

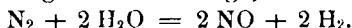
519. O. F. Tower: Die Einwirkung des Stickstoffs auf Wasserdampf.

(Aus dem Institut für physikal. Chem. a. d. Universität Berlin.)

[Eingegangen am 3. August 1905; vorgetr. in der Sitzung vom 24. Juli 1905 von Hrn. W. Nernst.]

Dass Stickstoff und Sauerstoff sich bei sehr hohen Temperaturen zum Theil vereinigen, ist schon lange bekannt. Das Gleichgewicht dieser Reaction ist erst jüngst von Nernst¹⁾ bestimmt worden, dadurch, dass er diese Gase bei etwa 1800° durch einen Iridiumofen durchleitete und die gebildete Menge Stickoxyd bestimmte.

Nernst und von Wartenberg²⁾ haben bewiesen, dass der Zerfall von Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff bei sehr hohen Temperaturen dem Massenwirkungsgesetz gehorche. Es folgt aus diesen beiden Reactionen, dass auch Stickstoff und Wasserdampf bei hohen Temperaturen, wenn auch nur spurenweise, reagiren müssen, und zwar nach der folgenden Gleichung³⁾:



Nach der Stickoxydbildung und dem Wasserzerfall ist es zu erwarten, dass nach dem Massenwirkungsgesetz bei 2000° und atmosphärischem Druck die gebildete Menge Stickoxyd ungefähr 0.3 pCt. des gesammten Volumens Stickstoff und Wasserdampf betragen würde. Bei 3000° sollte die gebildete Menge Stickoxyd 1.5 pCt. sein (s. w. u.).

Zuerst wurden nur qualitative Versuche angestellt, um zu sehen, ob Stickoxyd sich überhaupt in messbarer Menge bilde, und ob es von der äquivalenten Menge Wasserstoff begleitet werde. Der angewandte Stickstoff wurde aus Ammoniumsulfat und Kaliumnitrit dadurch hergestellt, dass 50 g jeder Substanz in einem Kolben mit etwa 500 ccm Wasser auf einem Wasserbade erwärmt wurden und das entwickelte Gas (etwa 10 L) in einem Gasometer aufgefangen wurde. Zur Reinigung wurde es durch Schwefelsäure und über glühendes Kupfer geleitet.

Das austretende Gas wurde auf Stickoxyd folgendermaassen geprüft. Es wurde mit Sauerstoff vermischt, um Stickoxyd in das Dioxyd überzuführen, und dann wurde das entstandene Dioxyd in einer mit Schwefelsäure gefüllten Winkler'schen Schlange absorbirt. Nach dem Versuch wurde diese Schwefelsäure mit Quecksilber in einem Lunge'schen gasanalytischen Apparat geschüttelt und das Volumen

¹⁾ Nachrichten der königl. Gesellsch. d. Wiss., Göttingen 1904, Heft 4.

²⁾ Ebendasselbst, 1905, Heft 1.

³⁾ Ein Hinweis hierauf findet sich bereits bei Hrn. Löwenstein (Dissertation, Göttingen 1905).

des abgegebenen Stickoxyds abgelesen. Für die Stickoxydanalyse wurde immer 85-procentige Schwefelsäure benutzt, da Stickoxyd sich in Säure dieser Stärke nicht merklich löst.

Bei den ersten Versuchen wurden Stickstoff und Wasserdampf über einen Nernst'schen elektrolytischen Glühkörper geleitet, aber es wurden nur Spuren Stickoxyd gefunden. Obgleich die Temperatur hier ungefähr 2000° beträgt, ist dies dadurch zu erklären, dass nur ein kleiner Theil des Gases mit dem Glühkörper in Berührung kam.

Versuche mit einer Funkenstrecke.

Nach verschiedenen anderen Versuchen bekam ich erst merkliche Mengen Stickoxyd, als ich starke Funken durch die gemischten Gase durchschlagen liess. Bei diesen Versuchen bestimmte ich auch die in Freiheit gesetzte Wasserstoffmenge.

Der ganze Apparat zeigte im wesentlichen die Formen der Figur auf S. 2948 (siehe nächsten Abschnitt). Nur befand sich an Stelle des Ofens (*A*) eine Glaskugel mit eingeschmolzenen Platindrähten, und am Ende (hinter *C*) wurde der wasserstoffanalysirende Apparat angebracht. Dieser Letztere bestand aus einem mit Kupferoxyd gefüllten und während des Versuchs erhitzten Rohr und einer Schwefelsäureschlange, um das gebildete Wasser aufzufangen.

Diese Schlange wurde vor und nach jedem Versuch gewogen. Da Sauerstoff immer im Ueberschuss vorhanden war, diente das Kupferoxyd nur als Katalysator und zur Vermehrung der Heizoberfläche. Die Funkenkugel war 3 cm im Durchmesser und hatte eine Funkenstrecke von 0.7 cm. Die Funken wurden durch ein grosses Inductorium, das mit einer elektromotorischen Kraft von 8 Volt gespeist wurde, erzeugt.

Die übrigen Theile des Apparates sind aus der Figur leicht verständlich. *B* und *C* sind Schwefelsäureschlangen. Bei diesen Versuchen diente die erste hauptsächlich dazu, das Zurückdiffundiren des Sauerstoffs in die Funkenkugel zu verhindern, welches bei langsamem Durchleiten der Gase sonst leicht geschehen konnte. Der Stickstoff passirte durch Wasser, um mit Wasserdampf gesättigt zu werden. Bei diesen Versuchen wurde die Temperatur des Wassers auf 83° gehalten. Bei dieser Temperatur hat das Wasser einen Dampfdruck von einer halben Atmosphäre, daher bestand das Gas in der Funkenkugel aus gleichen Theilen Stickstoff und Wasserdampf.

Es wurde auch dafür gesorgt, dass kein Wasserdampf sich vor Schlange (*B*) condensirte, dadurch, dass die Kugel selbst durch eine kleine Gasflamme und die Zu- und Ableitungsröhren durch Umwicklung von Constantendraht, durch den ein Strom von 0.6 Ampère ging, erwärmt wurden.

Die Resultate dieser Versuche sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tabelle I.

Hindurchgeleiteter Stickstoff	Versuchsdauer	Wasser gefunden	Stickoxyd gefunden	Stickoxyd aus Wasser berechnet
Liter	Stunden	Milligramm	ccm	ccm
1.00	2	2.3	2.4	3.0
1.25	2	1.6	2.1	2.1
0.85	2	3.6	4.1	4.8
1.50	2	3.1	3.8	4.1

Die Uebereinstimmung zwischen der gefundenen und der berechneten Menge Stickoxyd genügt, um zu beweisen, dass Stickoxyd und Wasserstoff in äquivalenten Mengen nach der oben entwickelten Gleichung entstehen. Da die Reaction noch weit vom Gleichgewicht entfernt ist, hängen die Mengen Stickoxyd nicht vom Volumen des durchgeleiteten Stickstoffs, sondern mehr von der Stärke und Regelmässigkeit der Funken ab. Die Funken waren nämlich regelmässiger bei den zwei letzten Versuchen. Bei den zwei ersten Versuchen wurde noch eine Schwefelsäureschlange unmittelbar hinter Schlange (C) angebracht, um zu sehen, ob die Absorption von Stickoxyd in Schlange (C) vollständig war. Da kein Stickoxyd in der angebrachten Schlange gefunden wurde, war dies in der That der Fall. Bei allen vier Versuchen wurde auch die Schwefelsäure in Schlange (B) auf Stickoxyd geprüft, ohne dass solches gefunden wurde. Dies ist ein Beweis dafür, dass kein Sauerstoff in die Funkenkugel gelangte.

Versuche mit dem Iridiumofen.

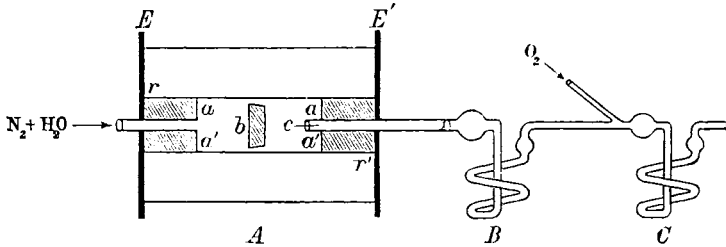
Um Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Wasserdampf zu erreichen, wurde ein elektrisch geheizter Iridiumofen benutzt. Dieser Ofen wurde mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Nernst zur Verfügung gestellt und ist schon von ihm beschrieben worden ¹⁾.

Die verschiedenen Theile des Apparates sind aus der umstehenden Figur ersichtlich.

Stickstoff wurde aus einem Gasometer zuerst durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure, dann über glühendes Kupfer geleitet, hierauf passirte er ein Gefäss mit Wasser, von dem er zusammen mit Wasserdampf in den Iridiumofen gelangte. Die Temperatur des

¹⁾ Zeitschr. für Electrochemie 1903, 623.

Wassers wurde durch ein Wasserbad auf 66° gehalten. Bei dieser Temperatur hat Wasser einen Dampfdruck von $\frac{1}{4}$ Atmosphäre, daher bestand das Gas im Ofen aus $\frac{3}{4}$ Stickstoff und $\frac{1}{4}$ Wasserdampf.



rr' ist das Hauptiridiumrohr, welchem durch die Kupferelektroden EE' der Strom zugeführt wird.

c ist eine Iridiumcapillare.

aa' sind Magnesiarröhren.

b ist ein Magnesiaklotz zum Visiren mit dem Wanner-Pyrometer.

Der äussere Raum ist mit Magnesiapulver als Wärmeschutz gefüllt.

Aehnliche Vorsichtsmaassregeln wie bei den Versuchen mit Funken wurden getroffen, um das Condensiren des Wasserdampfes zu vermeiden. Die Zuleitungsröhre der Schlange (C) wurde auch erwärmt, um die Vereinigung von Sauerstoff und Stickoxyd zu beschleunigen. An beiden Enden des Ofens waren kleine mit Wasser gefüllte Messingnöpfchen zur Kühlung angebracht. Durch die Hitze des Ofens kochte immer das Wasser in diesen Gefässen. Die Temperatur wurde durch Visiren in das Innere des Ofens unmittelbar vor und nach jedem Versuch photometrisch mit einem Wanner'schen Pyrometer bestimmt. Das Mittel dieser zwei Beobachtungen wurde als herrschende Temperatur angenommen.

Die Ergebnisse mit diesem Apparat sind folgende:

Tabelle II.

Versuch No.	Temperatur °	Versuchsdauer Std.	Hindurchgeleiteter Stickstoff Liter	Gesamtvolumen $N_2 + H_2O$ Liter	Liter pro Stunde	Stickoxyd gefunden			
						I	II	I+II	proStd.
						ccm	ccm	ccm	ccm
1	2009	1.07	2.00	2.67	2.50	0	0.50	0.50	0.47
2	2000	1.02	0.70	0.93	0.91	0.22	0.48	0.70	0.69
3	1978	1.50	0.45	0.60	0.40	1.60	1.32	2.92	1.95
4	1987	1.50	0.40	0.53	0.35	0.72	0.69	1.41	0.94
5	1974	0.97	1.55	2.07	2.13	0.14	1.18	1.32	1.36

Unter »Stickoxyd gefunden« bedeutet I die in Schlange (B), II die in Schlange (C) gefundene Menge Stickoxyd. I + II giebt die Summe dieser beiden Mengen. Bei den früheren Versuchen mit Funkenstrecke wurde kein Stickoxyd in Schlange (B) gefunden. Aber

bei diesen Versuchen mit Ausnahme des ersten wurde Stickoxyd in dieser Schlange gefunden. Dies bedeutet, dass freier Sauerstoff im Ofen vorhanden sein musste, was folgendermaassen zu erklären ist.

Bei den Versuchen Nr. 2 und 3 befand sich ein minimales Loch im Ofen, durch welches etwas Luft eingetreten sein konnte. Dass viel Luft hinein kam, war unmöglich, sonst würde alles Stickoxyd in Schlange (B) gefunden worden sein. Die Zuverlässigkeit dieser zwei Versuche ist deswegen gering. Das Vorhandensein des Stickoxyds in dieser Schlange bei den Versuchen Nr. 4 und 5 ist noch zu erklären. Es wurde vermuthet, dass Wasserstoff durch das heisse Iridium hindurchdiffundiren könnte, wie durch Platin und Palladium, und daher Sauerstoff übrig bleibt, der das Stickoxyd oxydirt. Um dies festzustellen, leitete ich Wasserdampf zuerst bei 1000° und dann bei 2000° durch den Iridiumofen und prüfte das heraustretende Gas auf Sauerstoff durch Verpuffung mit zugesetztem Wasserstoff. Bei 1000° wurde kein Sauerstoff gefunden, aber bei 2000° waren merkliche Mengen vorhanden, wie aus der Tabelle III ersichtlich ist.

Tabelle III.

Hindurchgeleitetes Wasser	Versuchsdauer	Uebrigbleibender Sauerstoff	Hindurchgeleitetes Wasser	Versuchsdauer	Uebrigbleibender Sauerstoff
g	Min.	ccm	g	Min.	ccm
1.00	1.25	0.75	1.10	5.0	1.7
1.00	1.25	0.70	1.35	5.0	2.9
0.95	1.25	0.85	0.80	5.0	1.5
Mittel 0.98	1.25	0.77	1.08	5.0	2.1

Bei der geringen Geschwindigkeit schwanken die Werthe etwas, aber wir dürfen den mittleren Werth zu einigen Schlüssen benutzen. 1 ccm Wasser giebt etwa 1200 ccm Dampf von 20°. Bei 2000° ist Wasserdampf ungefähr zu 2 pCt. dissociirt, was 12 ccm Sauerstoff pro ein Gramm Wasser liefern würde. In den zwei Versuchsreihen ist nur 0.77 bezw. 2.1 ccm Sauerstoff freigeblieben, welches 6 bezw. 17 pCt. des möglichen Werthes ist. Hier war die Strömungsgeschwindigkeit sehr gross, indem 1000 bezw. 250 ccm Wasserdampf pro Minute hindurchgeschickt wurden. Bei den Stickstoff-Wasserdampf-Versuchen war die Geschwindigkeit viel geringer, nur 5—45 ccm pro Minute. Daher ist ein bedeutend grösserer Procenttheil des Wasserstoffs diffundirt und ein grösserer Procenttheil Sauerstoff freigeblieben. Wir können ihn zu 50—60 pCt. des ganzen entstandenen Sauerstoffs schätzen. Da aber nur ein Viertel des durchgeleiteten Gases Wasser-

dampf war, ist diese Zahl noch durch 4 zu dividiren. Wir können also sagen, dass nicht mehr als 15 pCt. des Sauerstoffs freigeblieben sind. Dass es nur ein kleiner Bruchtheil ist, zeigt Tabelle II, weil nur kleine Mengen Stickoxyd in Schlange (B) gefunden wurden und diese Mengen sich bei grösserer Durchleitungsgeschwindigkeit verminderten. Daher ist es unmöglich, dass die Gleichgewichtsverschiebung bei der Reaction erheblich sein kann. Dass kein Stickoxyd in dieser Schlange bei Versuch No. 1 gefunden wurde, ist wahrscheinlich aus der grösseren Geschwindigkeit, die bei diesem Versuch herrschte, zu erklären.

Bei Versuch Nr. 5 war noch eine Absorptionsschlange hinter Schlange (C) eingesetzt, um zu sehen, ob bei grösseren Geschwindigkeiten alles Stickoxyd vollständig durch Schlange (C) absorbiert wurde. Es wurden 0.15 ccm Stickoxyd in diesem dritten Rohr gefunden. Dieses plus 1.03 ccm [= die in Schlange (C) gefundene Menge] giebt 1.18 ccm, welches unter II in Tabelle II steht. Beim Versuch No. 1 war auch die Geschwindigkeit sehr gross, sodass etwas Stickoxyd hier verloren gegangen sein kann. Aber bei den Versuchen No. 2, 3 und 4 waren die Geschwindigkeiten so klein, dass, wie die Versuche mit Funken lehrten, es kaum möglich ist, dass Stickoxyd verloren ging.

Berechnung des Gleichgewichts.

Bei dem Wasserzerfall gilt die Gleichung:

$$\frac{[\text{H}_2]^3 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K_1 \quad \dots \quad (1),$$

welches, wenn x den Bruchtheil der dissociirten Wassermoleküle darstellt, wird

$$\frac{P}{RT} \frac{x^3}{(2-x)(1-x)^2} = K_1.$$

Bei 2000° und P = 1 Atm. ist x = 0.018¹⁾, daher

$$K_1 = \frac{P}{RT} \cdot 2.9 \cdot 10^{-6},$$

Bei der Stickoxydbildung haben wir die Gleichung:

$$\frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = K_2 \quad \dots \quad (2).$$

Wenn y die Moleküle NO, bezogen auf die Gesamtmolekülzahl, darstellt, haben wir für die Verhältnisse, bei welchen Stickstoff und Sauerstoff in Luft existiren,

$$\frac{y^2}{(0.79 - \frac{y}{2})(0.21 - \frac{y}{2})} = K_2.$$

¹⁾ Nernst und Wartenberg, Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wiss., Göttingen 1905, Heft I, S. 9.

Bei 2000^o und atmosphärischem Druck ist $y = 0.0117^1$), daher

$$K_2 = 8.5 \cdot 10^{-4}.$$

Das Product der Gleichungen (1), (2) liefert die Gleichung

$$\frac{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2} = K_1 K_2 = K \dots \dots \dots (3),$$

welche die Gleichgewichtsbedingung für die Reaction



Bei 2000^o und atmosphärischem Druck hat die Constante der Gleichung (3) den folgenden Werth:

$$K = K_1 K_2 = \frac{P}{RT} 2.5 \cdot 10^{-9}.$$

Vor der Reaction sei die Gesamtmolekülzahl 1, von der $\frac{3}{4}$ N₂-Moleküle und $\frac{1}{4}$ H₂O-Moleküle sind. Beim Gleichgewicht sei z die entstandene Menge der NO- bzw. H₂-Moleküle, dann ist die Gesamtmolekülzahl nach erreichtem Gleichgewicht $1 + \frac{z}{2}$, und die einzelnen Concentrationen ergeben sich zu:

$$[\text{NO}] = [\text{H}_2] = \frac{P}{RT} \cdot \frac{z}{1 + \frac{z}{2}} = \frac{P}{RT} \cdot \frac{2z}{2+z},$$

$$[\text{N}_2] = \frac{P}{RT} \cdot \frac{0.75 - \frac{z}{2}}{1 + \frac{z}{2}} = \frac{P}{RT} \cdot \frac{1.5 - z}{2+z};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{P}{RT} \cdot \frac{0.25 - z}{1 + \frac{z}{2}} = \frac{P}{RT} \cdot \frac{0.5 - 2z}{2+z}.$$

Daher:

$$\frac{P}{RT} \cdot \frac{16 z^4}{(2+z)(1.5-z)(0.5-z)^2} = K = \frac{P}{RT} \cdot 2.5 \cdot 10^{-9}.$$

Im Vergleich zu den übrigen Zahlen des Nenners können wir z weglassen, und bekommen

$$z = 0.0033.$$

Das heisst, bei 2000^o sollte 0.33 pCt. Stickoxyd aus Stickstoff von $\frac{3}{4}$ atmosphärischem Druck und Wasserdampf von $\frac{1}{4}$ atmosphärischem Druck sich bilden.

Wenn die Versuche No. 1, 4 und 5 auf einen Liter durchgeleitetes Gas berechnet werden, bekommen wir die Werthe der Tabelle IV.

1) Nernst, Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wiss., Göttingen 1904, Heft 4, S. 16.

Tabelle IV.

Versuch No.	Ein Liter Gas in Minuten hindurchgeleitet	Stickoxyd pro Liter ccm
1	24	0.19
5	28	0.64
4	170	2.66

Nach diesen Werthen scheint die Reaction sehr langsam vor sich zu gehen, wahrscheinlich in Folge der Trägheit des Stickstoffs und der geringen Concentration des Sauerstoffs. Bei unendlicher Zeit dürfen wir die gebildete Menge Stickoxyd auf etwa 4.0 ccm schätzen, während nach der Theorie 3.3 ccm zu erwarten sind. Die Uebereinstimmung ist der Grössenordnung nach gut, aber der gefundene Werth ist unsicher, sowohl wegen der Diffusion des Wasserstoffs wie auch, weil das Gleichgewicht nicht erreicht wurde.

Diese Reaction zwischen Stickstoff und Wasserdampf ist chemisch interessant, weil sie zeigt, dass Stickstoff bei höheren Temperaturen auf Wasserdampf reducirend einwirkt. Diese Einwirkung kann durch Vergrösserung des Partialdrucks des Stickstoffs beliebig vergrössert werden.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Professors Nernst durchgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Professor Nernst meinen Dank für sein stetiges Interesse und seine Rathschläge bei vorliegender Arbeit aussprechen. Ebenso bin ich Hrn. Dr. von Wartenberg sehr dafür verbunden, dass er den grösseren Theil der Versuche über die Diffusion des Wasserstoffs ausführte.

520. F. Kehrman: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

Am Schlusse der I. Mittheilung¹⁾ ist erwähnt, dass aus Phenanthrenchinon und *o*-Amidophenol eine Verbindung entsteht, welche ich, in Folge der gleichzeitigen Bildung von Oxydationsproducten des Amidophenols, für das Phenanthrophenazoxin zu halten geneigt war.

Hr. M. Mattisson hat sich auf meine Veranlassung nun ebenfalls mit dem Studium dieser Verbindung beschäftigt. Wir haben das Folgende festgestellt²⁾:

¹⁾ Diese Berichte 34, 1626 [1901].

²⁾ Diese Versuche wurden im Jahre 1901 ausgeführt.