

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.

Der zu meinen Versuchen dienende Apparat war in der Weise zusammengestellt, dass andere als Glasverbindungen und -Verschlüsse überall vermieden waren, wo Kautschuk angegriffen werden oder Diffusion veranlassen konnte. Der Sauerstoff wurde aus einem graduirten Cylinder *A* von $\frac{1}{2}$ L Inhalt, welcher über Wasser damit gefüllt worden war, durch eine mit Schraubenquetschhahn regulirte Wassersäule verdrängt, passirte zwei Trockenflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und ging dann vermittelt eines gläsernen Dreiweghahnes *B* anfangs ins Freie, um die Röhrenleitungen damit zu füllen, dann durch Umstellen des Dreiweghahnes nach Bedarf in das mit Stickoxyd gefüllte Gefäss *C*. Das Stickoxyd wurde zuerst in Eisenvitriol aufgefangen, aus dieser Lösung ausgetrieben und in einem Gasometer gesammelt. Von hier ging es zuerst durch zwei Trockenflaschen und dann auf den Boden einer $\frac{1}{2}$ L Drechsel'schen Waschflasche *C*, also mit Glasverschluss, bis nicht nur in dieser, sondern auch in einer dahinter aufgestellten kleineren Flasche *D* und in dem Ableitungsrohre aus derselben längere Zeit jede Färbung vollständig verschwunden, also alle Luft durch trockenes Stickoxyd verdrängt war. Zwischen *C* und *D* war ein Glashahn *E* eingeschaltet, der nun geschlossen wurde, so dass das Stickoxyd sich ganz zwischen Glasverschlüssen befand. Hierauf liess man aus *A* gemessene Mengen von Sauerstoff vermittelt des Dreiweghahnes *B* nach *C* übertreten, dessen Inhalt vorher genau ermittelt worden war. Inzwischen wurde das Stickoxyd in *D* durch einen Kohlensäurestrom verdrängt und eine grosse Menge concentrirte reine Schwefelsäure mittels eines Hahntrichters einlaufen gelassen. Nachdem die Reaction in *C* beendet war, liess ich durch Oeffnung des Hahnes *E* die in *D* befindliche Schwefelsäure nach *C* zurücktreten, wobei die Kohlensäure fortwährend in *D* einströmte, die Säure zurückdrängen half und das von der Schwefelsäure nicht absorbirte Gas aus *C* durch den inzwischen passend gestellten Dreiweghahn *B* heraustrieb. Die Schwefelsäure wurde dann auf die in ihr aufgelösten Stickstoffverbindungen geprüft und zwar wurde (durch je zwei Bestimmungen) der Stickstoff mittelst des »Nitrometers« und der Sauerstoff durch Titrirung mit Chamäleon (diese Berichte XI, 434, X, 1074) ermittelt.

I. Trockenes Stickoxyd mit Ueberschuss von Sauerstoff. Auf 497.5 ccm Stickoxyd, welches die Hälfte seines Volums an Sauerstoff braucht, um in Untersalpetersäure überzugeben, wurde in drei Versuchen 400—500 ccm Sauerstoff wirken gelassen. Die Analyse der Schwefelsäure zeigte in einem Falle, dass nur Untersalpetersäure gebildet worden war; in den beiden anderen Fällen fand ich 3.52 resp. 1.4 pCt. des Stickstoffs als N_2O_3 . Wenn auch diese Mengen, vor allem die erstere, über die Grenzen der bei meinen ana-

lytischen Methoden möglichen Versuchsfehler hinausgehen, und ich es somit für wahrscheinlich halten muss, dass auch bei Ueberschuss von Sauerstoff das Stickoxyd kleine Mengen von Stickstofftrioxyd bilden kann, so möchte ich doch aus obigen wenigen Versuchen noch keinen bestimmten Schluss in dieser Richtung ziehen. Jedenfalls giebt trockenes Stickoxyd mit überschüssigem, trockenem Sauerstoff ganz überwiegend, wenn nicht ausschliesslich, Untersalpetersäure.

II. Stickoxyd und unzureichender Sauerstoff im trockenen Zustande. Auf 497.5 ccm Stickoxyd wurde nur 180 ccm Sauerstoff angewendet; für N_2O_3 hätte man 124, für N_2O_4 249 ccm Sauerstoff gebracht. Beim Zurücktreten der ersten Theile Säure aus *D* nach *C* sah man augenblicklich Kammerkrystalle entstehen, die sich natürlich im Ueberschuss der Säure auflösten. Beim Austritt der durch die Kohlensäure zuletzt verdrängten Gase an die Luft waren rothe Dämpfe nicht zu bemerken. Die Analyse zeigte jetzt 94 pCt. des Stickoxyds als N_2O_3 , 6 pCt. als N_2O_4 . Dies könnte man vielleicht versuchen so zu erklären, dass bei der Reaction in der Flasche *C* nur N_2O_4 entstanden, und daneben NO im Ueberschuss geblieben sei; beim Eintritt der Schwefelsäure habe sich zunächst das N_2O_4 wie immer in derselben unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure aufgelöst, und das vorhandene Stickoxyd habe dann die Salpetersäure reducirt und auch aus dieser Nitrosylschwefelsäure gebildet. Aber bei unbefangener Betrachtung des Versuches scheint doch die Annahme unabweisbar, dass in diesem Falle, das heisst bei Mangel an Sauerstoff, zuerst Stickstofftrioxyd (also in Gasform) gebildet wurde, neben etwas N_2O_4 , und dass vermuthlich auch noch etwas freier Sauerstoff, aber kein Stickoxyd mehr übrig war; denn 1) die Kammerkrystalle erschienen schon im ersten Augenblick bei Berührung der Säure mit dem Gase, 2) sowohl aus der Farblosigkeit des austretenden Gases, als aus der Analyse der Säure muss man schliessen, dass gar kein Stickoxyd vorhanden war, da dieses mit der in der Schwefelsäure aufgelösten Salpetersäure keineswegs augenblicklich und vollständig reagirt; bei früheren Versuchen fand ich, wie andere Beobachter (vergl. u. A. Groves, Abstr. Proc. Chem. Soc. 1885, 24), dass selbst bei grossem Ueberschuss das Stickoxyd auf Salpetersäure nur ziemlich langsam und nie vollständig reducirend einwirkt, 3) wäre primär gar kein N_2O_3 entstanden, so hätten die 180 ccm Sauerstoff nur 360 ccm Stickoxyd zu N_2O_4 gebunden, und 137.5 ccm Stickoxyd wären frei geblieben; dann wären 72.3 pCt. des Stickstoff als N_2O_4 , 27.7 pCt. als Stickoxyd vorhanden gewesen. Selbst wenn diese 27.7 pCt. dann beim Eintritt der Schwefelsäure momentan und vollständig eingewirkt hätten. so hätten sie doch nur eine gleiche Menge als N_2O_4 vorhandenen Stickstoffs, zusammen also

55.4 pCt. in Nitrosylschwefelsäure überführen können, und es wären noch 44.6 pCt. Stickstoff als N_2O_4 übrig geblieben. Die Analyse zeigte aber, wie bemerkt, 94 pCt. Stickstoff als N_2O_3 und nur 6 pCt. als N_2O_4 . Hieraus folgt, dass schon bei der Reaction der Gase auf einander eine bedeutende Menge N_2O_3 entstand, neben etwas N_2O_4 , woneben dann ganz gut noch freier Sauerstoff vorhanden sein konnte, da dieser ja, wie wir früher gesehen haben, auf N_2O_3 gar nicht einwirkt. Es wäre also hiermit gezeigt, dass Sauerstoff mit überschüssigem Stickoxyd grossentheils zu Salpetersäureanhydrid zusammentritt, und zugleich wäre damit ein neuer Beweis für dessen Existenz im Gaszustande geliefert.

III. Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Das Gefäss wurde, ehe es mit Stickoxyd gefüllt wurde, mit Wasser ausgeschwenkt, wobei einige kleine Tropfen daran hängen blieben. Auf 497.5 ccm Stickoxyd wurde 375 ccm Sauerstoff angewendet. In *C* entstand ein Vacuum, so dass beim Oeffnen des Hahnes *E* die Säure augenblicklich mit Vehemenz zurückstieg und das Gas absorbirte. Die Analyse zeigte, dass 98 pCt. des Stickstoffs in Salpetersäure, 2 pCt. in N_2O_4 verwandelt worden war. Es hatte also jene minimale Menge Wasser genügt, um einen ganz anderen Verlauf der Reaction zu bewirken; das Stickoxyd geht jetzt ganz vorwiegend, bei mehr Wasser gewiss vollständig in Salpetersäure über. Eine intermediäre Bildung von NO_2H durch Grünfärbung der Tropfen konnte nicht wahrgenommen werden, ist aber doch nicht ausgeschlossen.

IV. Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Ich wählte Säure von 1.405 specifischem Gewicht, weil so verdünnte Säuren nach meinen früheren Versuchen nur noch Spuren von Nitrosylschwefelsäure enthalten können, woraus man schliessen durfte, dass die Säure nicht prädisponirend auf die Bildung der letzteren Verbindung einwirken würde. Es war aber zu untersuchen, ob dennoch durch die Gegenwart der Schwefelsäure die Bildung von Stickstofftrioxyd inducirt würde. Es wurden also in das Gefäss *C* 10 ccm Schwefelsäure von 1.405 gebracht und zu den verbleibenden 489.5 ccm Stickoxyd dann 365 ccm Sauerstoff eingeführt, welcher durch die Säure in einzelnen Blasen aufsteigen musste. Die Atmosphäre des Gefässes färbte sich wie gewöhnlich rothbraun, die Säure allmählig schwach grün. Nach einer Viertelstunde ruhigen Stehens liess ich 50 ccm concentrirte Schwefelsäure eintreten, welche das rothbraune Gas sofort absorbirte, wobei wie früher Kohlensäure eingeleitet und die Säure darauf analysirt

wurde. Es zeigte sich, dass in der Absorptionssäure 89.8 pCt. des Stickstoffs als Salpetersäure, 10.2 pCt. als Nitrosylschwefelsäure vorhanden war. Mithin musste Folgendes vorgegangen sein. Im Grossen und Ganzen wirkt die so verdünnte Schwefelsäure schon wie Wasser, d. h. sie inducirt die Oxydation des Stickoxyds bis zu Salpetersäure. Immerhin zeigt sich aber doch schon der Umstand wirksam, dass selbst so verdünnte Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade die Bildung von salpetriger Säure begünstigt, vermuthlich soweit die letztere noch eine beständige Lösung bildet, worauf die grüne Farbe hindeutet. Bestimmte Schlüsse lassen sich wegen der Complication der Bedingungen aus diesem Versuche nicht ziehen.

V. Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure. Hierher gehört ein zuerst von mir angestellter Versuch, bei dem der Hahn *E* noch fehlte, und deshalb während des Eintretens des Sauerstoffs in das Stickoxydgefäss *C* schon die Schwefelsäure aus *D* zurückstieg. Die Vereinigung von Sauerstoff und Stickoxyd fand also anfangs bei Abwesenheit, dann in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure statt. Das Resultat war, dass 39.4 pCt. des Stickstoffs in N_2O_3 , 60.6 in N_2O_4 überging.

Ein weiterer Versuch wurde dann in der Weise angestellt, dass das Gefäss *C* zuerst 50 ccm concentrirte Schwefelsäure empfing und darauf mit Sauerstoff gefüllt wurde, indem mehrere Liter desselben durch die Säure hindurch und durch *E* und *D* fortgeleitet wurden. Es waren also in *C* dann 447 ccm Sauerstoff vorhanden. Das Stickoxyd wurde diesmal in *A* eingefüllt und davon 340 ccm ganz langsam nach *C* übergeführt, so dass zuerst nur eine bis höchstens zwei Blasen pro Secunde durch die Säure aufstiegen, wobei auch oft umgeschüttelt wurde. Mithin traf jede Blase Stickoxyd auf einen enormen Ueberschuss an Sauerstoff, aber grossentheils in unmittelbarer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Die Farbe des Gases war jetzt nur ganz schwach gelblich; später, als in Folge der Gasverdünnung in *C* durch Absorption das Stickoxyd schneller hinübertrat, wurde die Farbe etwas tiefer gelb. Starke Bildung von Kammer-Krystallen an den beim Umschwenken von Säure benetzten Theilen des Cylinders war stets zu bemerken. Nachdem alles Stickoxyd eingetreten war, liess ich eine halbe Stunde stehen, wobei die gelbe Farbe allmählig völlig verschwand. Die Analyse der Säure zeigte, dass 68.7 pCt. des Stickstoffs in N_2O_3 , 31.3 pCt. in N_2O_4 übergegangen war. Da natürlich bei diesem Versuche, wie es auch die gelbe Farbe des Gases erwies, ein Theil des in Blasen eintretenden Stickoxyds nicht schon in unmittelbarer Berührung mit der Säure, sondern erst weiter oben im Cylinder in Verbindung mit

Sauerstoff trat, so kann man folgenden Schluss ziehen. Da wo Stickoxyd mit Sauerstoff, selbst bei enormem Ueberschusse des letzteren, aber in unmittelbarer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure zusammen kommt, entsteht Salpetrigsäureanhydrid, welches sich sofort mit der Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure verbindet; weiterhin aber, also im Raume über der Säure, geht die gewöhnliche Reaction: $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ vor sich. Hiermit stimmen früher gewonnene Resultate durchaus überein. Einerseits ist es zuerst von Cl. Winkler beobachtet, und von mir mehrfach bei ganzen Versuchsreihen bestätigt worden, dass beim gleichzeitigen Vorhandensein von starker Schwefelsäure, Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff, also z. B. wenn man die beiden Gase neben einander durch die Säure in Blasen aufsteigen lässt, die Säure dann nichts als N_2O_3 , d. i. Nitrosylschwefelsäure enthält.

Andererseits hatte ich früher gefunden, dass, wenn man die beiden Gase in schnellem Strome durch die Schwefelsäure leitet, so dass sie von der Säure nicht ganz absorbirt werden, und sich erst ausserhalb derselben im oberen Raume des Gefässes mit einander verbinden können, und wenn man nun das hier entstandene Product in einer zweiten Schwefelsäure-Vorlage zur Absorption bringt, die Analyse des letzteren es = N_2O_4 zusammengesetzt nachweist. Eine Art Contactwirkung der Schwefelsäure, welche die Verbindung von 2N mit 3O ohne Antheilnahme der Schwefelsäure induciren sollte, ist also nicht vorhanden; vielmehr wirkt die Schwefelsäure nur, wenn sie selbst mit in die Verbindung eintreten kann.

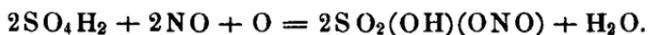
Die aus obigem Versuch zu folgernden Schlüsse sind:

1) Im trockenen Zustande wird aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff ganz überwiegend oder ausschliesslich N_2O_4 gebildet.

2) Bei überschüssigem Stickoxyd entsteht aus trockenem NO und O neben N_2O_4 auch viel N_2O_3 , beide im Gaszustande.

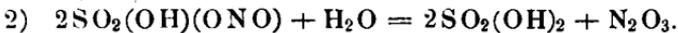
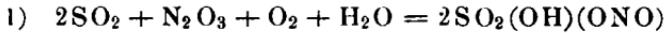
3) Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff ganz in Salpetersäure über.

4) Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst bei grösstem Sauerstoff-Ueberschuss weder N_2O_4 noch HNO_3 , sondern die Reaction ist:



Für die Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in der Bleikammer kann man obige Thatsachen wie folgt verwerthen, im Zusammenhange mit den von mir zusammen mit Naef ausgeführten

Untersuchungen des Processes (Chem. Industrie 1884, S. 5), wobei in der Atmosphäre der hinteren Kammern bei normalem Betriebe stets nur N_2O_3 nachgewiesen wurde. Da in der Kammer stets ein enormer Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, so müsste das nach früherer allgemeiner Annahme dort frei werdende NO hauptsächlich in N_2O_4 übergehen, denn die in der Kammer als Nebel schwebenden Schwefelsäuretheilchen vermögen auf die in einiger Entfernung von ihnen mit einander in Berührung kommenden Gas-Moleküle nicht einzuwirken. Nun ist es aber constatirt, dass fast oder gar keine N_2O_4 entsteht, so lange auch noch ganz wenig Schwefelsäurebildung eintritt, d. h. so lange noch merkliche Mengen von Schwefligsäure in der Kammer vorhanden sind. Mithin muss überhaupt gar kein freies NO entstehen, sondern der Process aus folgenden, für sich sehr bekannten Reactionen bestehen, deren erste von Cl. Winkler zuerst genau studirt worden ist:



Das heisst: Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern vielmehr das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoff-Ueberträger in der Bleikammer fungirt. Dieser Vorgang wird im vordersten Theile des Kammersystems durch das Vorwalten von Schwefligsäure, im hintersten unter Umständen durch das gänzliche Zurücktreten von Schwefligsäure, sowie stellenweise durch Wasser-Ueberschuss modificirt; hierauf und andere wichtige Punkte werde ich in einer speziellen Arbeit über den Kammerprocess, die ich später in der »Chemischen Industrie« zu veröffentlichen hoffe, des Näheren eingehen.
