

Schliesslich erlaube ich mir Herrn Carl Meyer meinen besten Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir in den oben erwähnten Versuchen geleistet hat.

Universitätslaboratorium, Zürich, Februar 1879.

96. G. Lunge: Ueber die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande.

(Eingegangen am 1. März.)

Im Verfolge meiner früheren Untersuchungen über salpetrige Säure (diese Berichte XI, 1229, 1641) habe ich eine Versuchsreihe zur Entscheidung der Frage angestellt, ob das Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 , als solches im Dampfzustande existirt, oder ob, wie einige Forscher namentlich auf Grund spectroscopischer Beobachtungen angenommen haben, dasselbe beim Verdampfen sofort und vollständig in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt, wonach also die Verbindung N_2O_3 nur in flüssigem Zustande existiren würde. Ich habe schon früher Gründe angegeben (d. B. XI, 1643), welche dafür sprechen, dass die letztere Annahme unrichtig ist, und ich glaube durch meine jetzigen Versuche positiv bewiesen zu haben, dass die Verbindung N_2O_3 als solche auch im Dampfzustande bei Temperaturen bis zu 150^0 existirt. Diese Versuche, sowie die zahlreichen Analysen, durch welche sie begleitet wurden, sollen anderweitig genauer beschrieben und hier nur die Ergebnisse derselben kurz mitgetheilt werden.

Wenn die Verbindung N_2O_3 sich in der That im Dampfzustande sofort zu $2NO$ und N_2O_4 dissociirt, so wird gegenüber diesem mechanischen Gemenge Sauerstoff sich so verhalten, dass alles Stickoxyd sofort und vollständig weiter, und zwar zu N_2O_4 , oxydirt wird. Wenn aber Sauerstoff diese Wirkung nicht hat, so kann nicht nur ein mechanisches Gemenge, sondern es muss eine chemische Verbindung N_2O_3 vorhanden sein. Natürlich muss aber die letztere von vorn herein möglichst rein genommen werden, und man kann daher nicht mit dem gasförmigen, auf gewöhnlichem Wege aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1.35 V. G. entwickelten Produkte, sondern nur mit möglichst reiner, flüssiger, salpetriger Säure operiren. Diese konnte zwar auch durch mehrmalige Rectification bei 0^0 nicht frei von Untersalpetersäure erhalten werden, da ein Theil der salpetrigen Säure sich allerdings beim Rectificiren stets dissociirt, wobei Untersalpetersäure zurückbleibt und Stickoxyd fortgeht; aber die Gegenwart von Untersalpetersäure schadete nichts, weil erstens nur das sich zuerst beim Herausnehmen der Condensationsröhren aus der Kältemischung verflüchtigende Gas benutzt wurde, welches fast reine salpetrige Säure war, und zweitens ohnehin der Strom des Gases jedesmal in zwei Zweige getheilt

wurde, von denen der eine in Schwefelsäure aufgefangen und für sich analysirt wurde, während man den anderen mit gemessenen Mengen trockener Luft mischte, durch ein bei bestimmten Temperaturen von $3\frac{1}{2}^{\circ}$ bis 153° erhaltenes U-Rohr führte und dann gleichfalls durch Schwefelsäure absorbiren liess, welche darauf der Analyse unterworfen wurde. Da in der letzterwähnten Absorptionssäure die durch die Mischung mit Luft gebildete Untersalpetersäure sich als ein Gemenge von gleichen Molekülen Nitrosulfonsäure und Salpetersäure vorfinden musste, so konnte man leicht und sicher berechnen, wie viel von der angewendeten salpetrigen Säure dissociirt und folglich durch die Luft in Untersalpetersäure verwandelt worden war, und wieviel derselben unverändert geblieben war. Controlversuche bewiesen mit Sicherheit, dass die Luft für sich beim Durchleiten durch salpetrige Schwefelsäure dieselbe durchaus nicht verändert; sowie auch, dass trockene Luft, mit Untersalpetersäure in innigste Berührung gebracht, dieselbe nicht weiter (also etwa zu Salpetersäureanhydrid) oxydirt, sondern sie völlig unverändert lässt. Die Analysen wurden ausgeführt, indem der Gesamtstickstoff durch die Quecksilbermethode mittelst des Nitrometers (diese Berichte XI, 438) und der zur Oxydation der Stickstoffsäuren bis zu Salpetersäure nöthige Sauerstoff durch Titiren mit Chamaeleon (diese Berichte X, 1074) ermittelt wurde.

Zur weiteren Controle der obnehin stets mehrfach angestellten und sehr gut übereinstimmenden Stickstoffbestimmungen wurden einige solche nach der Eisenvitriolmethode (d. Ber. X, 1077) ausgeführt. In folgender Tabelle sind sämtliche Resultate zusammengestellt, wobei der Uebersichtlichkeit wegen nicht die absoluten Procentigkeiten der Absorptionssäuren an salpetriger Säure und Untersalpetersäure angegeben, sondern diese Körper auf Moleküle berechnet und auf 100 zurückgeführt sind.

Versuchs- nummer	Unvermishtes Gas; Moleküle		ccm Sauerstoff		Verhält- niss $\frac{b}{a}$	nach der Mischung mit Luft			Tempe- ratur
	N_2O_3	N_2O_4	nöthig zu Umwand- lung in N_2O_3 a	wirklich vorhanden b		Mol. N_2O_3	Mol. N_2O_4	Vom urspr. N_2O_3 ist vorhanden pCt.	
1	82	16	—	1) —	—	14.0	86.0	17	16°
2	100	0	45	472	10.5	8.0	92.0	8	17
3	100	0	70	126	1.8	54.3	45.7	54	15
4	90	10	138	232	1.7	63.8	36.2	71	70
5	97.8	2.2	105	315	3.0	36.6	63.4	37	61—63
6	88.7	11.3	106	126	1.2	63.8	36.2	72	$69\frac{1}{2}$
7	51.7	48.3	92	157	1.7	39.0	61.0	75	4
8	100	0	54	189	3.5	65.9	34.1	66	$3\frac{1}{2}$
9	97.7	2.3	35	163	4.7	21.2	78.8	22	$17\frac{1}{2}$
10	85	15	39.5	172	4.3	21.4	78.6	25	102—105
11	96.2	3.8	40.5	147	3.6	34.3	65.7	36	152—155

1) Nicht gemessen.

Am deutlichsten wird das Ergebniss, wenn man die Versuche nach den zur Mischung mit dem Gase angewendeten Sauerstoffmengen ordnet:

(Theorie = 1)										
Sauerstoff	1.2	1.7	1.7	1.8	3.0	3.5	3.6	4.3	4.7	10.5
Unverändertes										
$N_2 O_3$	72	71	75	54	37	66	36	25	22	8 pCt.
Temperatur										
der Mischung	60½	70	4	15	62	3½	153	103	17½	17°

Hieraus lässt sich Folgendes schliessen:

1) Das Salpetrigsäureanhydrid wird durch Verdampfen theilweise dissociirt; jedoch eine völlige Dissociation desselben ist weder durch Vermischung mit einem ungemein grossen Luftüberschusse noch durch Anwendung höherer Temperaturen zu erreichen. In den meisten Fällen bleibt ein sehr ansehnlicher Rest, bis zu drei Vierteln, unzersetzt, welcher also im dampfförmigen Zustande als Salpetrigsäureanhydrid existiren muss, da in allen Fällen weit mehr Sauerstoff als nöthig zur völligen Oxydation bis zu Untersalpetersäure und längere Berührung mit demselben gegeben war.

2) Ein Steigen der Tendenz zur Dissociation mit wachsendem Luftüberschuss ist nicht zu verkennen, wenn auch Ausnahmen vorkommen (Vers. 8).

3) Ein Einfluss der Temperatur auf die Dissociation lässt sich nicht nachweisen; vielmehr ist bei ähnlicher Luftmenge das Dissociationsverhältniss selbst bei weit auseinander liegenden Temperaturen dasselbe.

4) Es kann folglich das Stickstofftrioxyd selbst bei Temperaturen von 150° in Dampfform bestehen, hat aber in dieser Form eine gewisse Tendenz zur Dissociation, welche durch die Gegenwart von Luft (Sauerstoff) gesteigert wird, wie man von vorn herein erwarten kann.

Hr. Joh. Walter hat mich durch seine Hilfsleistung bei der Ausführung obiger Versuche zu bestem Danke verpflichtet.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Correspondenzen.

97. Ad. Kopp: Ueber die in Frankreich während des Jahres 1878 publicirten chemischen Untersuchungen.

(Uebersicht der letzten 6 Monate.)

Unorganische Chemie.

Zersetzung der Hydracide durch die Metalle. Hr. Berthelot führt den Nachweis (Compt. rend. LXXXVII, 619), dass alle Metalle mit Ausnahme des Goldes, Platins und wahrscheinlich auch des