der jetzt benutzten größeren Mengen Stickoxyd, während bei Versuch 7, 8, wo 30% des bei Versuch 15 benutzten Stickoxydes angewandt wurden, die Ausbeute 11,2% betrug und die Säure von 64,77 auf 65,68% brachte. Die Konzentration von 68,94% HNO_3 konnte bei der längeren Versuchszeit mit einer NO-Ausbeute von 8,6% auf 70,71% gesteigert werden, während bei Versuch 9 in nur 1½ Stunden die Ausbeute sowie die Anfangskonzentration 69,86% sich auf 6,48% belief. Soweit die Verschiedenheit der bei beiden Versuchsreihen angewandten NO-Mengen einen Vergleich zuläßt, ist also die Wirkung der verminderten Strömungsgeschwindigkeit deutlich vorhanden, aber keine bedeutende. Wenn nun bei Versuch 32 eine 75% ige Säure bei der kleinen Geschwindigkeit ihre Konzentration nur mehr innerhalb der Grenzen der Analysenfehler ändert, jedenfalls aber nicht verändert wird, wie es der Fall wäre, wenn die von den durchtretenden Gasen fortgeführten kleinen Salpetersäuremengen nicht durch langsame Nachbildung noch ergänzt würden, so dürfte eine nennenswerte Anreicherung über 75% HNO_3 hinaus auch mit noch weiter verminderter Strömungsgeschwindigkeit bei dem Mischungsverhältnis $NO : O_2 = 1:2,5$ praktisch kaum mehr erreichbar sein und in der Nähe dieser Konzentration wohl der diesem Mischungsverhältnis entsprechende und aus 69% iger Säure nur in

sehr langer Reaktionszeit und mit sehr kleiner Ausbeute zu erlangende Grenzwert gesucht werden.

Mit den stärkeren Gasen, schon mit dem Mischungsverhältnis 1:1,5 läßt sich aber 75% ige Säure noch anreichern, und auch eine Säure von 78,73% HNO_3 ging damit in 10 stündigem Versuche auf 79,10% hinauf. Damit werden die Angaben des in der Einleitung erwähnten Patentes der Höchster Farbwerke durchaus bestätigt.

Bei den noch stärkeren Gasgemischen werden aber ebenfalls bei etwa 79—80% HNO_3 die Ausbeuten, mit denen neue Salpetersäure gebildet wird, sehr gering, so daß man, wenn überhaupt, nur in sehr langer Reaktionszeit, also mit noch geringerer Strömungsgeschwindigkeit als der hier benutzten, und mit den höchst konzentrierten strömenden Gasen, über 80% HNO_3 hinaus gelangen könnte. Jedenfalls zeigte in Versuch 38 eine 87,3% ige Säure gegenüber Gas vom Mischungsverhältnis 1:1 bereits eine deutliche Konzentrationsverminderung, hier ist man also schon jenseits der mit solchem Gase auch günstigstenfalls zu erreichenden Konzentration. Wie langsam die Anreicherung der Salpetersäure bei höherer Konzentration unter den Bedingungen der Übersichten III—VI fortschreitet, zeigt folgende Gegenüberstellung: Das Konzentrationsbereich von 65—70% HNO_3 wird nach Versuch 16 und 17 mit Gasen vom Mischungsverhältnis 1:1 und 1:5 in 10 Stunden durchmessen, wenn 10 l NO gegen 40 ccm anfangs etwa 65% ige Säure strömen. Um das Bereich von 70—75% HNO_3 zu durchschreiten, aber müßte man bei der gleichen Strömungsgeschwindigkeit, wie sich aus Versuch 37, 19 und 21 abschätzen läßt, die dreifach bis vierfache Reaktionszeit, d. h. 30 bis 40 Stunden und dazu 30—40 l NO aufwenden, während die Konzentrationssteigerung von 75 auf 80% HNO_3 bei dieser Anordnung nur in einer Reihe von Tagen erreicht werden könnte.

Die die Anreicherung begünstigende Wirkung der Steigerung des Partialdruckes des Peroxyds ist, wie in Übersicht VII hervortritt, am stärksten beim Übergange vom Mischungsverhältnis von 1:2,5 zu dem von 1:1,5, also von 8- zu 4-fachem Sauerstoffüberschuß, während die weitere Konzentrationssteigerung des Peroxyds verhältnismäßig schwächer wirksam ist, trotzdem unter diesen Umständen die Konzentration des sich lösenden Peroxyds beträchtlich zunimmt, und dementsprechend die Geschwindigkeit des Vorganges $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$ steigen könnte. Dem steht aber entgegen, daß die den Gegenvorgang hemmende Wirkung des Sauerstoffes einerseits überhaupt immer schwächer wird, je geringer sein Überschuß wird, andererseits auch immer schwächer zur Geltung kommt, je weniger lebhaft die von der gesamten durchströmenden Gasmenge bestimmte Flüssigkeitsbewegung ist.

Was den dritten Reaktionsteilnehmer, das Wasser, anbelangt, so zeigt sich seine mit zunehmender Konzentration der Salpetersäure immer träge Wirkung darin, wie schnell dadurch die Mengen des in Vorlage I neu gebildeten N_2O_5 abnehmen (Übersicht VII). Obgleich mit steigender HNO_3 -Konzentration bei gegebener Gaszusammensetzung die von der Säure aufgenommenen Peroxydkonzentrationen stark wachsen, bleiben doch immer größere Mengen davon trotz der langen Versuchsdauer unverändert, so daß bei den Säuren über 75% HNO_3 die in N_2O_5 übergehenden Anteile des Peroxyds nur noch geringe Bruchteile des in ihnen gelöst bleibenden Peroxyds sind. Bemerkenswert aber ist, daß das Wasser in Salpetersäurelösungen auf Peroxyd noch zu

¹¹⁾ Dresden 1915.

Übersicht III. Mischungsverhältnis $NO : O_2 = 1:0,75$. 10 l NO angewandt. Strömungsgeschwindigkeit 1 l NO/St. Temperatur 15°.

Versuchs-Nummer	Angewandt g NO	Wieder-gefunden an NO		Vorlage I						Vorlage II mit 53,0-prozentiger HNO_3						% des angewandten NO gefunden					
		g	% der ange-wandten Menge	Konzentration der vorgelegten Säure in %		Gewichtszunahme der Vorlage in g	g Zunahme an		Durch Abblasen gefunden		Erreichte Konzentrat. d HNO_3 in %	Gewichtszunahme der Vorlage in %	Durch unzureichende Analyse geschätzte		Vorlage III gefunden g N	I	II	III			
				N_2O_4	Peroxyd		Prozent-	gehalt an	Peroxyd	Prozent-	gehalt an		Prozent-	gehalt an							
21	2,41	2,08	97,4	73,20	14,68	1,80	12,49		1,73	12,83	74,32	5,29	4,50	0,60	1,02	58,93	0,045	N_2O_5 Peroxyd	14,2	19,0	0,3
23	2,59	2,38	98,4	74,97	13,92	1,25	12,46		1,31	12,57	75,75	6,24	5,66	0,59	1,00	59,39	0,034	N_2O_5 Peroxyd	65,6	3,15	0,4
24	2,64	2,39	98,0	76,01	16,00	1,93	13,73	18,63	1,68	13,74	76,43	4,26	3,77	0,36	0,63	57,83	0,034	N_2O_5 Peroxyd	64,5	3,07	0,3
25	2,55	1,69	93,1	77,01	15,01	0,67	14,03	19,30	0,77	13,99	77,22	4,13	3,40	0,30	0,51	57,94	0,077	N_2O_5 Peroxyd	72,9	1,54	0,6
26	2,47	1,76	94,3	79,94	14,63	0,22	14,37	19,71	—	14,31	79,92	4,32	3,53	0,39	0,43	58,14	0,058	N_2O_5 Peroxyd	75,1	2,03	0,5

Übersicht IV. Mischungsverhältnis $\text{NO} : \text{O}_2 = 1 : 1$. 10 l NO angewandt. Temperatur 15°.

Versuchs-Nummer	Strömungsgeschwindigkeit in 1 NO/St.	Angewandt g NO	Wiedergefunden an NO		Vorlage I				Vorlage II mit 53,0-prozentiger Säure		Vorlage III gefunden g NO	% des angewandten NO gefunden in Vorlage					
			g	% der angewandten Menge	Konzentration der vorgelegten Säure in %	Gewichtszunahme der Vorlage in g	Durch unmittelbare Analyse gefunden		Durch Abblasen bestimmte, erreichte Konzentration der HNO_3 in %	Prozentgehalt an Peroxyd	Prozentgehalt an Peroxyd	Erreichte Konzentration der HNO_3 in %	als	I	II	III	
							g Zunahme als	N_2O_5	Peroxyd					I	II	III	
16	1,04	12,29	11,35	92,45	64,84	13,39	5,75	7,09	10,26	70,05	1,15	59,24	0,13	N_2O_5 Peroxyd	26,0 37,6	24,1 3,65	1,1
37	1,02	12,93	12,93	99,8	69,86	11,21	2,88	8,14	12,01	72,13	2,12	62,02	0,46	N_2O_5 Peroxyd	12,4 41,0	36,2 6,72	3,6
28	1,00	13,09	12,72	97,2	75,35	12,30	0,92	11,41	16,34	76,14	1,06	61,30	0,26	N_2O_5 Peroxyd	3,90 56,9	31,1 3,27	2,0
29	1,00	12,98	12,69	97,7	77,35	12,05	0,73	11,42	16,36	77,59	1,45	—	0,31	N_2O_5 Peroxyd	3,14 57,4	30,4 4,51	2,4
30	1,00	12,58	12,50	99,3	80,08	13,00	0,38	12,71	17,87	80,17	1,47	59,77	0,28	N_2O_5 Peroxyd	1,67 65,9	25,0 4,55	2,2
38	1,00	12,83	12,73	99,2	87,32	15,69	0,02	15,51	20,76	86,92	0,84	57,68	0,26	N_2O_5 Peroxyd	0,07 78,8	15,8 2,43	2,1
14	2,36	12,83	12,96	101,1	64,87	13,27	5,68	7,96	11,65	69,36	1,41	60,22	0,44	N_2O_5 Peroxyd	24,7 40,7	28,2 4,35	3,4
27	1,95	12,93	12,56	97,1	74,87	10,80	0,66	10,24	15,05	75,23	2,03	61,88	0,51	N_2O_5 Peroxyd	2,85 51,6	32,3 6,36	4,0

Übersicht V u. VI. Angewandt 10 l NO. Strömungsgeschwindigkeit 11 NO/St. Temperatur 15°.

Versuchs-Nummer	Angewandt g NO	Wiedergefunden an NO		Vorlage I				Vorlage II mit 53,0-prozentiger Säure		Vorlage III gefunden g NO	% des angewandten NO gefunden in Vorlage					
		g	% der angewandten Menge	Konzentration der vorgelegten Säure in %	Gewichtszunahme der Vorlage in g	Durch unmittelbare Analyse gefunden		Durch Abblasen bestimmte, erreichte Konzentration der HNO_3 in %	Prozentgehalt an Peroxyd	Prozentgehalt an Peroxyd	Erreichte Konzentration der HNO_3 in %	als	I	II	III	
						g Zunahme als	N_2O_5	Peroxyd					I	II	III	
Mischungsverhältnis $\text{NO} : \text{O}_2 = 1 : 1,5$.																
17	12,60	12,37	98,1	64,84	9,82	5,37	4,63	7,06	69,06	1,28	61,99	1,05	N_2O_5 Peroxyd	23,7 24,0	38,0 4,2	8,3
35	12,77	12,76	99,9	69,23	7,66	2,75	4,90	7,63	71,65	2,43	64,00	1,23	N_2O_5 Peroxyd	12,0 25,0	45,2 8,1	9,6
33	12,60	12,23	97,1	75,42	7,93	0,63	7,41	11,28	76,42	2,28	63,32	0,94	N_2O_5 Peroxyd	2,76 38,4	41,0 7,5	7,5
34	12,85	12,84	99,9	78,73	9,07	0,32	8,70	12,87	79,10	1,97	63,18	0,87	N_2O_5 Peroxyd	1,42 44,2	44,1 6,4	6,8
Mischungsverhältnis $\text{NO} : \text{O}_2 = 1 : 2,5$.																
15	12,72	12,19	95,8	64,84	5,95	3,20	2,53	4,13	67,97	1,30	61,94	3,03	N_2O_5 Peroxyd	14,0 13,0	38,6 6,4	23,8
31	12,69	12,40	97,7	68,94	4,72	2,71	2,71	4,45	70,71	2,30	—	3,09	N_2O_5 Peroxyd	8,6 14,0	43,1 7,6	24,4
32	13,14	12,59	95,9	75,35	4,22	0,23	3,88	6,24	75,58	2,08	64,28	3,38	N_2O_5 Peroxyd	0,97 19,3	43,1 6,7	25,7

Übersicht VII.

Mischungsverhältnis $\text{NO} : \text{O}_2$	65% HNO_3				69–70% HNO_3				75–76% HNO_3				79–80% HNO_3			
	Prozent des angew. NO gefunden als		Erreichte Konzentrationen an		Prozent des angew. NO gefunden als		Erreichte Konzentrationen an		Prozent des angew. NO gefunden als		Erreichte Konzentrationen an		Prozent des angew. NO gefunden als		Erreichte Konzentrationen an	
	N_2O_5	Peroxyd	HNO_3 Prozent (Ausgangskonzentr.)	Prozent Peroxyd	N_2O_5	Peroxyd	HNO_3 Prozent (Ausgangskonzentr.)	Prozent Peroxyd	N_2O_5	Peroxyd	HNO_3 Prozent (Ausgangskonzentr.)	Prozent Peroxyd	N_2O_5	Peroxyd	HNO_3 Prozent (Ausgangskonzentr.)	Prozent Peroxyd
1 : 0,75	33,73	41,42	70,73 (64,84)	11,03	14,24	53,54	72,94 (70,49)	15,23	5,56	64,51	75,75 (74,97)	17,40	0,96	75,11	79,92 (79,94)	19,71
1 : 1	25,98	37,63	70,05 (64,84)	10,26	12,35	40,97	72,13 (69,86)	12,01	3,90	56,85	76,14 (75,35)	16,34	1,67	65,88	80,17 (80,08)	17,87
1 : 1,5	23,69	23,96	69,06 (64,84)	7,06	11,95	25,02	71,65 (69,23)	7,63	2,76	38,38	76,42 (75,42)	11,28	1,42	44,16	79,10 (78,73)	12,87
1 : 2,5	13,98	12,98	67,97 (64,84)	4,13	8,63	13,95	70,71 (68,94)	4,45	0,97	19,26	75,58 (75,35)	6,24	—	—	—	—

wirken vermag, wenn die Zusammensetzung der Lösung die des Hydrates $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 77%, also das Gleichgewicht



überschritten hat.

Zur Kennzeichnung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit der Gase wurden die Versuche Nr. 14 und 27 in Übersicht IV besonders angestellt; sie sind mit Nr. 16 und 28 der gleichen Übersicht vergleichbar und zeigen, wie dies oben schon ausgesprochen ist, daß die Wirkung der Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit für den Umsatz einer gegebenen NO -Menge im betrachteten Konzentrationsgebiet keine bedeutende ist. Auch hier stehen zwei Momente einander entgegen: die dem Umsatz günstige Verlängerung der Reaktionszeit und die ihm ungünstige Verschlechterung der Gegeneinanderbewegung von Gas und Flüssigkeit bei trügerem Gasstrom. Letzterer Umstand ist von der Säurekonzentration jedenfalls wenig abhängig, ersterer dagegen wird sich um so stärker geltend machen, je trüger die Reaktion schon an und für sich ist. Der Einfluß der verminderten Strömungsgeschwindigkeit wird also, wie es auch die Kochschen Versuche schon lehrten, gerade in stärkerer Säure deutlicher hervortreten: Bei der 75%igen Säure hat eine Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit auf die Hälfte eine Zunahme des entstandenen N_2O_5 von 0,66 auf 0,92 g, bei 65%iger Säure aber eine Verminderung auf $\frac{1}{2,38}$ von 5,68 auf nur 5,75 g zur Folge. Man wird also die Strömungsgeschwindigkeit an Peroxyd reicher Gase ohne erheblichen Ausbeuteverlust auch auf 21 NO/Std. gegen 40 ccm Säure halten dürfen, solange die Säurekonzentration 70% noch nicht überschritten hat.

Endlich erlauben die vorstehenden Versuchsreihen auch ein Urteil über das Maß, in dem die salpetrige Säure oder ihr Anhydrid bei der Einwirkung des Peroxyds aufstärkere Salpetersäurelösungen bestehen bleibt. Die an Peroxyd reichen Gasgemische der Mischungsverhältnisse 1:0,75 und 1:1 ergaben auch zwischen 65 und 70%iger Salpetersäure noch moosgrün gefärbte Lösungen in Vorlage I; erst bei weiter steigender Konzentration der Salpetersäure mischen sich der Farbe der Lösung immer mehr braune Töne zu, bis sie schließlich von 75% HNO_3 ab rein braun erscheint. Bei einem Mischungsverhältnis von 1:2,5 dagegen trat, wie bei Besprechung der Übersicht I schon betont wurde, die braunstichige Farbe schon bei 62% HNO_3 auf, und bei 65% HNO_3 war die Säure rein braun. Dieser Unterschied erklärt sich ohne weiteres, da einerseits die Zunahme des Partialdruckes des Peroxyds für die Gleichgewichte $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ und $2 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ eine Zunahme der Konzentration des N_2O_3 , andererseits die Abnahme des Partialdruckes des freien Sauerstoffs für das Gleichgewicht: $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}$ eine Abnahme sowohl der Geschwindigkeit, mit der NO oxydiert, als auch der, mit der N_2O_3 verflüchtigt wird, bedeutet. Bei einem besonderen Versuche (Nr. 36) wurde das Gas vom Mischungsverhältnis 1:1 nur so lange durch die anfangs 69,23%ige Säure geleitet, bis die Grünfärbung in der Vorlage I eben von der Braunfärbung überdeckt war. Dazu war die 6,0 l NO entsprechende Peroxydmenge und demgemäß die Versuchsdauer von 6 Stunden erforderlich. Es bildeten sich 1,88 g N_2O_5 , während in der gleichen Ausgangssäure mit 10 l NO 2,88 g N_2O_5 gebildet waren; 60% von diesen wären 1,74 g, was mit jener Menge angesichts der allmählichen Geschwindigkeitsabnahme der Reaktion befriedigend übereinstimmt. Somit schreitet die N_2O_5 -Bildung stetig fort, gleichgültig, ob man an der Farbe der Lösung das Vorhandensein von N_2O_3 wahrnehmen kann oder nicht. Daraus darf man schließen, daß, auch wenn kein N_2O_3 sich mehr durch seine Farbe bemerkbar macht, es doch als Zwischenprodukt bei der Einwirkung des Peroxyds auf Wasser nach wie vor auftritt. Je langsamer aber letztere Reaktion verläuft, je kleiner also die Konzentration des freien Wassers in der Lösung ist, um so kleiner müssen die Mengen N_2O_3 sein, die durch das Gleichgewicht: $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ erzeugt werden, und die Anteile hiervon, die sich gegenüber der oxydierenden und der verdampfenden Wirkung auch kleinen Sauerstoffüberschusses in der Lösung halten können. Der Mechanismus der Salpetersäurebildung aus nitrosen Gasen, Sauerstoff und Wasser ist also bei gewöhnlicher Temperatur bis in die dabei höchst erreichbaren Salpetersäurekonzentrationen der gleiche.

Was endlich den Befund an Vorlage II anbelangt, so werden dadurch nur frühere Beobachtungen bestätigt. Die in diese Vorlage eintretenden Gase sind auch da, wo in Vorlage I nur geringe N_2O_5 -Bildung statt hat, angesichts der starken Löslichkeit des Peroxyds in den starken Säuren, sehr viel verdünnter als die Ausgangsgase. Verhältnismäßig am stärksten sind die nach Vorlage II gehlangenden Gase bei den Mischungsverhältnissen 1:5 und 1:2,5. Aber selbst bei diesen geben die bei Anwendung 65-prozentiger Ausgangssäure aus Vorlage I austretenden Gase in Vorlage II aus dem gleichen Volumen 53-prozentige Säuren noch nicht jene Ausgangssäure, sondern höchstens 62-prozentige Säure. Wollte man die Absorption der nitrosen Gase systematisch durchführen, so müßte man nach diesen Versuchen in Vorlage II mit einer umso stärkeren Säure als 53-prozentigen anfangen, je höher der Partialdruck des Peroxyds ist.

c) Die Beziehungen des Gleichgewichts $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ zu den Ergebnissen der vorbeschriebenen Versuche.

Im vorstehenden ist die Wirkung des Partialdruckes des Stickstoffperoxyds bei seiner Einwirkung auf das Wasser der Salpetersäurelösungen erörtert worden, aber sein genauer Betrag wurde nicht angegeben und konnte nicht angegeben werden, da dazu eine genauere Kenntnis des Molekularzustandes dieser Verbindung in den benutzten Gasgemischen erforderlich war. Diese wurden daher nur nach den zu ihrer Herstellung benutzten Mengen Stickoxyd und Sauerstoff gekennzeichnet. Diese Lücke unserer Ausführungen muß noch ausgefüllt werden.

Daß das seiner atomistischen Zusammensetzung nach der Formel NO_2 entsprechende Gas nicht aus einer einheitlichen Molekelart besteht, sondern die Moleküle N_2O_4 und NO_2 enthalten, die miteinander im Gleichgewicht $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ stehen, ist lange bekannt. Man weiß, daß bei Atmosphärendruck erst oberhalb 140° die N_2O_4 -Moleküle praktisch vollkommen verschwunden sind, und daß andererseits die Polymerisation des NO_2 zu N_2O_4 beim Verflüssigungspunkt des Gases unter Atmosphärendruck, bei $+25^\circ$, noch nicht vollständig ist. Aus NO und O_2 durch vollkommene Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte nitrose Gase enthalten also stets beide Molekelarten, deren Mischungsverhältnis durch den neben ihnen vorhandenen Sauerstoff stark beeinflußt wird, insfern er, wenn das ganze Gasgemisch unter Atmosphärendruck steht, den Partialdruck bestimmt, unter dem das Gemisch von NO_2 und N_2O_4 steht. Da das Gleichgewicht $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ mit steigendem Druck sich rechtsseitig verschieben muß, sind in den verschiedenen, aus NO und O_2 hergestellten oben benutzten Gasgemischen, auch wenn sie von der gleichen Menge NO ausgingen, wechselnde Mengen N_2O_4 und NO_2 vorhanden, und zwar besteht ein um so größerer Teil des nitrosen Gases aus N_2O_4 , je größer sein Partialdruck, je kleiner also der gleichzeitig anwesende Überschuß an Sauerstoff ist. Während wir bisher das Gemisch beider Molekelarten als Stickstoffperoxyd zusammenfaßten, kommt es nun darauf an, festzustellen, welcher Anteil des Gases aus Stickstoffperoxyd, NO_2 , und welcher aus Distickstofftetroxyd, N_2O_4 , besteht.

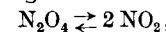
Wurde ursprünglich z. B. 1 Vol. NO mit 0,75 Vol. O_2 gemischt, so waren es, da nach dem oben Gesagten die Gase im Mittel 3% N_2 enthielten, in Wirklichkeit 0,97 Vol. NO , 0,7275 Vol. O_2 , 0,0525 Vol. N_2 .

Nach vollständiger Oxydation zu Peroxyd verblieben, wenn dieses ganz aus N_2O_4 -Molekülen bestände: 0,485 Vol. N_2O_4 , 0,2425 Vol. O_2 , 0,0525 Vol. N_2 . In Wirklichkeit ist aber ein Teil des Tetroxyds zu Dioxyd dissoziiert.

Nehmen wir an, daß, wenn ursprünglich alles Peroxyd als N_2O_4 einen Augenblick vorgelegen hätte, von 1 Vol. N_2O_4 der Bruchteil x_1 dissoziiert ist. Dann ist die Zusammensetzung des Gasgemisches: $(1-x_1)$ 0,485 Vol. N_2O_4 , $2x_1$ 0,485 Vol. NO_2 , 0,2425 Vol. O_2 , 0,0525 Vol. N_2 , d. h. $(1+x_1)$ 0,485 Vol. Peroxyd, 0,295 Vol. fremdes Gas. Steht das Ganze, wie bei allen eben beschriebenen Versuchen unter Atmosphärendruck, so ist der Partialdruck y_1 des Peroxyds in Bruchteilen der Atmosphäre bestimmt durch:

$$y_1 = \frac{(1+x_1) 0,485}{(1+x_1) 0,485 + 0,295} \quad (\alpha)$$

Für die beiden Unbekannten dieser Gleichung (α) liefert das Massenwirkungsgesetz die erforderliche zweite Gleichung. Dieses Gesetz ergibt für das Gleichgewicht:



wenn man die Druckanteile von N_2O_4 und NO_2 mit denen N_2O_4 und NO_2 am Gesamtdruck, den dieses System ausübt, und der = gesetzt sei, teilnehmen, mit $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ und p_{NO_2} bezeichnet

$$\frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = K, \quad (\beta)$$

wobei K die auf Partialdrucke bezogene Dissoziationskonstante des Gleichgewichts für irgend eine konstant gedachte Temperatur ist. Ist x der von 1 Vol. N_2O_4 dissozierte Anteil, so ist, da P von $1-x$ $+2x = 1+x$ Mol ausgeübt wird, $P: 1+x = p_{\text{N}_2\text{O}_4}: 1-x$ und $P: 1+x = p_{\text{NO}_2}: 2x$. Setzt man die hieraus sich ergebenden Werte von $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ und p_{NO_2} in Gleichung (β) ein, so ergibt sich:

$$\frac{4 \text{Px}^2}{(1+x)(1-x)} = \frac{4 \text{Px}^2}{1-x^2} = K. \quad (\gamma)$$

Der Wert von P ist der Druck des Systems $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$; ist dieses mit fremden Gasen verdünnt, so ist also P der Partialdruck des Peroxyds in dieser Gasmasse, der oben mit y_1 bezeichnet wurde. x , der dissozierte Bruchteil von 1 Mol N_2O_4 , ist gleichbedeutend dem Volumenbruchteil von N_2O_4 , wenn man dieses ursprünglich sich undissoziert denkt; x entspricht also der oben mit x_1 bezeichneten Größe. Wird dies in (γ) eingesetzt, so erhält man:

$$\frac{y_1 x_1^2}{1-x_1^2} = \frac{K}{4} \quad (\delta)$$

In ähnlicher Weise findet man für die anderen Gasgemische Gleichungen mit den jeweils zusammengehörenden Werten y_2 und x_2 für das Gemisch 1:1, y_3 und x_3 für 1:1,5 und y_4 und x_4 für 1:2,5.

Für den Wert der Konstanten K haben wir die Ergebnisse der sorgfältigen Untersuchungen von A. N a u m a n n¹²⁾ und von E. und L. N a t h a n s o n¹³⁾, aus denen schon F. H a b e r¹⁴⁾ für mehrere Temperaturen die Dissoziationskonstanten berechnet hat. Unter diesen Temperaturen fehlt die bei den vorbeschriebenen Versuchen durchgehends benutzte von 15°, sowie die noch weiterhin wichtige von 30°. Hierfür mußten die Dissoziationskonstanten gefunden werden.

Dazu dient die Gleichung der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K'}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

darin für unseren Fall q die beim Dissoziationsvorgange verbrauchte Wärmetönung, R die Gaskonstante und K' die wahre, d. h. auf Konzentrationen bezogene Dissoziationskonstante ist, während K , wie erwähnt, sich auf Partialdruck bezieht. Da in der Gasgleichung $pv = RT$ unter v das Volumen von 1 Mol verstanden wird, die Konzentration also $c = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$ ist, besteht, da nach dem Massenwirkungsgesetz $K' = \frac{(c_{NO_2})^2}{c_{N_2O_4}}$ ist, für den vorliegenden Fall zwischen beiden Konstanten die Beziehung:

$$K' = \frac{K}{RT}.$$

Da das für die Dissoziation des Stickstoffperoxyds in Betracht kommende Temperaturgebiet 100° nur wenig übersteigt, kann die Dissoziationswärme als von der Temperatur unabhängig gelten, und die Gleichung der Reaktionsisochore nach den beiden Variablen K' und T integriert werden. So erhält man für die Temperaturen T_1 und T_2 , von denen T_2 höher als T_1 liegen soll:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

oder unter Ersatz von K' durch K

$$\ln \frac{K_2}{T_2} - \ln \frac{K_1}{T_1} = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

und unter Übergang zu den dekadischen Logarithmen:

$$\log \frac{K_2}{T_2} - \log \frac{K_1}{T_1} = 0,4343 \cdot \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Aus den vorliegenden Bestimmungen für zwei gegebene Temperaturen ist q in Übereinstimmung mit der unmittelbaren Messung zu 12 900 Cal. gefunden worden¹⁵⁾. Setzt man $R = 2$ Cal., so hat man schließlich:

$$\log \frac{K_2}{T_2} - \log \frac{K_1}{T_1} = \frac{0,4343 \cdot 12900}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Für 49,7° ist K gut bekannt und nach den Messungen der Brüder N a t h a n s o n = 0,80 zu setzen¹⁶⁾. Da dann $T_2 = 273 + 49,7$ ° ist, kann man für die bei den vorbeschriebenen Versuchen herrschende Temperatur von 15°, also für $T_1 = 273 + 15$ °, sowie für die noch zu benutzende Temperatur von 30° die Werte von K_1 berechnen. Sie ergeben sich zu

$$K_{15} = 0,0644.$$

$$K_{30} = 0,205.$$

Setzt man den Wert für K_{15} in die Gleichung (δ) und zugleich die Werte von y_1 aus (α) ein, so erhält man für 15° und für x_1 die Gleichung:

$$\frac{(1 + x_1) 0,485}{(1 + x_1) 0,485 + 0,295} \cdot \frac{x_1^2}{1 - x_1^2} = \frac{0,0644}{4} = 0,0161 \text{ oder}$$

$$\frac{x_1^2}{[(1 + x_1) 0,485 + 0,295] (1 - x_1)} = 0,0332.$$

Entsprechend gewinnt man für x_2 , x_3 , x_4 die Gleichungen:

$$\frac{x_2^2}{[(1 + x_2) 0,485 + 0,545] (1 - x_2)} = 0,0332$$

$$\frac{x_3^2}{[(1 + x_3) 0,485 + 1,045] (1 - x_3)} = 0,0332$$

$$\frac{x_4^2}{[(1 + x_4) 0,485 + 2,045] (1 - x_4)} = 0,0332.$$

¹²⁾ Liebigs Ann. Suppl. VI, 205 [1868].

¹³⁾ Wied. Ann. 24, 454 [1885]; 27, 606 [1886].

¹⁴⁾ Thermodynamik technischer Gasreaktionen S. 133.

¹⁵⁾ Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie. 7. Aufl. S. 687.

¹⁶⁾ Ebenda S. 485; vgl. auch F. H a b e r, Thermodynamik technischer Gasreaktionen S. 133; die dort be-

Durch Einführung des Wertes von K_{30} erhält man vier analoge Gleichungen für die auf 30° bezüglichen Beträge von x_2 bis x_4 . Aus den Gleichungen wurden folgende Werte berechnet:

für 15°		für 30°	
$x_1 = 0,155$	$y_1 = 0,655$ at	$x_1 = 0,265$	$y_1 = 0,675$ at
$x_2 = 0,175$	$y_2 = 0,511$ "	$x_2 = 0,295$	$y_2 = 0,535$ "
$x_3 = 0,207$	$y_3 = 0,359$ "	$x_3 = 0,344$	$y_3 = 0,384$ "
$x_4 = 0,256$	$y_4 = 0,229$ "	$x_4 = 0,412$	$y_4 = 0,251$ "

Für 15° ergibt sich hiernach für die vier oben benutzten Gasgemische nach vollständiger Oxydation folgende Zusammensetzung:

Mischungsverhältnis	Zusammensetzung des Gasgemisches nach der Oxydation in Vol.-%			
	N_2O_4	NO_2	O_2	N_2
1 : 0,75	48,0	17,5	28,4	6,1
1 : 1	35,9	15,9	43,5	5,4
1 : 1,5	23,6	12,3	59,5	4,6
1 : 2,5	13,6	9,3	73,1	4,0

Es wurde schließlich auch nicht unterlassen, diese Ergebnisse unmittelbar für die untersuchten Gasgemische durch Versuche zu prüfen. Dafür wurden die Litergewichte dieser Gasgemische ermittelt und zur Auswertung der so gewonnenen Zahlen in der dabei untersuchten Menge des Gases der Gehalt an Peroxyd, Sauerstoff und Stickstoff durch Analyse bestimmt.

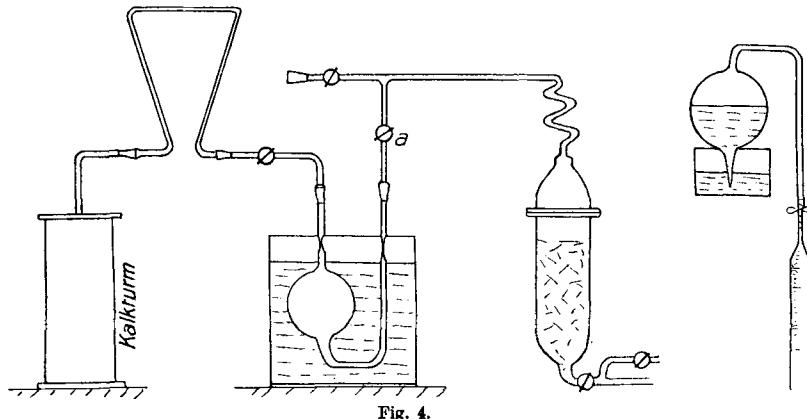
Es wurde folgendermaßen gearbeitet: An den Oxydationsraum, wie er oben beschrieben ist, wurde, wie es Fig. 4 zeigt, durch Hahn a und einen Schliff ein etwa 300 ccm fassendes kugelförmiges Gefäß angeschlossen. Ein- und Austrittsrohr sind capillar und zudem je an einer Stelle stark verjüngt. Durch einen Schliff und ein federndes Rohr gehn die Gase von hier in einen Kalkturm. Die Kugel wird bis an die Verjüngungsstellen mit Wasser ausgewogen und so ihr Volumen bestimmt, dann getrocknet, mit Luft gewogen und schließlich in die Versuchsanordnung eingesetzt, so daß sie bis an die Verjüngungsstellen sich in einem Bade konstanter Temperatur befindet. Diese wurde zunächst auf 15° gehalten; da aber zumal aus den konzentrierten Gasgemischen bei dieser unter dem für Atmosphärendruck geltenden Siedepunkt des Peroxyds liegenden Temperatur leicht Flüssigkeitsniederschläge auftreten, wurden die meisten Versuche bei 30° ausgeführt. Das zu untersuchende Gasgemisch wurde von unten nach oben durch die Kugel geleitet, bis mindestens das Zehnfache der Fassung der Kugel hindurchgegangen war, dann wurde diese an den Verjüngungsstellen rasch abgeschmolzen und zusammen mit den abgeschmolzenen Stücken gewogen.

So ergab sich unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand beim Einschmelzen und Wägen das Litergewicht des eingeschmolzenen Gases bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck¹⁷⁾, sowie das Gewicht der eingeschmolzenen Gasmasse.

Zur Analyse wurde die Kugel, wie es Fig. 4 zeigt, mit einer H e m p e l s c h e n Gasbürette verbunden und die Spitze des anderen Ansatzrohres unter luftgesättigtem Wasser abgebrochen. Das Wasser stürzt in die Kugel hinein, indem es das Peroxyd löst. War der Gasrest farblos, so wurde die andere Capillare im Schlauch abgebrochen, das Gas in die Bürette übergesaugt, auf Sauerstoff und Stickstoff analysiert, und alsdann das Wasser, welches das Peroxyd aufgenommen hatte, sofort mit einer gemessenen überschüssigen Menge

rechneten K-Werte sind die Quadratwurzel der Reziproken der hier eingeführten; s. auch K. Schreber, Z. physik. Chem. 24, 651 [1897].

¹⁷⁾ Vgl. F. K o h l r a u s c h, Leitfaden d. prakt. Physik.



Barytwasser versetzt, auf 500 ccm aufgefüllt und aliquote Teile mit Permanganat oder Schwefelsäure titriert. Da bei der letzteren Titration die Kohlensäure der Luft leicht einen kleinen Fehler veranlassen kann, ist sie die weniger genaue. Die Permanganattitration allein genügt, wenn man die während der Absorption des Peroxyds eingetretene Oxydation der salpetrigen Säure berücksichtigt. Das kann folgendermaßen geschehen:

Seien im Gasrest a g O₂, b g N₂ vorhanden, und werden c g Stickstoffperoxyd aus der Permanganattitration gefunden, und waren ursprünglich z g Peroxyd im Gasvolumen, so bestand dies aus:

$$\left[a + \frac{16}{92} (z - c) \right] g O_2, b g N_2 u. z g Peroxyd.$$

das Gewicht des Kugelinhals betrug f g. Dann hat man für z die Gleichung:

$$a + \frac{16}{92} (z - c) + b + z = f.$$

Zieht man die Volumina von Sauerstoff und Stickstoff vom Volumen des gesamten Gases ab, so hat man das Volumen, welches z g Peroxyd einnahmen, also seine Dampfdichte Δ unter den Versuchsbedingungen.

Aus dieser ergibt sich durch Vergleich mit der Dampfdichte des N₂O₄ unter den gleichen Bedingungen der dissozierte Anteil

$$x = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}$$

Ein Beispiel mag diese Bestimmungsweise erläutern:

Ein Gasgemisch 1:0,75 ergab das Litergewicht 2,599 g bei 0° und 760 mm Hg-Druck. Das Volumen der Glaskugel betrug 283,95 ccm dagegen war das Gas bei 30° und 747 mm Hg-Druck eingefüllt worden; es wären also bei 0° und 760 mm Hg-Druck 251,75 ccm Gas darin; diese wiegen $251,75 \times 0,002599 \text{ g} = 0,6542 \text{ g} = f$.

Bei der Analyse verblieben bei 19° und 745,4 mm Hg-Druck

$$57,1 \text{ ccm } O_2 \text{ u. } 26,7 \text{ ccm } N_2 \\ d. h. 0,0732 \text{ g } O_2 = a \text{ u. } 0,0299 \text{ g } N_2 = b.$$

Das zur Aufnahme des Peroxyds benutzte Wasser verbrauchte (neben 39,9 ccm 0,2813-n-Ba(OH)₂) 79,0 ccm 0,1-n.-Permanganat, d. h. 0,3634 g Peroxyd waren ohne Sauerstoffverbrauch darin in Nitrat und Nitrit übergegangen = c. Somit z = 0,5232 g Peroxyd (während aus dem Verbrauch an Barytwasser die Peroxydmenge sich zu 0,5163 g ergibt).

Da zur Oxydation $\frac{16}{92} (0,5232 - 0,3634) = 0,0279 \text{ g} = 19,52 \text{ ccm}$ Sauerstoff verbraucht wurden, enthielt das Gasgemisch:

$$0,1011 \text{ g } O_2 = 70,73 \text{ ccm} \\ 0,0299 \text{ g } N_2 = 23,95 \text{ ccm} \\ 0,5232 \text{ g Peroxyd} = 157,07 \text{ ccm} \\ 0,6542 \text{ g} \quad 251,75 \text{ ccm}$$

Das Peroxyd in diesem Gasgemisch hatte also das Litergewicht $\frac{0,5232 \cdot 1000}{157,07} = 3,33 \text{ g}$, während das des N₂O₄ bei 0° und 760 mm Hg-Druck = 4,1126 g beträgt; also ist der Dissoziationsgrad

$$x = \frac{4,1126 - 3,33}{3,33} = 0,234.$$

Auf solche Weise ergaben sich die folgenden Werte:

Übersicht VIII.

Ursprüngliches Gasgemisch NO : O ₂	Temperatur in °C.	Barometerstand in mm Hg	Dissoziationsgrad gef. ber. ¹⁸⁾
1 : 0,75	15,0	743,4	0,138
1 : 0,75	15,0	734,6	0,177
1 : 0,75	30,0	747,0	0,234
1 : 1,0	30,0	736,1	0,287
1 : 1,5	30,0	739,8	0,337
1 : 2,5	30,0	739,9	0,452
			0,158 0,265 0,295 0,344 0,412

Die Übereinstimmung ist nach der großen Zahl von Einzelbestimmungen, deren Ergebnis schließlich der gefundene Dissoziationsgrad ist, keine zu ungünstige; im folgenden werden die aus den älteren

¹⁸⁾ Die oben berechneten x-Werte gelten streng genommen nur unter der Voraussetzung, daß das gesamte Gas unter 760 mm Quecksilberdruck steht; man überzeugt sich aber mit Hilfe von Gleichung 7, daß die den beobachteten Barometerständen entsprechenden Änderungen von P gegenüber den für y gefundenen Werten die Beiträge von x nur etwa um 1% erhöhen; die genaue Umrechnung wurde daher unterlassen.

Bestimmungen berechneten Werte benutzt, da jene mit reinem Peroxyd gewonnen wurden.

Vergleicht man nun hiernach die nach den Tabellen III bis VII in stärkeren Salpetersäurelösungen aus den verschiedenen Gasmischungen gelösten Mengen Peroxyd mit dem Partialdruck des N₂O₄ in den eintretenden Gasen, so gewinnt man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse. Dabei wurde von den aus den verdünntesten Gasen, also aus der Mischung NO : O₂ = 1:2,5, durch die Salpetersäure aufgenommenen Mengen Peroxyd als den vom Fehler der Verdampfung bei der analytischen Bestimmung freiesten ausgegangen und daraus für die anderen Gemische die dem Partialdruck des N₂O₄ proportionalen Mengen berechnet.

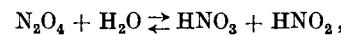
Übersicht IX.

Ursprüngliches Mischungs- verhältnis der Gase NO : O ₂	Partialdruck in % des Gesamt- druckes als Per- oxyd als N ₂ O ₄	% Peroxyd gelöst in					
		65% HNO ₃		69% HNO ₃		75% HNO ₃	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1 : 0,75	65,5	48,0	11,39	14,58	15,23	15,70	17,46
1 : 1,0	51,1	35,9	10,26	10,90	12,01	11,75	16,34
1 : 1,5	35,9	23,6	7,06	7,17	7,63	7,72	11,28
1 : 2,5	22,9	13,6	4,13	(4,13)	4,45	(4,45)	6,24
							(6,24)

Die gelösten Mengen Peroxyd sind also im großen ganzen sehr nahe denjenigen, welche sich aus dem Henryschen Gesetz ergeben, wenn man annimmt, daß der Partialdruck des N₂O₄ die Konzentration des Peroxyds in der Salpetersäure bestimmt. Würde man den Gesamtdruck des Peroxyds in Rechnung ziehen, so besteht keine Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung; für die 69%ige HNO₃ erhält man so z. B. für die ersten drei Gasmischungen 12,5, 9,9 und 6,9% gelöstes Peroxyd, also durchweg weit weniger als gefunden wurde.

Nur beim stärksten Gasgemisch zeigen sich zweimal erhebliche Abweichungen. Das röhrt zum Teil wohl daher, daß bei diesen an Peroxyd reichen Lösungen leicht durch Verdampfen des Peroxyds bei der Probenahme Fehler entstehen können, vor allem wohl aber daher, daß hier eine Annahme, auf welcher unsere Berechnung beruht, vielleicht nicht immer erfüllt ist. Denn die Zusammensetzung einer von einem Gasstrom durchsetzten Lösung hängt nicht sowohl von der des eintretenden, sondern von der des durchgehenden Gases ab. Nur unter der Annahme, daß bei den lang ausgedehnten Versuchen diese mit jener übereinstimmt, ist unsere Berechnungsweise zulässig. Bei den stärksten Gasen, denen in der ersten Vorlage die größten Mengen von Peroxyd entzogen werden, kann am ehesten diese Voraussetzung auch in den letzten Teilen der Versuchszeit noch unerfüllt geblieben sein.

Jedenfalls ist man angesichts der gefundenen Übereinstimmung und der Möglichkeit der Erklärung der Abweichungen zu dem Schlusse berechtigt, daß das Distickstofftetroxyd, als die auch im flüssigen Peroxyd wahrscheinlich vorliegende Molekelart, eine weit aus größere Löslichkeit besitzt als das Stickstoffdioxyd, und daß gerade jene Molekelart es ist, welche auch vom Wasser vornehmlich aufgenommen wird, und mit diesem die für die Salpetersäurebildung aus nitrosen Gasen primäre Umsetzung gibt. Die in der Einleitung benutzte Gleichung (1)



welche auch schon bei den früheren Versuchen als die richtige für den primären Vorgang zwischen Peroxyd und Wasser vermutet wurde, wird nun sehr wahrscheinlich. Streng bewiesen wird zwar ihre Richtigkeit für beliebige Konzentrationen noch nicht, da unsere Beobachtungen sich nur auf ziemlich starke Salpetersäure-Wasser-Gemische beziehen.

Bedenkt man aber, daß für das dem Stickstoffperoxyd als „gemisches Säureanhydrid“ sonst nahestehende Chlordioxyd in Wasser die einfache Formel ClO₂ gefunden ist, in Wasser also das Gleichgewicht Cl₂O₄ ⇌ 2 ClO₂ sehr stark rechtsseitig liegt, und Chlordioxyd in Wasser so beständig ist, daß es selbst mit Alkalien recht träge reagiert, also in dieser Hinsicht sich sehr stark vom Stickstoffperoxyd unterscheidet, so dürfte die große Wahrscheinlichkeit der Gleichung (1) wohl kaum mehr angezweifelt werden.

Angesichts des für die Löslichkeitsverhältnisse des Stickstoffperoxyds beobachteten Sachverhalts ergibt sich die praktische Schlußfolgerung, daß es zur Erzielung möglichst konzentrierter Salpetersäure aus nitrosen Gasen zweckmäßiger sein muß, das Peroxyd als bald in flüssiger Form der Salpetersäure zuzusetzen, statt es erst allmählich durch Zuführung im Gaszustande in ihr anzureichern. Dazu führt auch schon die Überlegung, daß beim technischen Arbeiten das Peroxyd stets in viel verdünnterem Zustand auftritt, als es zur Erreichung hoher Partialdrücke nötig ist. Um es in diesen Zustand zu bringen, müßte es erst von dem Überschuß des fremden Gases getrennt werden. Dazu erscheint aber der Weg der Verflüssigung als der beste.

(Schluß folgt.)