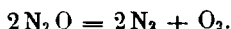


**342. A. Stavenhagen und E. Schuchard:
Beiträge zur Kenntnis des Stickoxyduls. I.**

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Berthelot¹⁾ berichtet, daß Stickoxydul, $\frac{1}{2}$ Stunde in zugeschmolzenen Röhren auf 520° erhitzt, zu $\frac{1}{5}\%$ unter Bildung eines höheren Oxyds zersetzt wird. Lange und Meyer²⁾ geben an, daß die Zersetzung bei 900° nahezu vollständig ist. M. A. Hunter³⁾ untersuchte die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyduls und gelangte zu dem Resultat, daß die Zersetzung bimolekular ist, entsprechend der Gleichung:



Ein Verlauf der Reaktion genau nach dieser Gleichung wird nicht behauptet, weil stets auch die Bildung von höheren Oxyden, deren Menge mit der Temperatur wuchs, gefunden wurde. Hunter arbeitete bei Temperaturen von 713° , 805° und 895° . Die Spaltung des Stickoxyduls wurde aus der abgelesenen Dichte nach der Formel

$$x = 200 \left(\frac{\delta - \delta_x}{\delta_x} \right)$$

berechnet. x gibt die Proz.-Zahl des von 100 Vol.-Einheiten zersetzten Stickoxyduls, δ und δ_x die Dichte des ungespaltenen bzw. des gespaltenen Gases an. Grove⁴⁾, H. Buff und A. W. Hofmann⁵⁾ beobachteten, daß Stickoxydul durch den Einfluß des Funkenstroms der Induktionsmaschine unter Zersetzung in Stickstoff und Sauerstoff sein Volumen um das $1\frac{1}{2}$ -fache vergrößert, und daß bei weiterer Einwirkung rote Dämpfe auftreten. Berthelot⁶⁾ gibt an, daß Stickoxydul durch elektrische Glimmentladung vollständig zerlegt wird. Nach Warburg und Regener⁷⁾ zerlegen kurzwellige, elektrische Strahlen Stickoxydul unter Bildung von Stickstoffdioxyd.

Schwach brennender Schwefel verlischt in Stickoxydul; stark brennender Schwefel brennt darin mit rosenroter Flamme und erzeugt Schwefeldioxyd (H. Davy).

Ein Gemisch von Schwefeldampf und Stickoxydul bildet, durch den elektrischen Funken entzündet, Schwefeldioxyd und bei geeigneter Abkühlung Kammerkrystalle (Chevrier⁸⁾, Berthelot, l. c.).

¹⁾ Compt. rend. **77**, 1448.

²⁾ Pyrotechnische Untersuchungen, Braunschweig **1885**, 65.

³⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **58**, 441. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **63**, 1.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **113**, 137. ⁶⁾ Bull. soc. chim. [2] **26**, 101.

⁷⁾ Sitzungsber. d. Preuß. Akad. **1904**, 12, 28.

⁸⁾ Compt. rend. **69**, 136.

Wie aus den vorstehenden Angaben hervorgeht, liegen verschiedene Beobachtungen vor, die die Überführung des Stickoxyduls in höhere Stickoxyde beschreiben. Im wesentlichen gelang die Überführung des Stickoxyduls in höhere Stickoxyde nur durch Einwirkung von Wechselstrom oder durch die Einwirkung von kurzweiligen elektrischen Strahlen. Sobald bei Verwendung von Elektrizität bestimmte Temperaturen überschritten wurden, fand eine Zerlegung des Stickoxyduls ohne Bildung von Stickoxyden und unter Abscheidung von Stickstoff statt, wie das von Buff und Hofmann¹⁾ festgestellt ist. Auch Chevrier konnte Nitrosulfonsäure nur dadurch gewinnen, daß er ein Gemisch von Schwefeldampf und Stickoxydul durch den elektrischen Funken entzündete.

Es ist auffallend, daß es der großen Zahl von Untersuchern entgangen ist, daß man Stickoxydul auf sehr viel einfachere Weise, als bisher bekannt, in Nitrosulfonsäure und weiter in Stickoxyde und Schwefelsäure umwandeln kann.

Die später zu beschreibenden Versuche unterscheiden sich von den früher in dieser Richtung unternommenen wesentlich dadurch, daß dem Reaktionsgemisch weder gebundener noch ungebundener Sauerstoff in irgend welcher Form beigemischt wurde. Je nach der Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser verläuft der Prozeß, wie unten gezeigt werden wird, in verschiedener Weise. Der verschiedene Verlauf unterscheidet sich aber lediglich durch die Zersetzung, die die Anwesenheit von Wasser auf Nitrosulfonsäure selbstverständlich schon beim Entstehen der letzteren Verbindung ausüben muß. Interessant ist bei den Versuchen die Tatsache, daß das Stickoxydul derartig zersetzt wird, daß ein Teil des abgeschiedenen Sauerstoffs zur Oxydation des Schwefels, ein zweiter Teil zur Oxydation des abgespaltenen Stickstoffs verwendet wird, während ein Rest von ungebundenem Stickstoff übrig bleibt.

Einwirkung von Stickoxydul auf Schwefel.

Stark erhitzter Schwefel brennt in einem Strom von Stickoxydul mit blendend hellblaugrüner Farbe unter Bildung einer langgezogenen Flamme, die an ihrer Spitze die fahlgrüne Färbung der Stickstoffflamme zeigt. Nimmt man die Verbrennung in einem größeren Gefäße vor, so beobachtet man die Bildung von weißen Krystallen, die die Wände wie Eisblumen überziehen. Zugleich mit der Bildung dieser Krystalle tritt eine nicht unerhebliche Entwicklung von Stickstoffdioxid auf.

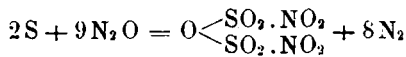
¹⁾ Ann. d. Chem. 113, 137.

Die Versuchsanordnung wurde so getroffen, daß in geeigneten Glasgefäßen Schwefel entzündet und zunächst in trockner Luft durch Zuleiten der letzteren verbrannt wurde.

Da eine Mischung von Schwefeldämpfen und Stickoxydul explosiv ist, besonders bei höheren Temperaturen, so wurde im weiteren Verlauf zunächst mit der Luft Stickoxydul und später reines, mit Schwefelsäure getrocknetes Stickoxydul eingeleitet. Die Wände der mit roten Dämpfen gefüllten Glasgefäße bedecken sich schnell mit weißen Krystallen, und die nitrosen Dämpfe wurden von Wasser unter Bildung von Salpeter- und salpetriger Säure absorbiert. Die Untersuchung der an den Wandungen befindlichen weißen Krystalle ergab, daß sie aus Nitrosulfonsäure bestanden.

Der Verlauf der Reaktion ist vermutlich folgender:

Bei Abwesenheit von Wasser:

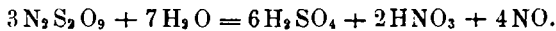


Nitrosulfonsäureanhydrid.

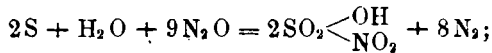
Nach Zusatz von wenig Wasser:



Nach Zusatz von mehr Wasser:

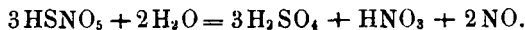
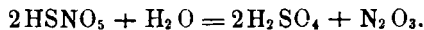


In Gegenwart von Wasser:



Nitrosylschwefelsäure.

Nach Zusatz von Wasser:



In dem am Schlusse des Apparates eingeschalteten Absorptionsgefäß mit Wasser wurde nachgewiesen:

Schwefelsäure, schweflige Säure, Salpetersäure und salpetrige Säure.

Wir konnten bei den zahlreich angestellten Versuchen feststellen, daß nicht jeder Schwefel in Stickoxydul gleich gut brennt; z. B. verbrennt Schwefelblume in Stickoxydul schlecht und läßt viel Schwefel mit überdestillieren; Stangenschwefel ist für den Versuch brauchbarer, am besten eignet sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierter Schwefel.

Hunter vertritt in der oben zitierten Arbeit die Ansicht, daß das Stickoxydul nur solche Körper oxydieren kann, deren Bildungswärme groß genug ist, um die Zersetzung des Stickoxyduls zu bewirken. In den vorstehenden Versuchen wurden beim Verbrennen von Schwefel in Stickoxydul Schwefeldioxyd, Nitrosulfonsäureanhydrid,

bei Gegenwart von Wasser auch Nitrosylschwefelsäure und deren Zersetzungsprodukte gebildet. Bei der großen Zahl von Reaktionsprodukten ist es nicht möglich, eine zutreffende Wärmebilanz aufzustellen. Bezüglich des Schwefeldioxyds trifft die Hüntersche Ansicht zu: die Bildungswärme des Schwefeldioxyds ist = + 83200 Cal., die des Stickoxyduls = - 20000 Cal.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyduls durch brennenden Schwefel ist bei Gegenwart von Wasser etwas größer, eine erhebliche Beeinflussung findet jedoch nicht statt. Außer durch Schwefel gelingt die Überführung von Stickoxydul in höhere Oxyde des Stickstoffs auch durch andere Substanzen, z. B. Phosphor, Eisen, Kohlenstoff, Wasserstoff usw. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, bei denen ermittelt werden soll, ob bei dem Zerfall des Stickoxyduls auch katalytische Wirkungen eine Rolle spielen, und die sich auch auf die Bildung von Stickoxyden aus Stickoxydul durch Wärmedissoziation und durch Verbrennen von Stickoxydul enthaltenden Gasgemischen in der Wechselstromflamme erstrecken.

Stickoxydul und Stickoxyd sind endotherme Verbindungen; wenn die Wärmetönung der Reaktion sich nicht wesentlich mit der Temperatur ändert, so muß das Gleichgewicht $N_2O \rightleftharpoons N_2 + O$ mit steigender Temperatur sich nach der linken Seite verschieben. Wenn die Berthelotschen Versuche und die von uns vorgenommenen das Gegenteil zu beweisen scheinen, so ist der Grund hierfür darin zu suchen, daß das Stickoxydul bei niederen Temperaturen ein nicht im Gleichgewichte befindliches System bildet. Das Bestreben, das Gleichgewicht zu erreichen, ist bei 500° noch sehr gering; erst bei 700° wird es groß genug und konnte von Hunter, l. c., gemessen werden.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind folgende:

1. Die Überführung von Stickoxydul in höhere Oxyde des Stickstoffs gelingt auch ohne Anwendung von elektrischer Energie.
2. Schwefel verbrennt in Stickoxydul unter Bildung von Stickoxyden zu Nitrosulfonsäureanhydrid bzw. dessen Zersetzungsprodukten.

Berlin, Chemisches Laboratorium der Königl. Berg-Akademie.