

nicht polymerisieren ließen, wurden von den Polymeren durch Destillieren getrennt.

Auf diese Weise ist das Divinyl vom Isobutylene getrennt worden. Eine Mischung der verflüssigten Gase wurde mit Floridin 7 Tage in einem zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt. Aus dem darauf geöffneten Gefäß wurde das Divinyl, das sich nicht polymerisiert hatte, in den Gasometer übergeführt; es erwies sich vollkommen rein.

In vielen Fällen ist der polymerisierte Teil nicht als gänzlich verloren zu betrachten. Es gelingt öfters, die polymeren Formen wieder zu depolymerisieren, und zwar durch Erwärmen mit Floridin auf eine nicht besonders hohe Temperatur. Meistens läuft dieser Depolymerisationsprozeß glatt ab; manchmal jedoch stellen sich Schwierigkeiten ein: Es entstehen nämlich gelegentlich nicht nur isomere Formen des Ausgangsmaterials, sondern auch solche Molekeln, die entweder reicher oder aber ärmer an Kohlenstoff sind als das zu grunde liegende Monomere.

Eine nähere Beschreibung der Depolymerisations-Erscheinungen soll späterhin nachfolgen.

31. Alfons Klemenc und Adolf Schroth: Über die Einwirkung des Stickstoffdioxydes auf metallisches Kupfer und dessen Adsorption an Kupferoxydul.¹

(Eingegangen am 26. November 1924.)

Von Sabatier und Senderens¹⁾ sind besondere Reaktionsfähigkeiten der Metalle gegenüber reinem Stickstoffdioxid entdeckt worden, sie glaubten, auf Grund dieser Untersuchungen eine besondere Körperklasse anorganischer Verbindungen gefunden zu haben. Diese „métaux nitrosés“ sind bis zum Jahre 1921 eigentlich nicht weiter untersucht worden. Tartar und Semon²⁾ waren die ersten, welche nach den Angaben von Sabatier und Senderens Nitro-kupfer herzustellen versuchten. Sie fanden, daß die Formel für Nitro-kupfer nicht den Angaben von Sabatier und Senderens entsprechen dürfte. Das Reaktionsprodukt ist nicht rein, als hauptsächlichster Vorgang wäre die Bildung eines Cupronitrates anzunehmen.

Die Arbeit dieser zwei Forscher hat die Angelegenheit nicht vollständig zu klären vermocht. Wir versuchten nun, hier etwas klarer zu sehen. Deshalb unternahmen wir es, die Nitro-metalle herzustellen und ihre Eigenschaften vom physikalisch-chemischen Standpunkte näher zu definieren. Sie schienen für eine solche Untersuchung sehr einladend. Während unserer Arbeit erschien eine Abhandlung von J. R. Park und I. R. Partington³⁾, die sich ebenfalls mit Nitro-kupfer befaßt, dem auch wir gleich von Beginn an unsere Aufmerksamkeit widmeten. Diese Arbeit nun mit den Ergebnissen unserer eigenen Untersuchungen gibt heute wohl ein ganz klares Bild über die Reaktion des NO_2 mit Kupfer und auf Grund desselben auch wohl für alle anderen Metalle, die gleiches Verhalten zeigen.

In den Arbeiten haben wir, wo es nur möglich war, Hochvakuum angewendet, um die nicht zu umgehenden Verunreinigungen des NO_2 durch

¹⁾ C. r. **115**, 236 [1892], **116**, 756 [1893].

²⁾ Am. Soc. **43**, 494 [1921].

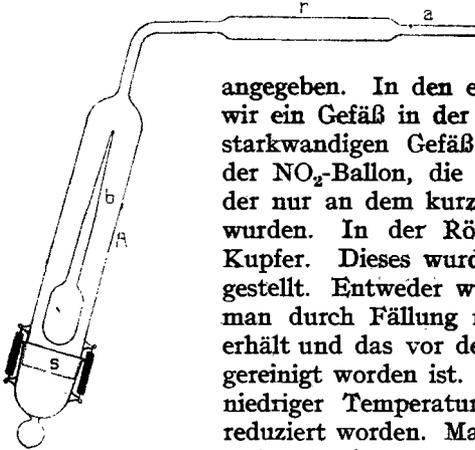
³⁾ Soc. **125**, 72 [1924].

das Fett der Hähne und die damit bedingten Undichtigkeiten der Apparatur hintanzuhalten.

[Die Herstellung des NO_2 .

Dieses wurde aus HNO_3 und Stärke gewonnen und mit Eis-Kochsalz-Kühlung kondensiert. In dieses Kondensat wird durch mehrstündiges Durchleiten von O_2 die Oxydation vollkommen vollendet. Die rotbraune Flüssigkeit wird hierauf über P_2O_5 in ein zweites Gefäß destilliert. Nun wurde dieser zweite NO_2 -Behälter mit flüssiger Luft abgekühlt und an ein System von vielen kleinen Glasballons mit langem Stiel und Verengungen angeblasen, das mit dem NO_2 -Gefäß durch eine kurze Röhre, die P_2O_5 und PbO enthielt, verbunden war. Darauf wurde mit einer Langmuir-Pumpe auf ca. 0.0001 mm evakuiert (Druckablesung mit einem Mac-Leod-Manometer) und von der Pumpe abgeschmolzen. Nun ließ sich das NO_2 in die Glasballons nach Kühlung mit flüssiger Luft hineindestillieren, wobei es genötigt ist, vorher über P_2O_5 und PbO zu streichen, wo es die letzte, vollständige Reinigung erfährt. Die nacheinander abgeschmolzenen Ballons wurden dann zu den Versuchen verwendet.

Fig. 1.



Die Apparatur, welche wir verwendeten, war sehr wechselnd, sie ist bei jeder wichtigen Versuchsreihe kurz angegeben. In den ersten Versuchsreihen verwendeten wir ein Gefäß in der Form, die Fig. 1 angibt. In dem starkwandigen Gefäß A befand sich eine Kugel und der NO_2 -Ballon, die beide durch den langen Schliff s, der nur an dem kurzen Teile zu fetten war, eingeführt wurden. In der Röhre r befand sich das reduzierte Kupfer. Dieses wurde auf die verschiedenste Art hergestellt. Entweder wurde von Kupfer ausgegangen, das man durch Fällung mit Zink aus Kupfersulfat-Lösung erhält und das vor dem Oxydieren auf das sorgfältigste gereinigt worden ist. Das Oxyd ist dann bei möglichst niedriger Temperatur im elektrischen Ofen mit H_2 reduziert worden. Man ging in einigen Fällen von Elektrolyt-Kupfer aus, oxydierte es, das Oxyd wird dann fein pulverisiert und wieder bei möglichst niedriger Temperatur mit H_2 reduziert. Nach Einführung des Kupfers wurde bei a an die Hochvakuumpumpe angeschmolzen, A und r vollkommen bis auf 0.0001 mm evakuiert und dann wieder bei a abgeschmolzen. Durch vorsichtiges Umgehen konnte mit Hilfe einer ebenfalls eingeschmolzenen Kugel der nicht zu starkwandige NO_2 -Ballon zertrümmert werden. Das nun einwirkende NO_2 veränderte das Kupfer meist sehr langsam; eine deutliche Erwärmung wurde oft dabei beobachtet. Man erhält ein lichtbraunes Pulver von ziemlich homogenem Aussehen, obwohl stellenweise unveränderte Kupferteile oft noch nach tagelangem Einwirken bemerkt werden konnten.

Nach entsprechend langer Einwirkungsdauer wurde das Gefäß geöffnet und das Reaktionsprodukt analysiert. Es wird einmal das Kupfer elektrolitisch nach dem Auflösen in HNO_3 bestimmt, der Stickstoffgehalt wird abweichend von den bisher angewendeten Methoden in einem Nitrometer gemessen. Durch eine entsprechend große Öffnung des Nitrometer-Hahnes läßt sich das abgewogene Produkt durch Nachspülung mit Quecksilber quantitativ in das vollkommen trockene Nitrometer bringen, wo es dann mit H_2SO_4 quantitativ zersetzt werden kann. Diese Methode führt hier viel rascher zum

Ziele⁴⁾ als die, welche Sabatier und Senderens z. B. anwenden. Wir fanden so in einer Reihe von Versuchen:

Cu 79.4, 79.61, 79.03. NO 10.5, 10.0, 10.2,

während für Nitro-kupfer, Cu_2NO_2 , Cu 73.4, NO 17.3 sich ergeben müßte. Die Werte änderten sich nicht mit der Dauer der Einwirkung; auch eine Durchmischung des Kupfers während der Reaktion, was durch eine besondere Vorrichtung erreichbar war, erwies sich als belanglos. Die Menge des angewendeten Kupfers änderte das Ergebnis nicht.

Nach diesen Versuchen, die mit der Angabe von Sabatier und Senderens gar nicht übereinstimmten, wurde im Prinzip ganz ihre Versuchsanordnung für die Einwirkung des NO_2 auf das Kupfer verwendet. CuO wurde mit H_2 reduziert und dann, ohne daß dieses mit Luft in Berührung kam, der Einwirkung des NO_2 ausgesetzt, wobei für eine beständige Bewegung des nur einmal destillierten NO_2 über dem Kupfer gesorgt wurde. Wir glaubten nämlich, daß vielleicht das vollkommen trockene „Hochvakuum- NO_2 “ die Ursache der Abweichungen sei. Die so mehrfach wiederholten Versuche mit Veränderung der Einwirkungsdauer von einigen Stunden bis zu 12 Tagen lieferten genau dasselbe Ergebnis, wie oben angegeben wurde. Somit kann also die Beschaffenheit des NO_2 nicht die Ursache sein. Eine vollständige Analyse eines solchen Produktes ergab nach dem Vorgange I von Sabatier und Sendersens:

Cu_2NO_2 . Ber. Cu 73.4, O 18.5, N 8.1. Gef. Cu 79.41, O 15.43, N 4.81 = 99.65.

Wurde ein besonders feines Kupfer, hergestellt aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ durch vorsichtiges Erhitzen und Reduktion bei möglichst tiefer Temperatur, so daß es seine schwammige Struktur behält, verwendet, so ergab ein Versuch wieder:

Cu 79.71, N 4.84, O 15.45.

Ganz übereinstimmend mit den Angaben von Tartar und Semon und Park und Partington finden also auch wir in der festen Phase das Verhältnis O:N zu 1:3.2.

Die oben erkannte Eigentümlichkeit, daß unabhängig von der Menge des angewendeten Kupfers der NO-Gehalt immer gleich blieb, legte den Gedanken nahe, daß es sich hier um ein Gleichgewicht handelt, welches sich entsprechend dem Drucke P_{NO_2} einstellt; P_{NO_2} war in den meisten Versuchen ziemlich gleich etwas unter einer Atmosphäre. Es war daher möglich, daß bei einer Erhöhung des P_{NO_2} über eine Atmosphäre die Adsorption von NO_2 an Kupfer größer wird. Die Versuche sind mit dem folgend kurz beschriebenen Apparate gemacht worden. In einem starkwandigen Gefäße befand sich ein NO_2 -Ballon. Durch ein etwas gewundenes 2 mm weites Capillarrohr stand damit in Verbindung ein kleines Kölbchen, das fein reduziertes Kupfer enthielt. Nach dem Auspumpen bis auf einige Tausendstel Millimeter wurde das Gefäß von der Pumpe abgeschmolzen und der NO_2 -Ballon zerschlagen. Nun läßt man den unteren Teil des Gefäßes, in dem sich das flüssige NO_2 befindet, in einen Thermostaten von 40° eintauchen, während das Kupfergefäß herausragt und so ungefähr Zimmertemperatur hat. Wir ließen also das Kupfer einem Drucke von ca. 2.27 Atmosphären ausgesetzt. Nach einer Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde das Gefäß geöffnet und das Reaktionsprodukt analysiert.

⁴⁾ Wir möchten diese Methode der Bestimmung auch bei ähnlichen „Nitro-metallen“ empfehlen.

Es ergab sich nun auffallenderweise ein viel geringerer NO-Gehalt als bei angegebenen Versuchen, bei welchen NO_2 unter bedeutend geringerem Drucke einwirkte. Wir fanden:

Cu 84.56, 85.08, NO 3.29, 3.41.

Eine vollständige Analyse lieferte:

Cu 84.59, N 2.01, O 12.98 = 99.88.

Es entstand also ein ganz anders zusammengesetztes Produkt, als erwartet wurde. Besonders auffallend ist es, daß bei dem höheren P_{NO_2} der Gehalt an NO so erheblich sinkt.

Dieses Verhalten blieb auch gleich, wenn der Kupferbehälter auf 40° erwärmt wurde. Es wurde von einem besonders schwammigen Kupfer, aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches in einem Nickeltiegel zuerst in Kupferoxyd verwandelt und dann vorsichtig reduziert wurde, ausgegangen. Man ließ dieses in dem Behälter mit dem flüssigen NO_2 5 Tage lang stehen. Das vollkommen trockene „Hochvakuum- NO_2 “ reagiert mit dem Kupfer ungemein träge. Nach einiger Zeit bemerkt man ein allmähliches Grünwerden des anfangs rotbraunen flüssigen NO_2 . Vor dem Öffnen des Rohres wurde durch Kühlung des großen Gefäßes das ganze NO_2 aus dem Kupferbehälter vorsichtig entfernt und der trockene Inhalt, der genau dieselbe Farbe hatte, wie bei der Einwirkung des gasförmigen NO_2 , analysiert. Wir fanden:

Cu 88.55, N 0.3, O 11.2.

Es tritt also bei dieser Konzentration des NO_2 beinahe gar keine Bildung von Nitro-kupfer ein. Nach einem Zitat in der Arbeit von Park und Partington^{4a)} haben bereits Divers und Shimidzu flüssiges NO_2 mit reduziertem Kupfer zusammengebracht, dabei aber eine sehr starke Reaktion unter Bildung von blau und grün gefärbten Kupferverbindungen beobachtet. Sicher waren diese Versuche nicht mit wasserfreien (also HNO_3 -haltigen) Reagenzien gemacht worden.

Wir gingen nun daran, Beweise dafür zu erlangen, ob die Annahme von Park und Partington zu Recht besteht, daß die erste Reaktion zwischen Kupfer und NO_2 die Bildung von Cu_2O ist, welches dann schließlich NO_2 zu adsorbieren vermag.

Leitet man über frisch reduziertes Kupfer NO_2 , so sollte das nun zuerst gebildete Cu_2O Stickstoffdioxyd adsorbieren, dessen Menge durch nachträgliches Erwärmen bestimmt werden kann. Leitet man ein zweites Mal über dieselbe Probe, deren Oberflächenentwicklung gleich geblieben⁵⁾ und frei von NO_2 ist, aber Cu_2O enthält, nochmals NO_2 , so sollte die adsorbierte Menge ungefähr gleich bleiben. Dem ist aber nicht so, wie wir gefunden haben. Es ergab sich bei der ersten Einwirkung des NO_2 ein bedeutend höherer Adsorptionswert als das zweite Mal. Erst bei der dritten Einwirkung blieb der Adsorptionswert ungefähr gleich.

Dieses Verhalten bringt nun volle Klarheit in das Reaktionssystem $\text{Cu}-\text{NO}_2$. Bei der Einwirkung von NO_2 auf Kupfer gehen zwei Reaktionen gleichzeitig vor sich. Die eine ist die wirkliche Adsorption von NO_2 durch das metallische Kupfer, die zweite ist die Oxydation des Kupfers zu Cu_2O und Adsorption von NO_2 an dieses. Metallisches Kupfer adsorbiert (ungefähr ausgedrückt) mehr NO_2 als die gleiche Menge Cu_2O . Nach der ersten Erwär-

^{4a)} loc. cit.

⁵⁾ Das ergibt sich aus Versuchen, die zum Schluß der Arbeit angeführt sind.

mung, durch welche das ganze NO_2 entfernt wird, wird ein Teil des Kupfers, welches NO_2 adsorbiert hatte, in Cu_2O verwandelt, so daß also bei der zweiten Einwirkung das NO_2 nun auf weniger metallisches Kupfer trifft und demzufolge weniger NO_2 im ganzen adsorbiert wird. Nach der zweiten Erwärmung und bei der dritten Einwirkung des NO_2 ist nur mehr sehr wenig metallisches Kupfer vorhanden, so daß der höhere Adsorptionswert des letzteren gegenüber dem des Cu_2O schon ganz zurücktritt. Es folgt daraus auch mit absoluter Deutlichkeit nochmals, daß Nitro-kupfer, Cu_2NO_2 , wie es Sabatier und Senderens angeben, nicht existiert. Nitro-kupfer und wahrscheinlich auch die anderen „Nitro-metalle“ sind als chemische Verbindungen aus der Literatur zu streichen.

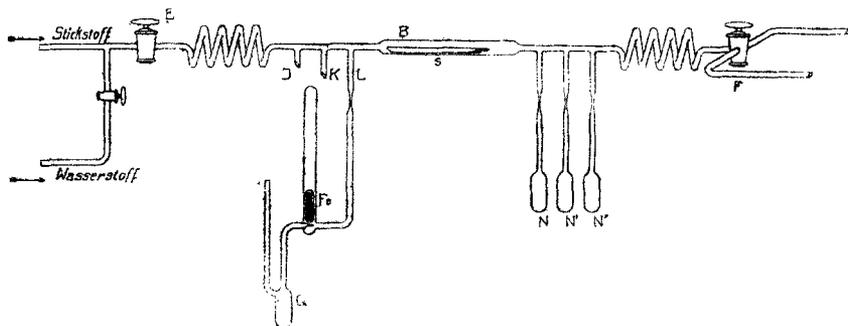


Fig. 2.

Der verwendete Apparat kann am besten an der Teilskizze Fig. 2 beschrieben werden. Das mit schwammigem Cu_2O beschickte Schiffchen *s* wurde in ein Rohr *B* eingeführt, über dem sich ein kleiner elektrischer Ofen befand. Das Kupferoxyd wurde zuerst bei möglichst niedriger Temperatur im H_2 -Strom, der bei Hahn *E* eintritt, reduziert. Hierauf wurden die drei besonderen mit „Hochvakuum- NO_2 “ gefüllten Ballons *Q* bei *I*, *K*, *L* angeschmolzen. Diese sind überdies mit einer feinen Spitze gegen den Raum *B* abgeschlossen. Dann wird über *F* bei geschlossenem *E* alles mit einer Langmuir-Pumpe auf etwa 0.0001 mm evakuiert und *F* geschlossen. Mit Hilfe einer Magnetspule wird nun durch Heben und Fallenlassen des im Glas eingeschmolzenen Eisenstückes *Fe* des Ansatzes bei *I* die feine Spitze zerschlagen und so NO_2 auf das Kupfer einwirken gelassen. Um eine Bewegung in das System hineinzubringen, wird eine Kältemischung unter dem Kolben *N* gestellt, wo sich langsam flüssiges, grün gefärbtes NO_2 — N_2O_4 ansammelt. Ist alles NO_2 hier kondensiert, so kühlt man entweder noch weiter mit flüssiger Luft ab, um das ganze flüssige NO_2 aus dem System zu entnehmen, und schmilzt *I* und *N* ab. Hierauf läßt man bei *E* N_2 eintreten, der vorher im Heraeus-Ofen zwecks Befreiung von O_2 glühende Kupferspiralen passierte. Durch langsames Erhitzen des Ofens über der Röhre *B* wird nun NO_2 entwickelt und mit dem N_2 -Strom über *F* in einen zweiten Heraeus-Ofen mit eingelegter Porzellanröhre mit glühenden Kupferspiralen mitgenommen, so daß hier das NO_2 zersetzt wird. Hat die NO_2 -Entwicklung in *B* aufgehört, so wird nach vollständigem Erkalten zuerst der Stickstoff durch Wasserstoff über *E* vertrieben und die Menge des an die Kupferspiralen gebundenen O_2 im zweiten Heraeus-Ofen mit H_2 über *E* bestimmt. Ist die Analyse zu Ende, so wird wieder der Teil *E* bis *F* unter Hochvakuum gesetzt und der Ansatz bei *K* in gleicher Weise in Aktion gebracht. Im weiteren wird dann ganz gleich wie beim ersten Male verfahren. Dasselbe ist dann auch ein drittes Mal gemacht worden.

Die Ergebnisse waren folgende:

H_2O I. 0.3088 g, II. 0.1525 g, III. 0.1555 g, NO_2 I. 0.3947 g, II. 0.1962 g, III. 0.1988 g.

Eingewogen in die Cu-Gefäße wurden: 2.275 g CuO. H₂O I, II, III bedeuten die gefundenen Werte für Wasser nach der ersten, zweiten und dritten Einwirkung des NO₂, NO₂ I, II, III die auf das absorbierte NO₂ berechneten Werte.

Man sieht also ganz deutlich den Rückgang der Adsorptionswerte für NO₂ bis zu einem gewissen Endwerte, der dann der für Cu₂O charakteristische sein wird. Es hat sich das Ergebnis auch schon an der Färbung des überdestillierten NO₂ in den Kolben N, N', N'' voraussehen lassen. Im ersten Kolben war die Flüssigkeit stark grün, im zweiten (N') schon bedeutend weniger, im letzten (N'') behielt es beinahe die gleiche braune Farbe bei wie in L.

Die Adsorptionsisotherme des Systems Cu₂O—NO₂ bei 40.0°.

Schon oben ist das auffallende Ergebnis mitgeteilt worden, daß die Adsorption des NO₂ an einem Gemische Cu—Cu₂O bei einem höheren Drucke kleiner ist als bei einem niedrigeren. Diesem Verhalten wurde nun genauer nachgegangen.

Es war zuerst ein reines Cu₂O herzustellen. Man erhält ein solches, indem man vom kristallisierten Cu(NO₃)₂ + 6H₂O ausgehend zuerst schwarzes CuO herstellt, dieses bei möglichst tiefer Temperatur mit H₂ reduziert, über das so gewonnene reine Kupfer bei 90° NO₂ leitet und schließlich durch Erwärmen im N₂-Strome das NO und NO₂ vertreibt. Das wurde einige Male gemacht. Man erhält so ein vollkommen reines Cu₂O, wie durch Analyse noch geprüft worden ist. Diese Darstellung entspricht im Wesen ganz einer von Emich⁶⁾ beobachteten Reaktionsweise des NO₂ mit Kupfer₂.

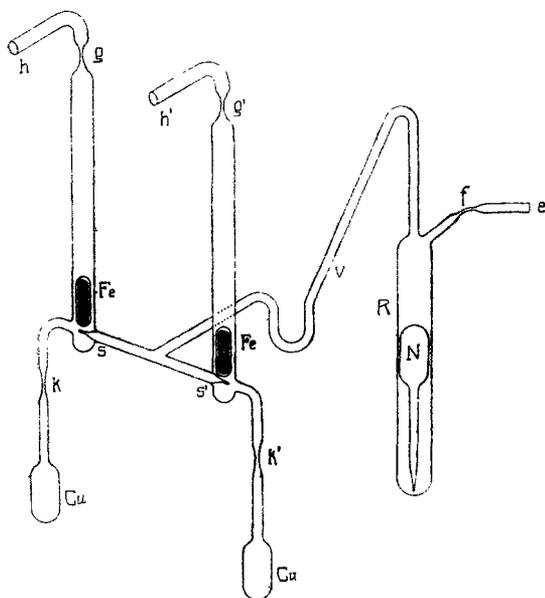


Fig. 3.

mehrere Stunden vollkommen ausgepumpt, wobei die Kölbchen in einem Ölbad von etwa 150° sich befinden, um so ziemlich luftfreies Oxydul zu erhalten. Dann wird bei g

In das starkwandige Gefäß R (s. Fig. 3) wurde ein „Hochvakuum-NO₂“-Ballon eingeschmolzen. Das Gefäß R ist gegen das Cu₂O-Kölbchen Cu, in welchem eine abgewogene Menge Cu₂O sich befindet, durch die dünnwandigen Spitzen s (s') abgesperrt, die Verbindungsröhre v ist etwas gewunden, um das Verspritzen der Glastrümmer von N aufzuhalten. Bei e wird das „halbe“ System mit der Quecksilber-Dampfstrahl-Pumpe bis auf einige Tausendstel Millimeter ausgepumpt und bei f dann angeschmolzen. Ist das geschehen, so wird der Ballon N in R vorsichtig zertrümmert, und man hat dann eine reine NO₂-Atmosphäre bis zu den Spitzen s (s') im System. Nun wird das eingewogene Cu₂O (ungefähr 6—8 g) in den Kölbchen Cu und Cu' bei h (h')

⁶⁾ M. 15, 375 [1894].

(g') abgeschmolzen. Von dem ganzen System werden die Cu-Kölbchen in ein Bad von konstanter Temperatur gestellt — in unserem Falle also 40° —, während das NO₂-Gefäß R ebenfalls in einem zweiten Thermostaten sich befindet, dessen Temperatur je nach dem gewollten Druck des NO₂ verändert werden kann. Die Verbindung des NO₂ mit dem Cu₂O geschieht durch Zertrümmerung der Spitzen s (s') mit Hilfe des eingeschmolzenen weichen Eisenkerns, der durch eine darübergeschobene Magnetspule gehoben und fallengelassen werden konnte.

Die Einwirkungsdauer des NO₂ auf das Oxydul betrug immer 40 Stunden. Aus verschiedenen Versuchen ist aber zu ersehen, daß Gleichgewicht in einer bedeutend kürzeren Zeit erfolgen muß. Um den Inhalt der Cu-Kölbchen aufzuarbeiten, wurden sie bei der Verengung k (k') abgeschmolzen, was bei einem Überdrucke im System mit einiger Vorsicht zu geschehen hatte. Der abgeschmolzene Ballon wurde nun gewogen, das Reaktionsprodukt nach dem Öffnen rasch entleert und das reine Kölbchen wieder zurückgewogen. Die Substanz wurde analysiert, und zwar ist nach der Nitrometer-Methode (siehe oben) der Gehalt an adsorbiertem NO₂ als NO bestimmt worden.

Die Drucke im Adsorptionsgleichwichte, das untersucht wurde, waren gegeben durch die Temperatur des Thermostaten, in welchen R eintauchte. Letzte war der Reihe nach:

t	0°	11.5°	20.0°	26.0°	30.0°	40.0°
P _{NO₂ - N₂O₄}	0.338	0.620	0.900	1.15	1.35	2.27

Die entsprechenden P_{NO₂}-Drucke ergeben sich aus den Messungen verschiedener Beobachter⁷⁾.

Die Analysen lieferten:

	0°	11.5°	20.0°	26.0°	30.0°	40.0°
Ausgedrückt } I.	1.39	3.2	4.01	4.89	5.38	5.04
in % NO ₂ } II.	1.41	3.24 ¹⁾	4.08 ¹⁾	—	5.27	5.11

Die Fehler dieser Messungen betragen höchstens ± 0.08 Einheiten dieser Prozentzahlen. Die mit ¹⁾ bezeichneten Daten sind so gefunden, daß das Gewicht des abgeschmolzenen Cu₂O-Kölbchens + adsorbierten NO₂ bestimmt und nach der Entleerung wieder zurückgewogen wurde. Aus der Menge des verwendeten Cu₂O läßt sich dann der Prozentgehalt bestimmen. Die vollständige Übereinstimmung zeigt, wie genau sich die Messungen ausführen lassen. Für die Versuche ist immer ein und dasselbe Oxydul verwendet worden. Nachdem aber die Möglichkeit vorlag, daß sich im Laufe der Messungen die Oberflächenentwicklung verändert hätte, wurde nach den Messungen bei 40° eine Messung bei 26° mit demselben Cu₂O gemacht. Der gefundene Wert fügt sich vollkommen in die Kurve ein, womit eine Änderung in der angedeuteten Weise nicht vorliegt. Nach Beendigung der Versuche wurde auch das Cu₂O neuerdings analysiert und seine vollkommene Reinheit festgestellt. Nachfolgend sind die Daten in Form einer Tabelle zusammengestellt.

t	40.0° P	0.338	0.620	0.900	1.15	1.35	2.27
a	6.8	15.6	19.6	23.8	25.9	24.5	

Mit a sind die Kubikzentimeter adsorbiertes NO₂ für 1 g Substanz (0°, 760 mm Druck), mit P die Drucke in Atmosphären bezeichnet.

In der Fig. 4 sind die Werte graphisch aufgetragen, a sind die Ordinaten, p die Abszissen. Der Verlauf der Kurve ist, wie es uns scheint, auffallend; denn es zeigt sich, daß die Adsorptionskurve ein Maximum

⁷⁾ siehe Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen, 4. Aufl.

durchläuft, also über ein Gebiet der Sättigung gehen muß, das bei 40° bei einem Druck von ca. 1.6 Atmosphären liegen wird. Derartige Kurven scheinen, wenn wir den Ausführungen Freundlich's⁸⁾ folgen, noch nicht bekannt zu sein, obwohl sie in gewisser Hinsicht zu erwarten sind.

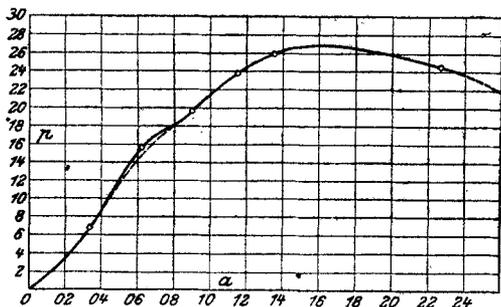


Fig. 4.

Die Krümmung der Kurve ist, wie Rechnungen zeigten, selbstverständlich nicht auf das Vorliegen von Dissoziationsvorgängen in dem adsorbierten Komplex $\text{NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4$ qualitativ zurückzuführen.

Das N_2O_4 ist für Cu_2O sicher eine benetzende Flüssigkeit. Da, wie wir wissen, eine Flüssigkeit um so besser benetzt, je kleiner ihre Oberflächenspannung ist, so folgt schon daraus für die Benetzbarkeit ein gewisser zwingender Schluß, ist doch die Oberflächenspannung von flüssigem N_2O_4 nach Ramsay und Shiedls 26.5, während sie z. B. von dem leicht benetzenden Alkohol 22.0 beträgt und von dem schwerer benetzenden Wasser $\alpha = 70.6$ sehr weit absteht.

Es zeigen übrigens auch die Versuche von F. B. Hofmann⁹⁾ bei der Verteilung des Cu_2O zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Wasser-Äther), daß das Oxydul ein, auch von Stoffen von kleiner Oberflächenspannung, benetzbares Pulver sein wird. Da aber die Oberflächenspannung allein noch kein hinreichendes Maß dafür ist, um aus den gemessenen Versuchen mit Sicherheit etwas darüber zu sagen, so gibt auch der objektive Befund genügende Anhaltspunkte. Wir fanden in den zahlreichen Versuchen, daß das System $\text{N}_2\text{O}_4\text{—Cu}_2\text{O}$ sich qualitativ so verhält, wie das sicher Cu_2O gut benetzende Wasser.

Es ist also auch aus diesem Grunde der bemerkenswerte Verlauf der Adsorptionskurve jedenfalls nicht etwa aus einem besonderen Verhalten des Systems $\text{Cu}_2\text{O—NO}_2$ bezüglich seiner Grenzflächenspannung abzuleiten.

Wien, Anorganische Abteilung des I. Chem. Laboratoriums der Universität.

32. Ludwig Ebert: Über die Dissoziationskonstanten zweibasischer Carbonsäuren und das Normalpotential der Chinhydrin-Elektrode in absolutem Methylalkohol.

(Eingegangen am 3. Dezember 1924.)

I. Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln hat durch eine Arbeit von Bjerrum¹⁾ an Interesse gewonnen, worin der Unterschied beider Konstanten quantitativ gedeutet wird. Es handelt sich hierbei — wie schon W. Ostwald qualitativ feststellte — teilweise um eine elektrostatische Wirkung der Ionenladungen

⁸⁾ Capillar-Chemie 1922, S. 172. ⁹⁾ Ph. Ch. 88, 385 [1913].

¹⁾ N. Bjerrum, Ph. Ch. 106, 220 [1923].