

280. G. Lunge: Ueber die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Gaszustande.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Frage, über welche schon eine ganze Reihe von Arbeiten vorliegt, und an deren Erörterung ich mich mehrfach betheiligt habe¹⁾, ist in neuester Zeit wiederum von Ramsay und Cundall behandelt worden (Journal of the Chemical Society, March 1885, S. 187). Diese Chemiker bezweifeln die Existenz des Stickstofftrioxyds, N_2O_3 , im Gaszustande, nehmen aber solches in der bekannten blauen oder grünen, bei niedriger Temperatur beständigen Flüssigkeit an. In der auf den Vortrag folgenden Discussion (Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society 1885, No. 3, S. 28) bezweifelt Armstrong sogar die Existenz von N_2O_3 im flüssigen Zustande; wenigstens sagt er, man könne die Resultate jener Forscher (und jedenfalls meint er doch auch die aller ihrer Vorgänger) ganz ebenso gut unter der Annahme erklären, dass sie eine Auflösung von Stickoxyd, NO, in Stickstoffperoxyd, N_2O_4 , in den Händen gehabt hätten.

Ich für meinen Theil habe geglaubt, die entgegengesetzte Ansicht vertreten zu sollen, d. h. dass das Stickstofftrioxyd auch in Gasform existire; dass die Existenz derselben sogar in flüssiger Form je früher bezweifelt worden wäre, ist mir nicht bekannt. Die von mir für meine Ansicht gegebenen Gründe sind in den oben angeführten Abhandlungen niedergelegt, und werden im Folgenden wiederum berührt werden müssen. Hätten Ramsay und Cundall (resp. Armstrong) meine Gründe widerlegt, so müsste ich mich eben dabei bescheiden. Aber jene Autoren haben, obwohl sie meine Abhandlungen citiren, dieselben so gut wie gar nicht berücksichtigt, und selbst das wenige, was sie daraus anführen, ist völlig irrig dargestellt; das von mir als wesentlich entscheidend hervorgehobene und seither nie widerlegte Argument erwähnen sie nicht mit einem Worte.

Ich glaube, die von jenen englischen Chemikern als durch ihre Versuche erwiesen hingestellte Behauptung, das N_2O_3 existire nicht im Gaszustande, nicht ohne ausdrücklichen und motivirten Widerspruch vorbegehen lassen zu sollen, da hiermit die Theorie eines der wichtigsten bekannten chemischen Prozesse, desjenigen der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, innig zusammenhängt, und die von mir darüber entwickelten Ansichten nicht haltbar wären, wenn salpetrige Säure oder deren Anhydrid nicht als existenzfähig im Gaszustande angenommen würden.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1232; XII, 357; XV, 495.

Ramsay und Cundall stellten ihr Ausgangsmaterial durch Einwirkung von Salpetersäure auf Arsenigsäureanhydrid dar, erwähnen aber nichts davon, dass die Concentration der Salpetersäure von grösstem Einflusse auf die Zusammensetzung der resultirenden Stickstoffoxyde ist. Im allgemeinen war dies schon früher gekannt, und ich selber habe dann durch eine eingehende Untersuchung (Berichte XI, 1641, welches Citat jene Chemiker selbst mit anführen!) gezeigt, welches die mit verschiedenen concentrirten Säuren erhaltenen Producte sind, insbesondere, dass man mit Salpetersäure von mehr als 1.35 specifischem Gewicht neben N_2O_3 viel N_2O_4 , ja bei Säure von 1.5 ganz vorwiegend (neun Zehntel) N_2O_4 erhält. Ferner habe ich gezeigt (Dingl. polyt. Journ. 233, 68), dass die bei niedriger Temperatur aus möglichst reinem N_2O_3 condensirte blaue Flüssigkeit trotz mehrfacher Rectificationen stets etwas N_2O_4 enthält, weil das N_2O_3 beim Verdampfen sich theilweise dissociirt und Stickoxyd fortgeht. Ramsay und Cundall sagen aber, mit Ignorirung dieser Arbeiten (S. 187): »Man glaubt gewöhnlich, dass die indigoblaue oder grüne Flüssigkeit, welche durch die Wirkung von Arsenigsäureanhydrid auf Salpetersäure dargestellt wird, die Formel N_2O_3 habe!« Sie arbeiten dann mit Salpetersäure von 1.5, zuweilen sogar unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, und benutzen das Product zur Untersuchung des Verhaltens des Salpetersäureanhydrids, während sie aus meinem von ihnen selbst citirten Aufsätze schon von vorneherein hätten wissen müssen, dass ihre Producte höchst wenig N_2O_3 , und fast nur N_2O_4 enthalten würden. Auch zeigen ihre eigenen Analysen einen Stickstoffgehalt von 28.5 bis höchstens 30.4 pCt., während N_2O_3 36.84 pCt., N_2O_4 30.43 pCt. verlangt. Die Farbe der Producte war indigogrün, olivengrün oder roth. Sie hatten also eigentlich nach ihren Analysen gar kein N_2O_3 erhalten, und es ist kaum verständlich, dass sie nur zuweilen, nicht stets die rothe Farbe des N_2O_4 vorfanden; vermuthlich ist dies auf die unten zu besprechende Ungenauigkeit ihrer Analysenmethoden zurückzuführen. Zweimal allerdings suchen sie ihr Product zu modificiren, indem sie Stickoxyd durch die condensirte Flüssigkeit streichen lassen, kommen aber auch dann nur auf ein »indigoblaues« (d. h. grünblaues) Product mit 30.5 resp. 31.56 pCt. Stickstoff, und selbst durch Mischen des Dampfes mit Ueberschuss von Stickoxyd und Condensiren bei 20 bis 25° C. nur auf ein Product mit 32.44 pCt. Stickstoff, das also nach ihrer eigenen Rechnung eine Mischung von 31.3 Theilen N_2O_3 auf 68.7 Theile N_2O_4 enthielt. Es liegt auf der Hand, dass mit solchem Material angestellte Versuche, nachdem ich gezeigt habe, wie leicht man selbst in flüssigem Zustande ein überwiegend N_2O_3 -haltiges Product darstellen kann, keinen grossen Werth für die Entscheidung der vorliegenden Frage beanspruchen können.

Eine ähnliche Nichtberücksichtigung der Literatur zeigt die besprochene Arbeit in Bezug auf die Analysenmethoden. Die von Ramsay und Cundall zuerst angewendete Methode besteht darin, dass sie die Substanz (N_2O_4 mit etwas N_2O_3) in Kügelchen eingeschmolzen in sehr verdünnte Natronlauge bringen, die Flasche verschliessen, das Kügelchen durch Schütteln zertrümmern und die nicht gesättigte Natronlauge zurücktitiren. Sie bemerken selbst, dass diese Methode ungenau ist, vermuthlich weil sich Stickoxyd entwickle. Dies war aber schon längst bekannt und von mir mehrfach hervorgehoben worden¹⁾; selbst wenn man sich nicht wie Ramsay und Cundall mit einer alkalimetrischen Titirung begnügt, sondern eine wirkliche Stickstoffbestimmung mit der alkalischen Flüssigkeit vornimmt, verbleibt die gerügte Ungenauigkeit.

Sie versuchen dann einige andere Methoden, aber mit Ausnahme einer einzigen ohne Erfolg, und führen dabei zunächst die Titirung der salpetrigen Säure mit Chamäleon an. Diese soll unbefriedigende Resultate ergeben, »in Folge der unbequemen und langwierigen Zeitreactionen, welche dabei eintreten«. Da sie ihre Bestimmung mit in oben beschriebener Weise neutralisirten Lösungen anstellten, d. h. mit solchen, bei denen sie selbst schon früher (und zwar ganz richtiger Weise) einen Verlust von Stickoxyd annehmen zu sollen geglaubt hatten, so ist es mir ganz unverständlich, wie sie überhaupt diesen Weg einschlagen konnten. Aber abgesehen davon ist es ihnen augenscheinlich unbekannt, dass man salpetrige Säure in saurer Lösung sehr gut mit Chamäleon titiren kann. Dieses Verfahren (von Feldhaus) ist seit vielen Jahren von hunderten von Chemikern in allen Schwefelsäurefabriken ausgeübt worden, und ich hatte schon 1877 gezeigt, dass man dasselbe durch gewisse Modificationen zu einem völlig genauen und dabei ungemein raschen machen kann²⁾. Tausende von Bestimmungen sind danach von mir selbst und vielen anderen Chemikern vorgenommen worden und das Verfahren wird in einer Menge von Schwefelsäurefabriken täglich ausgeübt. Ramsay und Cundall hätten also, wenn sie ihre Substanz nicht in Natronlauge, sondern in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und nach meiner Methode titirt hätten, sofort die genauesten Resultate bekommen,

¹⁾ Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. 228, S. 155 und diese Berichte X, 1076.

²⁾ Diese Berichte X, 1074; dieses Citat ist auch in meiner Abhandlung (diese Berichte XI, 1230), welche Ramsay und Cundall selbst citiren, angegeben. Ausserdem ist das Verfahren in den deutschen und englischen Ausgaben meines Handbuchs der Sodafabrikation und meines Taschenbuchs für Sodafabrikation u. s. w., sowie in Fresenius' quant. Analyse II, 569 genau beschrieben.

welche das Princip des Verfahrens überhaupt gestattet, d. h. nicht eine directe Bestimmung der salpetrigen Säure als solcher, aber die der Menge des Sauerstoffs, welche zur Oxydation der Salpetersäure erforderlich ist, woraus man das N_2O_3 indirect berechnen kann. Ich selbst habe mich freilich seither bei den vielen Arbeiten, bei denen ich salpetrige Säure neben anderen Stickstoffoxyden zu bestimmen hatte, nie mit der Chamäleontitrirung begnügt, sondern stets eine directe Bestimmung des Stickstoffs zugezogen, also sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff bestimmt, wie meine oben citirten Arbeiten beweisen. Anfangs habe ich mich dazu der Peligot'schen Methode mit gewissen Verbesserungen bedient, später der von Crum entdeckten, auch von Frankland und Armstrong angewendeten, und dann von mir auf Grund von Urprüfungen weiter ausgebildeten und durch Construction eines passenden Apparates (des Nitrometers) äusserst bequem und dabei völlig genau gemachten Methode (diese Berichte XI, 434).

Die von Ramsay und Cundall schliesslich gewählte Analysenmethode beruht zwar auch auf dem gleichen Princip, der Umwandlung aller höheren Stickoxyde in NO beim Schütteln mit Quecksilber in Gegenwart von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure; aber nicht nur erwähnen sie gar nicht der früheren Arbeiten, sondern arbeiten auch mit einem sehr schwerfälligen, unbequemen Apparate, in welchem es gewiss sehr schwer möglich ist, die nothwendige innige Berührung zwischen Quecksilber und Säuregemisch hervorzubringen, wie sie in meinem Nitrometer so gründlich geschieht¹⁾. Ihre Analysen-Resultate sind denn auch nichts weniger als gut untereinander stimmend, und zeigen gerade bei dem Producte, mit welchem sie ihre Dampfdichteveruche anstellten, Abweichungen in den Grenzen von 31.60 bis 32.97 pCt. im Stickstoffgehalte. Da sie nun nicht damit eine Controle durch Bestimmung des Säuregehaltes verbinden, wie es bei Anwendung der Chamäleonmethode so leicht gewesen wäre, so können wir auch diesen Analysen keinen hohen Grad von Zuverlässigkeit zusprechen; dies influirt selbstredend sofort auf die darauf gebauten Schlüsse über die Existenz des N_2O_3 im Gaszustande, und macht dieselben von vornherein in hohem Grade unsicher.

Sehen wir zu, inwiefern die von Ramsay und Cundall gemachten Beobachtungen ihren Schluss, dass N_2O_3 unmittelbar beim

¹⁾ Dass das Nitrometer auch in England sehr gut bekannt ist und sehr vielfach angewendet wird, geht aus der Arbeit von A. H. Allen über neue Anwendungen desselben hervor (Journ. Soc. Chem. Industry 1885, S. 178). Dass auf der andern Seite mit der Crum'schen Methode bei Anwendung eines unten offenen Rohres und der Quecksilberwanne wegen des oben erwähnten Umstandes leicht ungenaue Resultate erhalten werden, geht aus der Arbeit von Warrington (Journ. Chem. Soc. vol. 35, p. 386) hervor.

Uebergänge in den Gaszustand sofort und vollständig dissociirt wird, und also gar nicht als Gas existire, wirklich stützen. Sie finden, dass die von ihnen aus Arsenigsäureanhydrid mit stärkster Salpetersäure dargestellten, bei niedriger Temperatur flüssigen Producte, von grünlicher bis rother Farbe, fast nur N_2O_4 enthalten. Durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses von NO auf dieselben kommen sie schliesslich auf ein blaues Product, welches 31.3 N_2O_3 und 68.7 N_2O_4 enthält; höher gelang es ihnen nicht zu kommen, was für einen Ueberschuss von NO sie auch anwendeten. Wenn sie auf der anderen Seite einen Strom Sauerstoff längere Zeit hindurch führten, so bekamen sie selbst bei längerer Einwirkung nur eine grüne Flüssigkeit, deren Stickstoffgehalt 28.5 pCt. betrug (dies ist bei Annahme genauer Analysen unerklärlich); sie selbst formuliren das Resultat (S. 196): »die Behandlung der blauen Flüssigkeit mit Sauerstoff verwandelt sie in $N_2O_4 + NO_2$, aber diese Reaction ist sehr langsam; es ist in der That zweifelhaft, ob sie mit flüssigem Trioxyd überhaupt stattfindet.« Die Gegenwart oder Abwesenheit von Feuchtigkeit hat keinen Einfluss auf diese Reactionen (?); sie treten bei mit Phosphorperoxyd völlig getrockneten Gasen ein.

Alles dies hat augenscheinlich keinen Einfluss auf die Entscheidung der vorliegenden Frage. Dagegen suchen Ramsay und Cundall diese durch Bestimmung der Dampfdichte zu erreichen. Sie bestimmen diese, indem sie ein mit Substanz (31.3 $N_2O_3 + 68.7 N_2O_4$) gefülltes Kügelchen in ein mit Quecksilber gefülltes und in der Wanne umgekehrtes Rohr einführen, darin zerbrechen und das Volum des entstehenden Gases in dem Rohre selbst, also über Quecksilber, messen. Sie berechnen nun nach der Formel von J. W. Gibbs (Amer. Journ. Sci. 18, 1878), wie weit das nach ihrer Analyse vorhanden gewesene Stickstoffperoxyd bei der beobachteten Temperatur und Druck dissociirt gewesen sein müsse, d. h. wie viel NO_2 neben N_2O_4 vorhanden gewesen sei, berechnen daraus die theoretische Dampfdichte dieses Gemenges, dann auch diejenige, welche man erhält unter der Annahme, dass alles vorhandene N_2O_3 sich in NO und NO_2 resp. N_2O_4 dissociirt habe, und vergleichen nun damit die von ihnen gefundenen Dampfdichten. Dieselben zeigen zwar ganz erhebliche Abweichungen von der Theorie, welche sie nicht erklären; dennoch schliessen sie daraus, dass es »deutlich« sei, dass das von ihnen dargestellte N_2O_3 nicht im Gaszustande existire.

Haben wir nun das Recht, diesen Schluss zu ziehen? Wir haben gesehen, dass sie mit einer nur ca. 30 pCt. N_2O_3 haltenden Substanz arbeiteten, deren Zusammensetzung, auf die hier alles ankommt, nicht nach den besten Methoden ermittelt worden war. Sie bestimmen ferner die Dampfdichte nach einem keineswegs einwurfsfreien Verfahren, nämlich über Quecksilber, das nach Naumann von Stickstoff-

peroxyd langsam angegriffen wird; auch Ramsay und Cundall fanden, dass das Quecksilber sofort anluft, halten das aber für unwesentlich, weil sie nach mehrstündigem Stehen keine Contraction bemerkten. Aber wenn aus NO_2 durch Abgabe von Sauerstoff an Quecksilber NO entsteht, so bleibt ja das Volum unverändert, und wenn aus N_2O_4 oder N_2O_3 unter gleichen Umständen 2NO entsteht, so muss sich sogar das Volum vergroessern, d. h. die Dampfdichte geringer werden. Wir wissen also in Wirklichkeit nicht, was die Dampfdichte der von ihnen angewendeten Substanz war. Aber selbst wenn ihre Bestimmungen zuverlässiger wären, als wir dies zugeben können, so ist doch die ganze Methode, welche auf Veränderungen der Dampfdichte basirt, in Folge des Ueberwiegens von Stickstoffperoxyd eine so ungewisse, dass selbst Armstrong, welcher durchaus der Anschauung von Ramsay und Cundall zuneigt und eher noch weiter geht (s. o.) in der Discussion sagt: »es sei zu hoffen, dass später die Beobachtungen der Verfasser durch solche ergänzt werden würden, welche sich directer an Chemiker wenden« (it was to be hoped that ere long confirmatory evidence that would more directly appeal to chemists would be forthcoming). In andern Worten: Selbst Armstrong muss zugeben, dass jene Beobachtungen, selbst angenommen, dass sie an sich durchaus richtig seien, für Chemiker noch nicht genügende Ueberzeugungskraft besitzen, und weniger von vornherein zu Gunsten derselben disponirte Chemiker werden das sicher noch mehr fühlen. Der ganze Schluss fällt nämlich dahin, wenn ein wenig mehr N_2O_4 in 2NO_2 dissociirt war, als die Gibbs'sche Formel für ganz andere Umstände, nämlich für reines Stickstoffperoxyd, angiebt, und diese Formel kann an sich nichts weniger als mathematische Genauigkeit beanspruchen, da die von den einzelnen Beobachtern (Playfair und Wanklyn, Saint-Claire Deville und Troost, Müller, Naumann) gefundenen Werthe nicht unerheblich von einander abweichen. Nur wenn alles völlig genau wäre: die Analyse der Substanz, die Bestimmung der Dampfdichte, die Gibbs'sche Formel, die Anwendung derselben auch für den vorliegenden Fall, und die Uebereinstimmung der Beobachtungen von Ramsay und Cundall mit der Theorie, könnte eine so ausnehmend indirecte Beweisführung als giltig angesehen werden, und wie ausserordentlich viel zu diesen Vorbedingungen fehlt, habe ich doch im Obigen genügend gezeigt.

Das Neue also, was Ramsay und Cundall bringen, ist für die Entscheidung der Frage über die Existenz des N_2O_3 im Gaszustande nicht zu verwerthen. Ausserdem ist es aber sicher unzulässig, dass sie auf das früher Bekannte so wenig eingehen. Alles, was sie von meinen jahrelangen und in einer Reihe ausführlicher Mittheilungen publicirten Arbeiten in diesem Gebiete anführen, ist dieses: »Lunge hat versucht zu zeigen, dass das von Schwefelsäure absorbirte Gas

[natürlich das durch Einwirkung von Arsenrioxyd oder Stärke auf »Salpetersäure« erhaltene] ganz und gar aus N_2O_3 bestehe. Sein Argument ist dies, dass, wenn Dissociation einträte, das Stickoxyd der Absorption entgehen würde.« Hier wird nicht nur mein weitaus stärkstes Argument, auf welches sich der grösste Theil meiner Arbeiten bezieht und welches ich sofort aufführen werde, vollständig übergangen, sondern auch das, was angeführt wird, dadurch in's Unsinnige verkehrt, dass Ramsay und Cundall, wie oben erwähnt, die Frage der Concentration der Salpetersäure ganz übersehen haben. Grade ich habe in einer Reihe von (hier gar nicht weiter interessirenden) Arbeiten gegenüber den Behauptungen Anderer gezeigt, dass das, ebenfalls aus As_2O_3 und Salpetersäure, aber concentrirter, erhaltene N_2O_3 ganz vollständig von Schwefelsäure aufgenommen wird!

Mein wesentliches Argument war dieses. Wenn wirklich N_2O_3 nicht im Gaszustande bestehen kann, sondern sich vollständig zu einer Mischung von NO und N_2O_4 (resp. NO_2 , was ich der Kürze halber im Folgenden fortlassen will) dissociirt, so muss, wenn man Sauerstoff in Ueberschuss hinzulässt, alles NO in N_2O_4 übergehen, also die Analyse dann nur N_2O_4 nachweisen. Dem schien mir zu widersprechen (Ber. XI, 1233), dass in den aus den Schwefelsäurekammern entweichenden Gasen, welche doch einen enormen Ueberschuss von Sauerstoff enthalten, die Stickstoffverbindungen bei normalem Betriebe jedenfalls die empirische Formel N_2O_3 zeigen, während jene Theorie N_2O_4 erwarten lassen müsste. Dass wirklich die empirische Zusammensetzung der Stickstoffoxyde in normalen Kammeraustrittsgasen N_2O_3 , nicht N_2O_4 ist, habe ich später in weit vollkommener Weise, als dies damals möglich war, in der mit Naef ausgeführten Arbeit über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern (Chem. Ind. 1884, 5) gezeigt. Die Annahme, dass man in den Kammern nicht N_2O_3 , sondern NO_2H vor sich habe, ist für unsere Versuche ausgeschlossen, da alle flüssigen im Gase suspendirten Theile durch eine lange Schicht Baumwolle zurückgehalten wurden, und die Existenz von dampfförmigem NO_2H wohl von Niemandem angenommen werden wird. Aber ausserdem habe ich durch eine sehr mühsame, im Winter 1878—1879 mit allen Cautelen ausgeführte Laboratoriumsarbeit direkt bewiesen (diese Ber. XII, 357, ausführlich Dingl. polyt. Journ. 233, 63), dass möglichst reines, im übrigen genau analysirtes N_2O_3 im Gaszustande nach Vermischen mit trockener Luft beim grössten (bis $10\frac{1}{2}$ fachen) Ueberschusse an Sauerstoff und bei allen Temperaturen zwischen 4^0 und 150^0 nie vollständig in N_2O_4 übergeht, dass vielmehr bei Zusatz des 1.7 fachen der theoretischen Menge von Sauerstoff noch bis 75 pCt. N_2O_3 wiedergefunden werden, also nicht dissociirt sind.

Da ich meine Analysenresultate ganz im Einzelnen angegeben habe, so wäre ja eine Kritik resp. Widerlegung irriger Theile meiner

Arbeit leicht gewesen; aber bisher ist diese noch von keiner Seite versucht worden, und daher steht meine Schlussfolgerung noch immer unangefochten da: dass nämlich das Stickstofftrioxyd beim Verdunsten sich allerdings zum Theil dissociirt, zum Theil aber unverändert bleibt. Da ferner meine Versuche deutlich zeigen, dass die Dissociation des Stickstofftrioxyds mit steigendem Luftzusatz zunimmt, da aber bei Zusatz von so viel Luft, dass ihr Sauerstoff das 1.7fache des zur Oxydation nöthigen betrug, noch 75 pCt. des Stickstofftrioxyds wiedergefunden werden, so muss bei einfacher Vergasung des Stickstofftrioxyds ohne Luftzusatz jedenfalls noch mehr davon unverändert bleiben, also nur ein verhältnissmässig kleiner Theil davon dissociirt sein. Daraus erklärt sich, dass man beim Rectificiren der blauen Flüssigkeit allerdings nie reines Stickstofftrioxyd bekommt, indem bei der Condensation etwas Stickoxyd fortgeht, aber doch eine grösstentheils aus Stickstofftrioxyd bestehende Flüssigkeit erhält. Man könnte nun zwar annehmen, dass das Stickstofftrioxyd hierbei erst im Augenblicke der Condensation durch Zusammentreten von Stickoxyd und Stickstofftetraoxyd entsteht, aber dies wird gerade höchst unwahrscheinlich gemacht durch die von Ramsay und Cundall gemachte Beobachtung, wonach man durch Vermischen der Dämpfe ihrer Producte mit viel überschüssigem Stickoxyd und Abkühlen nur Flüssigkeiten von höchstens 31 pCt. Stickstofftrioxyd bekam.

Noch eine andere Beobachtung dieser Chemiker stützt meine Arbeit vortrefflich. Sie haben gefunden, dass auch flüssiges N_2O_3 , wenn überhaupt, nur äusserst langsam durch Sauerstoff oxydirt wird¹⁾. Hierdurch wird die Meinung Armstrong's, man könne das sogenannte flüssige N_2O_3 als eine Lösung von NO in N_2O_4 auffassen, völlig unhaltbar; dies erkennt er auch in der Discussion selbst an, und damit wird auch die von mir für die Existenz des N_2O_3 als Gas auf gleichem Wege früher geleistete Beweisführung von vornherein als giltig anerkannt, wie es auch gar nicht anders sein kann. Ein weiterer Grund dagegen ist der oben erwähnte positive Nachweis, dass überschüssiges NO in flüssigem oder gasförmigem N_2O_4 nur langsam und ganz unvollständig zu N_2O_3 aufgenommen wird, während

¹⁾ Hasenbach & Fritsche wollen allerdings ein N_2O_3 haltiges N_2O_4 durch Einleiten von Sauerstoff und Rectificiren völlig in N_2O_4 überführen (Michaelis, Anorg. Chem. II, 220). Vermuthlich geschieht aber hier die Umwandlung, resp. Reinigung nur durch das Rectificiren, d. h. bei der Abkühlung condensirt sich nur N_2O_4 und das N_2O_3 geht fort, da es sich erst bei -18° verflüssigt.

man letzteres aus As_2O_3 und Salpetersäure von 1.33 direct ganz leicht darstellen kann.

Der (allerdings nur in der mündlichen Discussion gefallene) Anspruch von Armstrong (p. 23 der Abstracts of the Proceedings, 1855): »Es ist bemerkenswerth, dass nie ein Beweis für die Existenz von N_2O_3 als Gas veröffentlicht worden ist« ist daher irrig. Dieser Beweis ist von mir schon 1879 gegeben, und in keiner Weise widerlegt worden; dass auch Witt's interessanter Versuch (Ber. XII, 2188) mein vorhin angeführtes Argument gar nicht einmal tangirt, geschweige denn widerlegt, habe ich Ber. XV, 495 gezeigt.

281. G. Lunge: Ueber die Reaction zwischen Stickoxyd und Sauerstoff unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im vorhergehenden Aufsätze berührte Controverse hat mich veranlasst, einige Versuche über das Verhalten von Stickoxyd gegen Sauerstoff unter verschiedenen Umständen anzustellen. Es schien mir nicht überflüssig, auf dieses elementare Thema zurückzukommen, da einige der in den Lehrbüchern darüber zu findenden Daten schon aus sehr alter Zeit stammen und darin zum Theil erhebliche Widersprüche vorkommen. So beruft sich Armstrong (Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society 1885, p. 23) auf Versuche von Gay-Lussac vom Jahre 1816, um zu beweisen, dass Stickoxyd und Sauerstoff stets nur Stickstofftetraoxyd erzeugen und Stickstofftrioxyd nur in Gegenwart von Alkalien entsteht. Dagegen soll man nach verschiedenen anderen Autoren (z. B. Dulong, Berzelius) aus Sauerstoff mit überschüssigem Stickstoff Stickstofftrioxyd erhalten. Dass nicht nur die Gegenwart von Alkalien, sondern auch diejenige von Schwefelsäure oder von Wasser die Reaction zwischen Stickoxyd und Sauerstoff ganz wesentlich beeinflusst, ist zwar bekannt, aber auch hier sind noch einige Lücken in unserer Kenntniss auszufüllen. Die nachstehend zu beschreibenden Versuche hatten nicht den Zweck, dieses Thema nach allen Richtungen hin zu erschöpfen, sondern nur den, sichere Anhaltspunkte für die Theorie vom Bestehen des Stickstofftrioxyds im Gaszustande und für diejenige der Schwefelsäurefabrikation zu erhalten.