

wiegend ein Gemisch von elementarem Nickel und Nickelphosphiden dar. Der Phosphor-Gehalt liegt zwischen dem der nach dem Breteauschen Verfahren und dem der aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen Ausscheidungen. Von den ausgeführten Versuchen sei folgender beschrieben: 1. 1 g Nickelsulfat = 0.2089 g Ni und 5 g Natriumacetat wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 1 ccm  $\text{PdCl}_2$ -Lösung = 1 mg Pg zugegeben und in die auf dem Wasserbade erhitzte grüne Lösung 5 g festes Natriumhypophosphit eingetragen, worauf sofort starke Gasentwicklung und Abscheidung eines Metallspiegels begann. Nach 6 Min. war die Reaktion beendet. Das Reduktionsprodukt bestand aus dunkel metallisch glänzenden Flittern und einem sehr feinen, schwarzen Pulver. Die Fällung wurde abfiltriert, mit wenig Wasser, dann mit verd. Ammoniak und nochmals mit Wasser ausgewaschen. Sowohl im ammoniakalischen, als auch im letzten Waschwasser war Nickel enthalten, wie aus der schwach blauen Farbe der Filtrate hervorging. Ausbeute = 0.1962 g.

Die Nickel-Bestimmung geschah mit Dimethyl-glyoxim.

0.1086 g Sbst.: 0.4749 g  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$  = 0.0974 g Ni, 0.0237 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.0066 g P. Gef. Ni 89.71, P 6.08, Differenz auf 100 = -4.21%.

Das Filtrat ergab 0.0963 g  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$  = 0.0196 g Ni, im ammoniakalischen Filtrat und Waschwasser wurden 0.0682 g  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$  = 0.0132 g Ni gefunden.

Das Reduktionsprodukt enthielt 0.176 g Ni = 74.25% der angewandten Nickelmenge, im Filtrat waren 9.33% und in der Waschflüssigkeit 6.32% Ni enthalten.

## 270. D. Vorländer und Werner Gohdes: Die Allgegenwart von Stickoxyden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Daß die Luft kleine Mengen von Stickoxyden als Nitrit und Nitrat (neben Ammoniak) enthält, ist allgemein bekannt. Nach Mitteilung der französischen Meteorologischen Station<sup>1)</sup> (Montsouris) fallen im Mittel von 20 Jahren auf 1 qm Bodenfläche in 1 Jahr mit Regen, Schnee und Nebel 1.1 g Ammoniak und 0.39 g Salpetersäure (als Nitrit und Nitrat), das sind im ganzen 9.9 kg Stickstoff oder etwa 60 kg Chilisalpeter in je 1 Hektar und Jahr<sup>2)</sup>. Die Bildung des Ammoniaks, dessen Menge periodisch im Januar-Februar ein Maximum, im Juni-Juli ein Minimum aufweist, wird auf Zerteilung und Verwesung stickstoff-haltiger organischer Verbindungen (Eiweiß u. a.) zurückgeführt. Der Gehalt der Niederschläge an Nitrit und Nitrat zeigt keine jährliche Periode und wird der Wirkung elektrischer Entladungen in der Atmosphäre, wohl auch der Oxydation des Ammoniaks zugeschrieben, obgleich der Nitrit-Nitrat-Gehalt in gewitter-armen Gegenden nicht geringer sein soll, als in gewitter-reichen Ländern.

<sup>1)</sup> Hann-Süring, Lehrb. d. Meteorologie [Leipzig 1926], S. 323, Meteorol. Ztschr. 11, 310 [1894], 28, 273 [1911]; Wiesner, Knox, C. 1914, I 1301, 1915, II 47; W. Liesegang, C. 1929, I 1208, II 23.

<sup>2)</sup> Einige Mitteilungen hierüber lauten beträchtlich höher, bis zu 15 kg, ja sogar mehr als 20 kg (?) Stickstoff pro Jahr und Hektar.

Man erkennt an diesen, wohl zuverlässigen Ergebnissen, daß die schulmäßige Annahme, der Gehalt der Atmosphäre an Stickoxyden entstamme hauptsächlich der Wirkung der Gewitter und anderer elektrischer Entladungen, nicht zutrifft. Man muß eine permanente Quelle für die Stickoxyde suchen: vor allem kommt die Wirkung des Sonnenlichts, und zwar die ultraviolette Strahlung, in Frage.

Daß Stickstoff und Sauerstoff sich ohne Wärme-Zufuhr unter dem Einfluß des ultravioletten Lichts zu Stickoxyden verbinden, wird in der Literatur wiederholt angegeben und doch auch bestritten. O. Baudisch<sup>3)</sup>, der seine Versuche sowohl mit der Quarz-Quecksilber-Lampe im Laboratorium, als auch im Institut A. Mosso auf dem Monte Rosa in 3000 m Höhe im Sonnenlicht ausführte, und W. Chlopin<sup>4)</sup> glaubten die Bildung von Nitrit aus Luft im Ultraviolett-Licht sicher nachgewiesen zu haben. J. N. Pring<sup>5)</sup> hat dagegen eine solche Synthese von Stickoxyden aus bestrahlter Luft in Übereinstimmung mit älteren Versuchen von Berthelot und Gaudechon<sup>6)</sup> nicht beobachtet. Die experimentellen Schwierigkeiten liegen offenbar darin, daß die Luft verschiedener Herkunft stets schon Nitrit und Nitrat enthält, und somit der Nachweis der Stickoxyde bei der Photosynthese nur mittels quantitativer Versuche und Vergleiche zu erbringen ist, welche gänzlich fehlen; sodann darin, daß die Handhabung und Beurteilung der Reagenzien nur nach gründlicher Übung, unter allseitiger Kritik erfolgen muß, um Irrtümer auszuschließen.

Wir hatten uns zum Ziel gesetzt, mit solchen einwandfreien quantitativen Bestimmungen, wenn möglich, eine endgültige Entscheidung in jener Frage nach der Quelle von Nitrit und Nitrat in der Luft zu erbringen. Indessen erkannten wir bereits nach den zahlreichen Vorversuchen, die zum Teil von Hrn. Erich Schröter ausgeführt wurden, daß wir unsere Aufgabe unterschätzt hatten und sie der Empfindlichkeit von analytischen Methoden und der Reinheit der Materialien folgend einschränken mußten. Wir berichten in der vorliegenden Mitteilung über einige Versuche — alle Versuche blieben hier nur Vorversuche — zum Nachweis der Photosynthese von Stickoxyden aus Stickstoff und Sauerstoff. Ferner bringen wir einige Bestimmungen des Nitrits in der rohen Luft<sup>7)</sup>; die älteren Angaben beziehen sich meist nur auf den gesamten Gehalt von Nitrit und Nitrat in den Niederschlägen.

### Vorbedingungen der Versuche.

1. Herrichtung eines großen, gut zu lüftenden Arbeitsraumes, der in keinem direkten Zusammenhang mit anderen Laboratoriumsräumen stand — er war an der Nordostseite des Hauses nach dem Garten gelegen, in den Winter- und Herbst-Monaten so gut wie unbeschiene von der Sonne — in dem keine Gasflamme, kein Streichholz angezündet werden, kein elektrischer Flammenbogen und keine Funkenstrecke in Betrieb kommen durfte. Ein einziges Gasflämmchen kann einen großen Arbeitsraum

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. **26**, 612 [1913]; C. **1913**, II 2143.

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **71**, 198 [1911]; C. **1911**, II 428.

<sup>5)</sup> Proceed. Roy. Soc. London (A) **90**, 204; C. **1914**, II, 161; Ramsauer, Physikal. Ztschr. **12**, 997 [1911].

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1517; C. **1910**, II 365; **1913**, II 17; Kohn-Abrest, C. **1927**, II 139; Norrish, C. **1927**, II 384.

<sup>7)</sup> C. **1909**, II 654; C. **1909**, I 2015; C. **1927**, II 139.

mit Stickoxyden verpesten<sup>8)</sup>. Die für die Bestrahlungsversuche unentbehrliche Quarz-Quecksilber-Lampe (von Heraeus) stand verdunkelt und abgesondert unter einem geräumigen, gut wirkenden Abzug. Trotzdem läßt sich die Anwesenheit von Stickoxyden nie ganz vermeiden.

2. Darstellung eines einwandfreien nitrit- und nitrat-freien Wassers: Das Hallesche Leitungswasser enthielt zurzeit unserer Versuche (1928—1930) keine erkennbaren Spuren von Nitrit, wohl aber geringe Mengen von Nitrat (im Mittel  $5 \times 10^{-4}$  mg  $N_2O_5$  pro ccm<sup>9)</sup>) und Ammoniak ( $8 \times 10^{-7}$  mg  $NH_3$  pro ccm<sup>10)</sup>). Durch Destillation in der Kessel-Anlage des Instituts blieben Nitrat und Ammoniak in der Größenordnung ziemlich unverändert, während der Nitrit-Gehalt zunahm und meßbar wurde ( $3 \times 10^{-6}$  mg  $N_2O_3$  pro ccm), so daß das destillierte Wasser in dieser Hinsicht unreiner war, als das frische Leitungswasser<sup>11)</sup>. Wir haben uns unser nitrit-, nitrat- und  $NH_3$ -freies Wasser für die Versuche in besonderer Glas-Apparatur aus großen Jenaer 5-l-Glaskolben mit Spritzfänger, Kühler, Normschliff-Verbindungen nebst Vorlage unter Ausschluß des unmittelbaren Zutritts von ungewaschener Außenluft über elektrisch geheizter Kochplatte fortlaufend frisch destilliert: a) mit alkalischer Permanganat-Lösung; b) mit Phosphorsäure. Wenn der Arbeitsraum und die Reagenzien einwandfrei sind und höchstens mit dem unvermeidlichen geringen Nitrit-Gehalt der frischen Luft zusammenkommen, so nimmt das Wasser beim Umfüllen und Gebrauch in diesem Raum während  $\frac{1}{2}$ -1 Stde. nur solche Mengen Nitrit auf, die weit unterhalb der Grenze analytischer Empfindlichkeit der Reagenzien zum Nachweis von Nitrit oder Nitrat liegen (Prüfung der Luft im Raum mit Gieß-Lunge-Lösung in freistehenden Petri-Schalen).

3. Zur Bestimmung des Nitrits kommt allein das colorimetrische Verfahren mit der Mischung von Gieß-Lunge in Frage. Bei der Auswahl der verschiedenen Vorschriften haben wir die von Bernoulli<sup>12)</sup> empfohlenen Lösungen aus 0.2 g  $\alpha$ -Naphthylamin-Hydrochlorid, 1 g Sulfanilsäure und 10 g Weinsäure, in Lösung von je 50 ccm Wasser, getrennt im Dunkeln aufbewahrt, für jedesmaligen Gebrauch vermischt und aufgefüllt mit Wasser auf 500 ccm, den anderen Mischungen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure vorgezogen. Die überschüssige Schwefelsäure wirkt verzögernd auf die Diazotierung und Kuppelung ein, indem sie einen größeren Teil des  $\alpha$ -Naphthylamins durch Verwandlung in Naphthylammoniumsulfat in Anspruch nimmt, das im Gegensatz zum freien, im Addenden-Gleichgewicht vorhandenen Amin langsamer diazotierbar ist, als das Tartrat. Die Reagens-Lösung wurde auf eine Nitrit-Lösung bestimmten Gehalts (aus reinem  $AgNO_2$  und  $NaCl$ ) eingestellt. Die roten Azofarbstoff-Lösungen sind nicht nur im Sonnenlicht, sondern auch im zerstreuten Tageslicht nur kurze Zeit (bis zu etwa 3 Stdn.) unverändert haltbar, die jedoch für die Colorimetrie bei Tageslicht ausreicht. Die Colorimetrierung mittels Auer-Lichts oder elektrischer Glühbirne war ausgeschlossen. Verwendet man die unverdünnten Reagens-Lösungen zur Absorption der salpetrigen Säure im Luftstrom, so müssen die Waschflaschen mit der Lösung dauernd durch schwarzes Papier oder durch Tücher gegen Licht geschützt werden. Durch besondere Versuche sind wir dem Einwand begegnet, daß die Aminogruppe des Naphthylamins durch Oxydation im Luftstrom salpetrige Säure entstehen lassen könnte, die demnach nicht der Photosynthese aus Stickstoff und Sauerstoff, sondern dem Reagens entstammen würde. Die Reagenslösung erwies sich bei Zimmer-Temperatur im Dunkeln beim stundenlangen Durchleiten von reiner, stickoxyd-freier Luft als sehr beständig.

<sup>8)</sup> Färber-Ztschr. 24, 93; C. 1913, I 1901; vergl. A. W. Hofmann, B. 3, 667 [1870]; 27, Ref. 422.

<sup>9)</sup> J. Silber, Ztschr. Unters. Nahr- u. Gezüßmittel 26, 282; C. 1913, II 1702.

<sup>10)</sup> Bestimmung nach F. Snell, Colorim. Analysis [New York 1921], S. 119; Bernoulli, Helv. chim. Acta 9, 837 [1926].

<sup>11)</sup> Warrington, C. 1881, 201.

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta 9, 836 [1926].

4. Das colorimetrische Verfahren zur Nitrat-Bestimmung mittels Phenol-sulfonsäure<sup>13)</sup> läßt eine einwandfreie Bestimmung des Nitrats neben Nitrit nicht zu; Brucin war viel zu unempfindlich. Da Nitrate durch Ultraviolett-Licht zu Nitriten reduziert werden, so steht man bei der Bestrahlung von Stickstoff und Sauerstoff, auch in der Luft, einem Gemisch beider gegenüber<sup>14)</sup>. Das Nitrit kann teils primär aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, teils sekundär aus Nitrat entstanden sein. Eine eingehende Untersuchung hierzu konnten wir nicht durchführen.

5. Die Darstellung von ammoniak- und stickoxyd-freiem Stickstoff und Sauerstoff, bzw. von Luft gelang nicht so leicht, wie wir anfangs glaubten. Ammoniak mußte ausgeschlossen werden, da es durch Oxydation mit Sauerstoff in Nitrit übergehen könnte. Von einer Reinigung der Gase durch Verflüssigung oder Kühlung haben wir abgesehen<sup>15)</sup>. Durch Waschen der Gase bzw. der Luft mit konz. reiner Schwefelsäure und mit 15-proz. Schwefelsäure in einer Reihe von 3 oder 4 hintereinander geschalteter Jenaer Gaswaschflaschen erhält man beim Durchgang von 2—3 l pro Stde. immerhin Gase, die Neßlers Reagens in angeschlossener Gaswaschflasche (auch eine Mischung von 4-proz. wäßriger Phenol-Lösung und 1-proz. wäßriger Hypochlorit-Lösung) während 5—7 Stdn. nicht färben.

Als wir versuchten, die Stickoxyde aus der Luft nach einer Angabe von Pregl<sup>16)</sup> durch Überleiten der Luft über reines, nitrit- und nitrat-freies Bleisuperoxyd (aus Acetat) bei 180—200° im Rohr zu binden, zeigte sich, daß diese Temperatur bereits zur Bildung kleiner Mengen von Stickoxyden führt: die Luft enthielt beim Eintritt in das 60 cm lange erhitzte Rohr, in dem sich das PbO<sub>2</sub> befand, weniger Nitrit, als beim Austritt aus dem Rohr<sup>17)</sup>. Von einem großen Teil des Nitrits und Nitrats wird die Luft befreit durch die Waschwirkung des Wassers im einfachen Wasserstrahl-Gebläse. Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure, mit KMnO<sub>4</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit Natronlauge waren unerlässlich. Durch Waschen mit unverdünnter Bernoulli-Lösung in einer Reihe von 3 oder 4 Jenaer Gaswaschflaschen (gegen Licht geschützt) ließ sich die Luft von Nitrit so vollständig befreien, daß höchstens die zweite in der Stromrichtung stehende Lösung eine Spur einer Rötung aufwies während einer Versuchsdauer von 12 Stdn. Salpetersäure war in der mit konz. Schwefelsäure, Natronlauge und Bernoulli-Lösung gewaschenen Luft nicht nachzuweisen.

#### **Versuche zur Bestimmung des Nitrits in der Luft.**

Eine vollständige Absorption der Stickoxyde in der Luft durch ein Waschverfahren ist bei den minimalen Mengen Nitrit und bei dem erforderlichen, sehr großen Volum Luft äußerst schwierig. Man kann daher nur angeben, was unter bestimmten Versuchsbedingungen gefunden wurde. Die von der Pumpe angesaugte, unfiltrierte Luft (1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> m vor dem Hause im 1. Stock) durchstrich ein System von 3 oder 6 Jenaer Waschflaschen mit reiner 1<sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n., ammoniak-, nitrat- und nitrit-freier Natronlauge (Temp. +15° bis 20°), so daß die Luft geteilt je 3 einander parallel geschaltete Waschflaschen, dann 2 Präzisionsgasuhren durchströmte. Je 25ccm der Natronlauge wurden nach dem Versuch z. B. mit 2 ccm 20-proz. Weinsäure-Lösung angesäuert, mit 10 ccm Bernoulli-Lösung und Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Als Vergleichslösung diente 1 ccm

<sup>13)</sup> Methode von Grandval u. Lajoux, C. 1907, II 1615; 1909, II 1695; 1909, II 2038; 1910, II 496; 1911, I 350, 1320; 1912, I 375; 1913, II 1702.

<sup>14)</sup> H. Thiele, B. 40, 4915 [1907]; O. Baudisch, B. 44, 1009 [1911]; C. 1911, I 1187; Gillam u. Norton, Journ. Soc. chem. Ind. 46, 415 [1927], C. 1928, I 96.

<sup>15)</sup> vergl. die Schwierigkeiten bei der Darstellung eines absolut NO-freien reinen Stickstoffs: Vorländer u. Keesom, B. 59, 2088 [1926].

<sup>16)</sup> Quantitat. organ. Mikro-analyse [2. Aufl., 1923], S. 37.

<sup>17)</sup> Die Mengen dieses Nitrits liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen der Mikro-elementaranalysen.

NaNO<sub>2</sub>-Lösung (=0.00001 g N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit 25 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Natronlauge, 10 ccm Bernoulli-Lösung und 2 ccm 20-proz. Weinsäure-Lösung in 50 ccm. Nach dem Ansäuern der Alkalilauge entfernt man vor der Colorimetrierung die aufsteigenden, störenden Bläschen von CO<sub>2</sub> im Vakuum.

I. Wir arbeiteten zunächst im November bei vorwiegend trübem, nebligem und feuchtem Wetter, Temperatur +5° bis 8°.

Tabelle I.

| Datum   | Luft<br>in l | Zeit in<br>Stdh. | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in<br>1 cbm Luft | Stickstoff als<br>N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in<br>1 cbm Luft | Wetter<br>Temp. +5° bis 8° |
|---------|--------------|------------------|--|--|----------------------------|
| 14. II. | 770          | 5.75             | 14.4 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 5.3 × 10 <sup>-6</sup> g   | trübe, sehr feucht         |
| 15. II. | 870          | 7.5              | 23.9 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 8.8 × 10 <sup>-6</sup> g   | trübe, feucht, wenig Sonne |
| 21. II. | 645          | 6.0              | 29.2 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 10.8 × 10 <sup>-6</sup> g  | sonnig, später dunstig     |
| 22. II. | 890          | 8.5              | 19.9 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 7.3 × 10 <sup>-6</sup> g   | Nebel, später aufklärend   |
| 25. II. | 660          | 8.0              | 20.1 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 7.4 × 10 <sup>-6</sup> g   | meist trübe, feucht        |
| 26. II. | 560          | 7.75             | 21.6 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 8.0 × 10 <sup>-6</sup> g   | trübe, feucht, wenig Sonne |
| 27. II. | 495          | 7.0              | 16.3 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 6.0 × 10 <sup>-6</sup> g   | Nebel, aufklärend          |

Die Abweichungen in den Ergebnissen beruhen zweifellos größtenteils auf Versuchsfehlern. In der Größenordnung der Zahlen zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

II. Tabelle II bringt eine ähnliche Versuchsreihe, doch wurde die rohe Luft hier nicht mit Natronlauge, sondern mit unverdünnter Bernoulli-Lösung gewaschen zur Absorption und Bestimmung des Nitrits.

Tabelle II.

| Datum   | Luft<br>in l | Zeit in<br>Stdh. | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in<br>1 cbm Luft | Stickstoff als<br>N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in<br>1 cbm Luft | Wetter<br>Temp. +5° bis 8° |
|---------|--------------|------------------|--|--|----------------------------|
| 26. II. | 482          | 7.75             | 22.2 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 8.2 × 10 <sup>-6</sup> g   | trübe, feucht, wenig Sonne |
| 27. II. | 520          | 7.0              | 25.6 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 9.4 × 10 <sup>-6</sup> g   | dasselbe                   |
| 28. II. | 355          | 7.25             | 30.1 × 10 <sup>-6</sup> g                      | 11.1 × 10 <sup>-6</sup> g  | neblig, abends Regen       |

Man kann demnach sagen, daß in 1 cbm dieser feuchten November-Luft im Mittel 22.10<sup>-6</sup> g N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten waren (Tabelle I und II.)

III. Bei Winterkälte ergaben sich bei mehreren Versuchen nicht meßbare Spuren von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Auch Salpetersäure war bei diesen Versuchen kaum vorhanden. Von Bernoulli-Lösungen in den 3 hintereinander geschalteten Waschflaschen färbte sich nur die vorderste in der Stromrichtung rötlich; die beiden folgenden blieben farblos, ein Zeichen, daß das vorhandene N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so gut wie vollständig ausgewaschen war. Bei zwei Versuchen haben wir die Luft zuvor über reines P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> geleitet und dann mit Bernoulli-Lösung gewaschen. Wir halten für wahrscheinlich, daß die Luft selbst wesentliche Mengen Stickoxyd oder Stickdioxid nicht enthält, sondern daß das Nitrit hauptsächlich in den Wassertropfen der Luft gelöst ist. Zuverlässige Schlüsse werden sich erst aus den Ergebnissen sehr vieler Versuche während der verschiedensten Jahreszeiten im Zusammenhang mit dem Feuchtigkeits-Gehalt der Luft ziehen lassen.

Bemerkenswert erscheint, daß sich die salpetrige Säure trotz des großen Überschusses an Sauerstoff und Wasser in der Atmosphäre überhaupt hält und nicht alsbald in Salpetersäure übergeht. Will man nicht zu Natrium-, Calcium- und ähnlichen beständigen Nitriten greifen, so muß man schon annehmen, daß in der Atmosphäre Hydroxoniumnitrit als den Salzen ähnlich sogar gegen Kohlensäure ziemlich beständig sein mag<sup>18)</sup>. Bringt man wenig  $N_2O_3$  in kaltes Wasser, so kann man oft beobachten, wie die kleinen Mengen salpetrige Säure in verdünnter Lösung stundenlang bestehen können. Genauere Untersuchungen hierüber scheinen noch nicht vorzuliegen<sup>19)</sup>.

Tabelle III.

| Datum                      | Luft<br>in 1 | Zeit in<br>Stdn. | Wasch-<br>flüssigkeit | $N_2O_3$ in<br>1 cbm Luft | Stickstoff als<br>$N_2O_3$ in<br>1 cbm Luft | Wetter<br>Temp. —5° bis 0°  |
|----------------------------|--------------|------------------|-----------------------|---------------------------|---|-----------------------------|
| 18. 2.                     | 319          | 7.5              | Natronlauge           | $19.6 \times 10^{-6}$ g   | $7.2 \times 10^{-6}$ g                      | trübe, wolkig               |
| 18. 2.                     | 123          | 7.5              | Bernoulli-            | $33.9 \times 10^{-6}$ g   | $12.5 \times 10^{-6}$ g                     | dasselbe                    |
| 19. 2.                     | 350          | 6.0              | Lösung                | $29.8 \times 10^{-6}$ g   | $11.0 \times 10^{-6}$ g                     | sonnig, zeitweise<br>wolkig |
| (über $P_2O_5$ getrocknet) |              |                  |                       |                           |   |                             |
| 20. 2.                     | 400          | 10               | Bernoulli-<br>Lösung  | Spur                      | —   | sonnig                      |
| 21. 2.                     | 283          | 6                | Natronlauge           | „                         | —   | wolkenlos, sonnig           |

### Über den Nitrit-Gehalt des Speichels.

Die vorstehenden Ergebnisse dürften vielleicht in Rücksicht zu ziehen sein, wenn man nach den Quellen des Nitrits im Speichel und in der Nasen-Schleimhaut sucht. Musgrave<sup>20)</sup> fand auf 1 Million Gew.-Tle. Speichel 0.4—2.0 Gew.-Tle. Stickstoff als Nitrit. Die Physiologen glaubten bisher, das Nitrit stamme her von der Oxydation von Rhodan- oder anderen Stickstoffverbindungen in der Mundhöhle. J. Ville und W. Mestrezat<sup>21)</sup> geben an, das Nitrat aus dem Speichel der Ohr- und Kinnladen-Drüsen werde durch bakterielle Reduktion in der Mundhöhle zu Nitrit reduziert. Nimmt man an, daß 1 cbm Luft nur 1 Millionstel g Stickstoff als  $N_2O_3$  enthält (gefunden haben wir die 5—12-fache Menge), so könnten in 24 Stdn. durchschnittlich  $12 \cdot 10^{-6}$  g Stickstoff als  $N_2O_3$  aus der Luft verfügbar sein, da der erwachsene Mensch 10—14 cbm Luft in 24 Stdn. veratmet<sup>22)</sup>. Ein Teil der salpetrigen Säure aus der Luft muß bei der Atmung in den Speichel und in die Nasen-Schleimhaut gelangen. Über Nitrit- und Nitrat-Gehalt der tierischen Körperflüssigkeiten scheinen jegliche Angaben zu fehlen.

### Verhalten von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen und von Luft bei der Ultraviolett-Bestrahlung.

Die zur Bestrahlung benutzten Gasgemische wurden durch folgende Gaswaschflaschen gesaugt oder gedrückt: 1. und 2. konz. Schwefelsäure, 3. und 4. verd. Schwefelsäure und  $KMnO_4$ , 5. und 6. 10-proz. Natronlauge, 7., 8. und 9. unverdünnte Bernoulli-Lösung, 10. konz. Schwefelsäure,

<sup>18)</sup> C. 1909, I 1906. <sup>19)</sup> C. 1925, II 446; C. 1913, I 596; C. 1928, II 517.

<sup>20)</sup> B. 15, Ref. 3094; Griess, B. 11, 624 [1878].

<sup>21)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 3, 212 [1908]; C. 1908, I 1472.

<sup>22)</sup> 1 Atemzug = 500 ccm Luft; 16—20 Atemzüge in 1 Min.

11. verd. Natronlauge, 12. Wasser. Dann folgten zur Bestrahlung 3 Quarzglas-Kolben (etwa 50 ccm Inhalt), welche unter der Quarz-Quecksilber-Lampe (Heraeus) standen und zur Kühlung in eine Schale mit fließendem Wasser soweit eintauchten, daß der obere Teil der Kolben nicht mit Wasser bedeckt war. Länge des Brenners 12 cm; Abstand zwischen dem Brenner und der zu bestrahlenden Lösung 10–25 cm; in jedem der 3 Quarzkolben befanden sich je 25 ccm reinste, fortlaufend auf Nitrit, Nitrat und Ammoniak geprüfte  $\frac{1}{5}$ - oder  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Hinter den Quarzkolben dienten 2 Waschflaschen, die erste mit 50 ccm Bernoulli-Lösung, die zweite mit verd. Natronlauge zum Abschluß gegen die Außenluft und zur Aufnahme des etwa in den Quarzkolben nicht aufgenommenen Nitrits.

Zunächst wurde durch die Apparatur ohne Bestrahlung Luft geleitet, um zu kontrollieren, daß diese in die Natronlauge der Quarzkolben weder Nitrit und Nitrat noch Ammoniak brachte; für die Ammoniak-Probe trat eine Waschflasche mit Neßlers Reagens an die Stelle der Quarzkolben. Die Apparatur bewährte sich bei allen Versuchen und ergab bei der Untersuchung der Natronlauge in den 3 Quarzkolben, z. B. nach dem Durchlaufen von 170 l roher Luft in 8 Stdn., eine von allen fraglichen Stickstoffverbindungen befreite Luft.

IV. Die Bestrahlung der mit Natronlauge beschickten 3 Quarzkolben erfolgte mit ultraviolettem Licht ( $400\mu\mu$  bis  $185\mu\mu$  Wellenlänge) und auch mit elektrischem Bogenlicht. Temperatur der bestrahlten Natronlauge  $+30^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$ . Nach jedem Versuch kam die Natronlauge aus jedem der 3 Quarzkolben getrennt zur Untersuchung und Colorimetrierung: aufgefüllt auf je 50 ccm, davon je 15 ccm zur Nitrit- oder Nitrat-Bestimmung; Vergleichslösung 0.005 mg  $N_2O_3$  in 50 ccm. Auch hier fehlt wie bei der Luft-Analyse die weitere Durchführung der Analysen in Richtung der Ermittlung an Nitrit und Nitrat durch Überführung in  $NH_3$ , da die Colorimetrierung des Nitrats mit Phenol-sulfonsäure fragwürdig ist. Einzelne Versuche verliefen aus unbekanntem Gründen ohne Erfolg.

Tabelle IV.

| Luft<br>in l | Zeit in<br>Stdn. | $N_2O_3$ , gef. in<br>1 Stde. | $N_2O_3$ , gef. in<br>1 cbm Luft | Stickstoff als<br>$N_2O_3$ in<br>1 Stde. | Stickstoff als<br>$N_2O_3$ in<br>1 cbm Luft |
|--------------|------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|---|
| 88           | 9.0              | $13.3 \times 10^{-6}$ g       | $1360 \times 10^{-6}$ g          | $4.9 \times 10^{-6}$ g                   | $501 \times 10^{-6}$ g                      |
| 76           | 6.75             | $5.4 \times 10^{-6}$ g        | $480 \times 10^{-6}$ g           | $2.0 \times 10^{-6}$ g                   | $177 \times 10^{-6}$ g                      |
| 100          | 7.0              | $7.3 \times 10^{-6}$ g        | $511 \times 10^{-6}$ g           | $2.7 \times 10^{-6}$ g                   | $188 \times 10^{-6}$ g                      |
| 57           | 8.5              | $3.6 \times 10^{-6}$ g        | $532 \times 10^{-6}$ g           | $1.3 \times 10^{-6}$ g                   | $196 \times 10^{-6}$ g                      |
| 101          | 8.0              | $5.3 \times 10^{-6}$ g        | $420 \times 10^{-6}$ g           | $2.0 \times 10^{-6}$ g                   | $155 \times 10^{-6}$ g                      |
| 43           | 4.0              | $12.6 \times 10^{-6}$ g       | $1172 \times 10^{-6}$ g          | $4.7 \times 10^{-6}$ g                   | $432 \times 10^{-6}$ g                      |

Die Abweichungen in den Ergebnissen der Versuche werden größtenteils verursacht dadurch, daß bei unserer Versuchs-Anordnung die Reaktions-Bedingungen, die Intensität der Bestrahlung, die Wellenlänge des Lichts, die Temperatur, die Geschwindigkeit der Strömung nicht konstant erhalten werden konnten. Auch ging von den gebildeten Stickoxyden ein variabler Teil verloren, welcher nicht von der Natronlauge in den Quarzkolben aufgenommen, vom Gasstrom mitgerissen und in der hinter dem Kolben angebrachten Jenaer Gaswaschflasche mit Bernoulli-Lösung kenntlich und

möglichst colorimetriert wurde. Die Ausbeute an Nitrit bei der Bestrahlung von gereinigter feuchter Luft übertrifft die in der rohen Luft vorhandenen und oben ermittelten Mengen Nitrit um das 10–100-fache, und sie ließe sich wohl bei verbesserter Apparatur noch steigern.

Daß Stickstoff und Sauerstoff der feuchten Luft sich unter dem Einfluß der Ultraviolett-Bestrahlung zu Stickoxyden verbinden, darf in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Baudisch und von Chlopin als erwiesen gelten.

V. Bei den folgenden Versuchen haben wir von den 3 bestrahlten und mit Natronlauge beschickten Quarzkolben den ersten in der Stromrichtung stehenden Kolben mit Klebeband und schwarzem Papier dicht umwickelt und gegen Licht-Wirkung vollständig abgeschirmt. Die Versuche zeigten beim Einleiten von Luft, daß die Natronlauge in diesem einen gegen Licht geschützten Kolben keine Spur von Nitrit enthielt, während die Natronlauge in den beiden anderen, gleichzeitig unter der Heraeus-Analysen-Quarzlampe stehenden Kolben größere Mengen von Nitrit aufwies.

|               | Luft<br>in l | Zeit in<br>Stdn. | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gef. | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pro Std. |
|---------------|--------------|------------------|------------------------------------|--|
| belichtet ... | 10           | 5                | $4.7 \times 10^{-6}$ g             | $0.94 \times 10^{-6}$ g                |
| dunkel .....  | 10           | 5                | —                                  | —                                      |
| belichtet ... | 20           | 6                | $4.3 \times 10^{-6}$ g             | $0.72 \times 10^{-6}$ g                |
| dunkel .....  | 20           | 6                | —                                  | —                                      |
| belichtet ... | 8            | 6                | $3.2 \times 10^{-6}$ g             | $0.53 \times 10^{-6}$ g                |
| dunkel .....  | 8            | 6                | —                                  | —                                      |

Belichtet man statt der Quarzkolben mit Natronlauge ein leeres Quarzrohr, durch welches die Luft streicht, und absorbiert hinter dem Quarzrohr die gebildeten Stickoxyde in unbelichteter Natronlauge, so sind die Ausbeuten an N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sehr viel kleiner.

VI. Ebenso wie Luft, haben wir ferner ein Gemisch von käuflichem Stickstoff und Sauerstoff belichtet. Beide Gase wurden zunächst einzeln, wie oben beschrieben, gewaschen und dann ultraviolett belichtet: der Stickstoff gab kein, der Sauerstoff wenig N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; letzterer enthielt also Stickstoff, der indessen in diesem Falle nicht störte, weil die Menge N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jenseits der Versuchsfehler lag. Das Gemisch von etwa gleichen Volumen beider Gase verhielt sich bei der Belichtung (Temp. 35–37°) ähnlich wie Luft. Genaue Analysen in Abhängigkeit der N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ausbeute von dem Mischungsverhältnis N<sub>2</sub>: O<sub>2</sub> fehlen.

#### **Ultraviolett-Bestrahlung eines Gemisches von Stickstoff und ozonisiertem Sauerstoff.**

Bei der Bestrahlung von Sauerstoff mit der Quarzlampe bildet sich unterhalb von etwa 200μμ Ozon, und man durfte deshalb vermuten, daß die Stickoxyde bei der Belichtung nicht unmittelbar aus Stickstoff und Sauerstoff, sondern aus Stickstoff und Ozon entstehen. Um wenigstens mit einigen Versuchen dieser Frage nachzugehen, haben wir zunächst festgestellt, daß feuchter Stickstoff und ozonisierter, elektrolytisch hergestellter Sauerstoff (3:1; 1:1; 5:4 Vol.-Tle.) ohne Licht bei 18–20° während 14 Tagen kein Stickoxyd geben.



Um Mißverständnissen zu entgehen, muß betont werden, daß wir bei den Versuchen mit Ozon nicht das Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff der dunklen elektrischen Entladung aussetzten [hierbei bilden sich natürlich große Mengen von Stickoxyden<sup>23)</sup>], sondern der über  $P_2O_5$  getrocknete Sauerstoff allein wurde zunächst ozonisiert, dann mit Stickstoff gemischt und das feuchte Gemisch zur Untersuchung verwendet.

1. Versuch: Bei der Bestrahlung des Gemisches fanden wir, daß die Natronlauge im 1. Quarzkolben, der verdunkelt war, kein Nitrit oder Nitrat, im 2. und 3. Kolben so gut wie kein Nitrit, wohl aber Nitrat enthielt. Im Gegensatz zu den früheren Versuchen mit gewöhnlichem Sauerstoff wird also hier mit ozonisiertem Sauerstoff ein größerer Teil des Nitrits zu Nitrat bei der Bestrahlung oxydiert, wahrscheinlich in der Gasphase, vor der Aufnahme durch die Natronlauge.

2. Versuch: Bei 48-stdg. ununterbrochenem Belichten eines strömenden Gemisches von etwa gleichem Volumen Stickstoff und ozonisiertem Sauerstoff bei 25–30° bestimmten wir in je 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge im 1. Quarzkolben, der diesmal nicht verdunkelt war, 0.552 mg N, im 2. Kolben 0.042 mg N und im 3. Kolben 0.034 mg N als Nitrat. Nitrit war in Spuren vorhanden. Der Ozon-Gehalt des Sauerstoffs ließ sich nicht konstant halten.

Einige weitere Ergebnisse zeigt Tabelle VI.

|                   | Dauer des Versuchs<br>in Stdn. | gef. N<br>als Nitrat | gef. N<br>als Nitrit | Temp.  |
|-------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 1. Quarzkolben .. | 72                             | 10.09 mg             | —                    | 25—30° |
| 2. „ ..           | 72                             | 0.08 „               | —                    |        |
| 3. „ ..           | 72                             | 0.06 „               | —                    |        |
| 1. „ ..           | 16                             | 0.97 „               | 0.0009 mg            | 35—37° |
| 2. „ ..           | 16                             | 0.97 „               | 0.0007 „             |        |
| 3. „ ..           | 16                             | 0.08 „               | 0.0006 „             |        |

Die Versuche sind mit den früheren nicht gut vergleichbar, lassen aber doch erkennen, daß die Ausbeuten an Stickoxyden aus Stickstoff und ozonisiertem Sauerstoff bei der Belichtung recht beträchtlich sind. Daß Stickstoff und Ozon ohne Licht kein Nitrit und Nitrat geben, ist bekannt<sup>24)</sup>.

Die Stickoxyde in der rohen Luft können bei der Ultraviolett-Belichtung ebensowohl aus Stickstoff und Sauerstoff, als auch aus Stickstoff und Ozon entstanden sein. Hier ist die permanente Quelle für die Bildung von Stickoxyden in der Luft. Ob die Bildung des Ozons oder die des Stickoxyds die primäre ist, wissen wir nicht<sup>25)</sup>. Unentschieden bleibt auch, wie weit die Wirkung von Licht oder von Elektronen in Frage kommt<sup>26)</sup>. Wir mußten unsere Arbeiten abbrechen und möchten wiederholen: auf diesem, wie auf so manchem anderen Gebiete bleiben alle Versuche nur Vorversuche.

<sup>23)</sup> W. Manchot, B. 41, 471 [1908]; V. Ehrlich u. Russ, Monatsh. Chem. 32, 917; C. 1912, I 476.

<sup>24)</sup> Carius, A. 174, 31 [1874]; B. 7, 1481 [1874].; Berthelot, C. 1877, 195, 1878, 641; vergl. auch S. 1783 dieser Abhandlung.

<sup>25)</sup> vergl. Holmes, C. 1912, II 746; Coehn u. Sieper, C. 1916, II 127.

<sup>26)</sup> S. Arrhenius, Metereol. Ztschr. 5, 297, 348 [1888]; Theorie von Bezold-Arrhenius.