

Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen und des Stickoxyds

von

Siegfried Zimmermann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1906.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz unternahm ich Untersuchungen über die sogenannten »Metallnitrosoverbindungen«.

Zweck der Untersuchung war, mit Hilfe der Leitfähigkeit die Bildung eines komplexen Salzes nachzuweisen.

Außer der bekannten Absorption von Stickoxyd (NO) durch Eisenoxydulsalze war es vor allem meine Absicht, die bereits von Chesneau¹ untersuchten Chromo- und die Nickeloxydulsalze, welche ebenfalls die Fähigkeit besitzen, Stickoxyd zu absorbieren, in den Bereich meiner Untersuchungen zu ziehen.

Daß ich diese meine ursprüngliche Absicht nicht ausführte, ergab sich zum Teil aus einer interessanten Beobachtung, die ich unten noch ausführlich erörtern werde. Außerdem bekam ich — leider erst in letzter Zeit — Kenntnis von den Arbeiten V. Kohlschütter's und M. Kutscheroff's,² die sich mit einem ähnlichen Problem, den »Cuprinitrosoverbindungen« befassen, wodurch ich mich veranlaßt sehe, schon jetzt meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen.

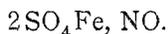
¹ Compt. rend., 129, 100—103; Chem. Zentralbl., 1899, II, 360.

² B. 37, 3044 und 3053 (publiziert im September 1904).

Verbindungen des Stickoxyds mit Ferrosalzen.

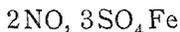
Priestley und Davy machten zuerst darauf aufmerksam, daß Stickoxyd von wässriger Eisensulfatlösung, und zwar in ziemlich beträchtlicher Menge absorbiert wird, wobei die grüne Farbe der Lösung in ein Braun bis Braunschwarz umschlägt, ohne jedoch eine Erklärung für diesen Vorgang geben zu können.

Erst Peligot¹ studierte eingehender diese Verhältnisse. Indem er einerseits die Quantität des absorbierten Stickoxyds aus der Gewichtszunahme der Eisenoxydulsalzlösung bestimmte und andererseits, indem er das Volumen des absorbierten Gases maß, gelangte er zu dem Resultat, daß die Menge des absorbierten Stickoxyds »der Basis proportional« ist und daß die »Säure jedoch keinen Einfluß auf die Verbindung besitzt«. Auf Grund seiner Messungen, die er wahrscheinlich bei Zimmer-temperatur vornahm, schloß er auf die Formel



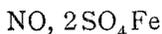
J. Gay,² der sich später mit derselben Frage befaßte, stellte seine Versuche bei verschiedenen Temperaturen an und fand, daß die Menge des absorbierten Gases und damit die Zusammensetzung der »nitrosen« Verbindung variabel mit Temperatur und Druck sei. Im übrigen verfuhr er in gleicher Weise wie Peligot.

Auf Grund der gefundenen Zahlenwerte kommt er zu dem Schlusse, daß unter Atmosphärendruck der entstehenden Ferro-nitroverbindung bei etwa 8° C. und darunter die Formel



entspricht.

Oberhalb 8° bis nahe an 25° kommt der Verbindung annähernd die Peligot'sche Formel



zu.

¹ Ann. chem. phys., 54, 17; Ann. Chem., 9, 259.

² Compt. rend., 39, 410; J. B., 1879, 212.

Um 25° endlich legt Gay der Verbindung die Formel



zu Grunde.

Eine bei 0° C. mit Stickoxyd gesättigte Lösung eines Eisenoxydulsalzes gibt also bei Erhöhung der Temperatur das Gas nicht mit konstanter, sondern sprungweise veränderlicher, diskontinuierlicher Dissoziationsspannung ab, ein Verhalten, analog dem der von Isambert (1868) und Horstmann (1876) studierten Ammoniakverbindungen der Metallchloride.

Gay gelang es jedoch nicht, die — selbst für stickoxydärmere Verbindungen recht erheblichen — Dissoziationsspannungen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Aus dem Vorhandensein dieser Dissoziationsspannung erklärt sich denn auch der vollständige Zerfall derartiger Verbindungen im Vakuum, den schon Peligot beobachtet hatte. Gay gelang es auch, durch einen Wasserstoffstrom das Stickoxyd ganz zu verjagen und so das unveränderte Eisenoxydulsalz wieder zurückzugewinnen.

Nach Thomas¹ ist die Absorption jedoch auch von der Art des Lösungsmittels abhängig. Ich erwähne noch, daß es ihm gelang, durch Einwirkung von Stickoxyd auf trockenes Eisenchlorid, bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit, gut charakterisierte Verbindungen von einer mit der Temperatur wechselnden Zusammensetzung, die in Berührung mit Wasser sofort unter Gasentwicklung zerfallen, und eine aus ätherischer Lösung gewonnene Verbindung, $\text{Cl}_2\text{Fe}, \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$, darzustellen, die sich in Wasser ohne Gasentwicklung löst.² Ähnliche Verbindungen entstehen auch mit Ferrobromid,³ Wismutchlorid und Aluminiumchlorid.²

Das elektrische Verhalten der mit Stickoxyd gesättigten Ferrosalzlösung war bisher noch nicht untersucht worden.

Es war a priori zu erwarten, daß das komplexe Ion, welches durch Anlagerung von Stickoxydmolekülen an das Fe-Ion entsteht, eine andere Wanderungsgeschwindigkeit als das ursprüngliche Ion besitzt.

¹ Ann. chem. phys. [7], 13, 145; Chem. Zentralbl., 1898, I, 599.

Compt. rend., 120, 447; 121, 128 und 204.

³ Compt. rend., 123, 943; 124, 366.

Daher mußte beim Sättigen einer Eisenoxydulsalzlösung mit Stickoxyd eine parallel mit der Zunahme der komplexen Ionen in der Lösung von bestimmter Konzentration verlaufende Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar werden, die dann nach Erreichung des Gleichgewichtes konstant wird.

Bevor ich die Resultate meiner Untersuchung anführe, will ich vor allem den Apparat beschreiben, dessen ich mich bei der Ausführung dieser Arbeit bediente, und außerdem einiges über die Darstellungsweise und Reinigung des zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterials erwähnen.

Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung um ein möglichstes Konstanthalten der Temperatur — sämtliche Messungen wurden bei 25° C. vorgenommen — handelte, weil ja die zu erwartenden Leitfähigkeitsänderungen nicht beträchtlich sein konnten, so bediente ich mich eines eigens für diese Zwecke nach Angaben des Herrn Dr. Leiser konstruierten elektrischen Thermostaten, dessen Beschreibung Herr Dr. Leiser bald veröffentlichen wird. Der Thermostat gestattete mir, die Temperatur wochenlang bis auf Hundertel eines Grades konstant zu erhalten.

Das für die Versuche verwendete Ferrosulfat wurde durch Umkristallisieren und partielles Fällen einer konzentrierten Lösung mit Alkohol dargestellt.

Das Stickoxyd, das ich durch Einwirkung von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.2 auf zerschnittenes Elektrokupfer erhielt, wurde behufs Reinigung in eine konzentrierte Eisensulfatlösung eingeleitet. Durch Erwärmen der gesättigten Lösung wurde das Stickoxyd wieder ausgetrieben.

Um etwa vom Oxydulsalz zu Stickoxydul reduziertes Gas auszuschließen, wurde nur der mittlere Anteil des entweichenden Gases in einem Glasgasometer aufgefangen. Zur Kontrolle stellte ich meine Versuche auch mit Stickoxyd an, das ich durch Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemisch von Kaliumnitrit und Ferrocyankalium erhielt.

Da die Versuche unter Luftausschluß ausgeführt wurden, mußte ich ein indifferentes Gas verwenden, wozu ich Stickstoff benützte. Der aus Harnstoff (durch Einwirken von »Bromlauge«) gewonnene Stickstoff ergab trotz mehrfacher Reinigung

eine kleine Zunahme der Leitfähigkeit des mit demselben gesättigten reinen Wassers. Ich benützte daher das gewöhnliche Verfahren zur Gewinnung des Stickstoffes, nämlich das Überleiten von ammoniakhaltiger Luft über glühendes Kupfer.

Das entweichende Gas wurde vor dem Auffangen mehrfach mit Schwefelsäure und alkalischer Pyrogallussäurelösung gewaschen. Ich erhielt so einen Stickstoff, der mit alkalischer Pyrogallollösung keine Färbung hervorrief und die Leitfähigkeit des mit demselben gesättigten reinen Wassers nicht veränderte.

Das verwendete Wasser war Leitfähigkeitswasser, das durch Auskochen und Erkaltenlassen in einer Stickstoffatmosphäre außerdem noch vom Luftsauerstoff befreit worden war und eine spezifische Leitfähigkeit von $2 \cdot 342 \cdot 10^{-6}$ besaß.

Die Lösungen wurden durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Ferrosulfat in diesem so behandelten Wasser hergestellt, wobei durch Titration die Konzentration kontrolliert beziehungsweise durch Auffüllen berichtigt wurde.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in dem bestehend abgebildeten Gefäße (Fig. 1), welches in den Thermostaten eingesenkt war, vorgenommen. Durch das Gaszuleitungsrohr *a*, das am unteren umgebogenen Ende bei *b* einige kleine Öffnungen besitzt, wurde zuerst Stickstoff zur Verdrängung des Sauerstoffes der Luft durch mehrere Stunden eingeleitet. Das durch die Lösung streichende Gas entwich durch das Rohr *c*, dessen Kugel *d* mit Sperrflüssigkeit gefüllt war, aus dem Gefäß. Der Deckel *D* ist in das Gefäß gut eingeschliffen und trägt außer *a* noch die beiden aufrechtstehenden Elektroden *e*.

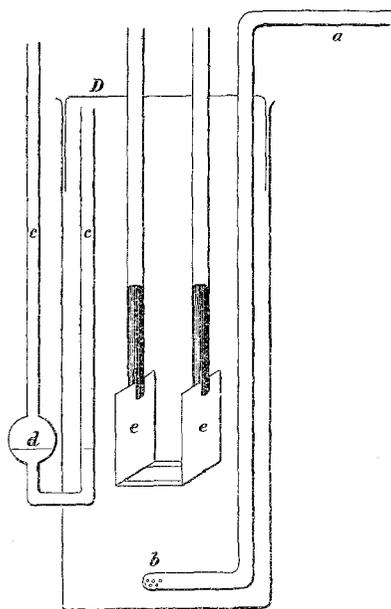


Fig. 1.

Um etwaigen Konzentrationsänderungen beim Durchleiten des Gases durch die Lösung vorzubeugen, wurde dieses knapp vor dem Leitfähigkeitsgefäß durch einen ebenfalls im Thermostaten eingesenkten Kaliapparat geschickt, der mit einer Lösung von gleicher Konzentration gefüllt war.

Nach einigen Stunden wurde mittels eines Vierweghahnes der mit Stickoxyd gefüllte Glasgasometer angeschaltet und das Gas in langsamem Strom bis zur Sättigung der Lösung durchstreichen gelassen.

Zu den Versuchen wurden Ferrosulfatlösungen von den Konzentrationen $n/_{16}$, $n/_{32}$, $n/_{64}$ und $n/_{128}$ verwendet. Die Lösungen wurden mit Stickoxyd in der oben angeführten Weise gesättigt und von Zeit zu Zeit die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Der Sättigungspunkt ergab sich aus der Konstanz der Leitfähigkeit.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Messungen zusammengestellt.

Tabelle I.

 $n/_{16}$ FeSO₄-Lösung.

Zeitintervall	Spezifische Leitfähigkeit	Molekulare Leitfähigkeit μ	
3h15 ^m in	645·4		Beginn der N-Einleitung
30 ^m	645·6	103·296	» » NO-Einleitung
30 ^m	634·1		
1 ^h	628·0		
4 ^h	625·3		
	625·5	100·080	Sättigung

Wie zu erwarten war, mußte die Bildung des komplexen Ions in einer Änderung der Leitfähigkeit ihren Ausdruck finden. Die Leitfähigkeit nimmt in diesem Fall ab, woraus folgt, daß das Stickoxydeisenion eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit als das Eisenion besitzt.

Ganz unerwartet jedoch waren die Resultate, die sich bei den nächsten Verdünnungen ergaben. Schon die $n/_{32}$ -Lösung des Salzes ergab statt der erwarteten Verminderung eine Zunahme der Leitfähigkeit nach der Absorption. Nachstehend bringe ich die Tabelle für κ = spezifische Leitfähigkeit des Oxydulsalzes (vor der Absorption) und für κ_1 = spezifische Leitfähigkeit des komplexen Salzes (nach der Absorption und Sättigung mit Stickoxyd), desgleichen für die entsprechenden molekularen Leitfähigkeiten μ und μ_1 :

Tabelle II.

FeSO₄ gelöst in H₂O.

Molekular- volumen in Kubikzentimeter	$10^5 \cdot \kappa$	$10^5 \cdot \kappa_1$	μ	μ_1
16000	645·5	625·5	103·30	100·08
32000	377·0	382·4	120·64	122·37
64000	217·9	229·4	139·46	146·82
128000	129·8	152·3	166·14	194·94

Zur Veranschaulichung will ich auch die entsprechenden Kurven sowohl für die spezifischen (Fig. 2) als für die molekularen Leitfähigkeiten (Fig. 3) hinzufügen.

Der Kreuzungspunkt beider Kurven liegt bei einem Molekularvolum von zirka 23000 bis 24000 cm^3 . Eine Lösung von der Konzentration 23000 ergab auch tatsächlich nur eine Änderung von $+0 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$ vor und nach der Absorption.

Für die bei größerer Verdünnung eintretende Zunahme statt der erwarteten Abnahme der Leitfähigkeit mußten in erster Linie zwei Gründe in Betracht gezogen werden:

Erstens konnte die komplexe Verbindung, als das Salz einer starken Säure, der Schwefelsäure, mit einer Basis, welche wahrscheinlich noch schwächer ist als das Eisen, in wässriger Lösung hydrolysieren, wodurch viel rascher wandernde Wasser-

stoffionen auftreten und dadurch eine Zunahme der Leitfähigkeit bewirken.

Zweitens konnte die wässrige Lösung des Stickoxyds ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Leitfähigkeit besitzen, wodurch sich die beobachtete Leitfähigkeit als Summe der Leitfähigkeiten der Stickoxydlösung und der Lösung des komplexen Salzes ergeben würde.

Kurven der spezifischen Leitfähigkeiten

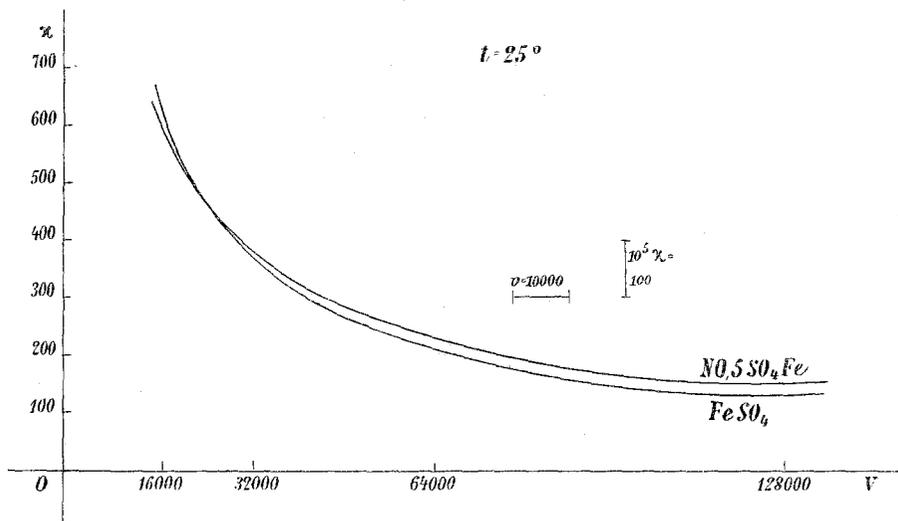


Fig. 2.

Die weiteren Versuche haben auch tatsächlich die Richtigkeit der zweiten Annahme bestätigt. Es ist dann

$$\kappa_f = \kappa_C + \kappa_{NO},$$

worin κ_C die Leitfähigkeit des komplexen Salzes und κ_{NO} die des mit Stickoxyd gesättigten Wassers bedeuten. Die beobachtete Änderung der Leitfähigkeit vor und nach der Absorption

$$\begin{aligned} D &= \kappa_f - \kappa \\ &= \kappa_C - \kappa + \kappa_{NO}. \end{aligned}$$

$\kappa_C - \kappa$ ist nun die tatsächliche Änderung der Leitfähigkeit vor und nach der Bildung des komplexen Ions und negativ, da $\kappa_C < \kappa$.

Solange nun

$$\kappa_C - \kappa > \kappa_{NO},$$

bleibt auch D negativ, die scheinbare Leitfähigkeitskurve des komplexen Salzes liegt unter der des Oxydulsalzes.

Kurven der molekularen Leitfähigkeiten

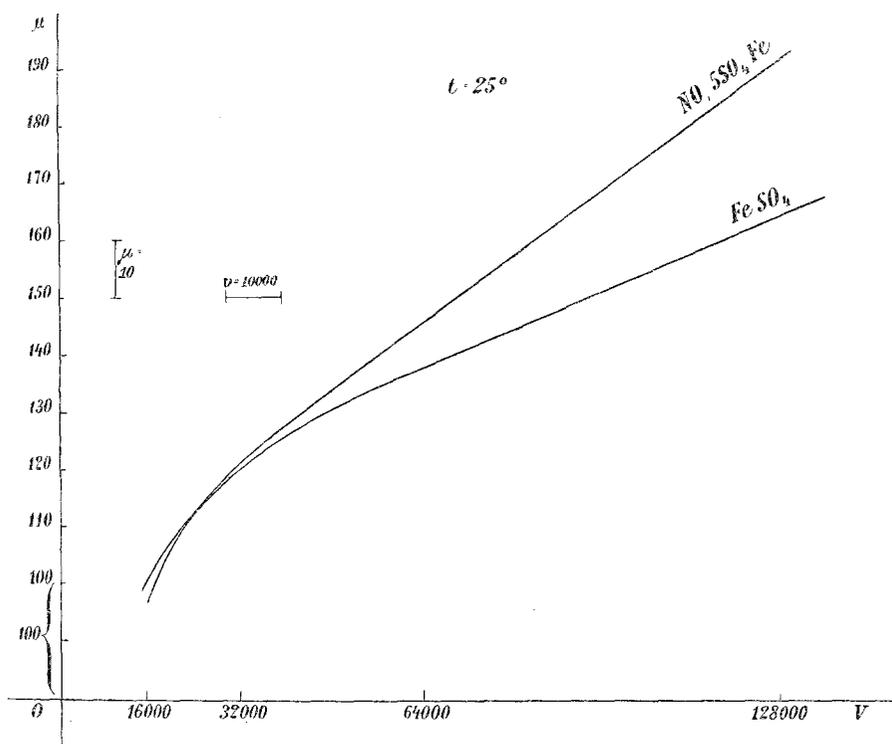


Fig. 3.

Wird

$$\kappa_C - \kappa < \kappa_{NO},$$

so wird D positiv. Die Kurve des komplexen Salzes liegt jetzt höher als die andere.

Für den Kreuzungspunkt ist

$$D = 0 \quad \text{und} \quad \kappa_C - \kappa = \kappa_{NO}.$$

Bestimmung der Leitfähigkeit des mit Stickoxyd gesättigten Wassers.

Da zur Sättigung der Ferrosalzlösung stets durch 6 Stunden das Gas eingeleitet worden war, wurde auch bei dieser Bestimmung diese Zeitdauer eingehalten. Das hierzu verwendete Wasser wurde im Vakuum ausgekocht und in Stickstoffatmosphäre erkalten gelassen.

Wie sich später zeigen wird, ist die Einleitungszeit, die ich damals nur einhielt, um ja alle Versuchsbedingungen, wie sie bei den früheren Messungen vorhanden waren, zu erfüllen, von eminenter Bedeutung.

Ich erhielt so als spezifische Leitfähigkeit des mit Stickoxyd gesättigten Wassers

$$10^5 \cdot \kappa_{NO} = 36 \cdot 2.$$

Zur Berechnung der früher ausgeführten Versuche wurden daher von der beobachteten spezifischen Leitfähigkeit des komplexen Salzes, K , die spezifische Leitfähigkeit des mit Stickoxyd gesättigten Wassers, K_{NO} , subtrahiert und aus den so erhaltenen Zahlen die molekularen Leitfähigkeiten in der üblichen Weise bestimmt.

Aus Tabelle II ergibt sich so

Tabelle III.

Molekularvolum in Kubikzentimeter	$10^5 \kappa$	$10^5 \kappa_C$	$(\kappa - \kappa_C) \cdot 10^5$	μ	μ_C	$\mu - \mu_C$
16000	645·6	589·3	56·3	103·30	94·29	9·01
32000	377·0	346·2	30·8	120·64	110·78	9·86
64000	217·9	193·2	24·7	139·46	123·65	15·81
128000	129·8	116·1	13·7	166·14	148·61	17·53

Die Kurven gestalten sich nun folgendermaßen:

Kurven der tatsächlichen spezifischen Leitfähigkeiten

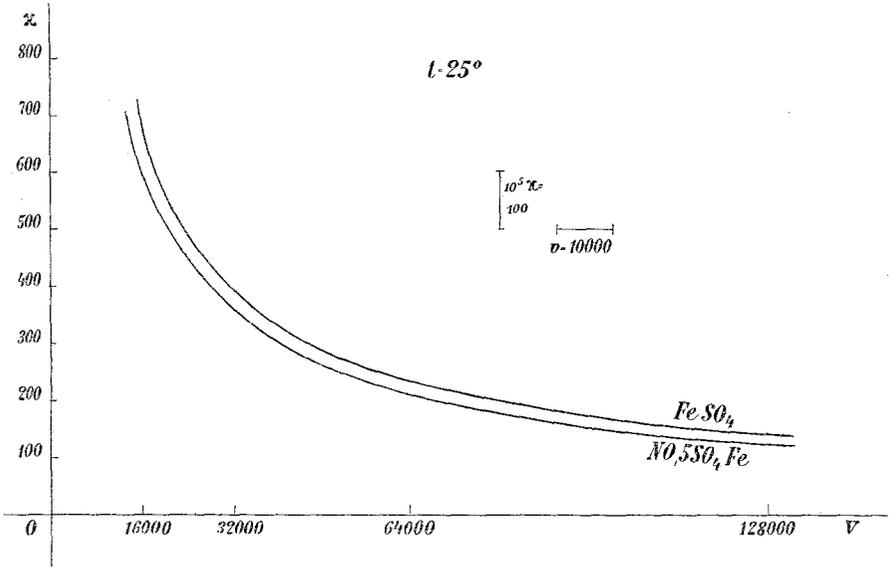


Fig. 4.

Kurven der tatsächlichen molekularen Leitfähigkeiten

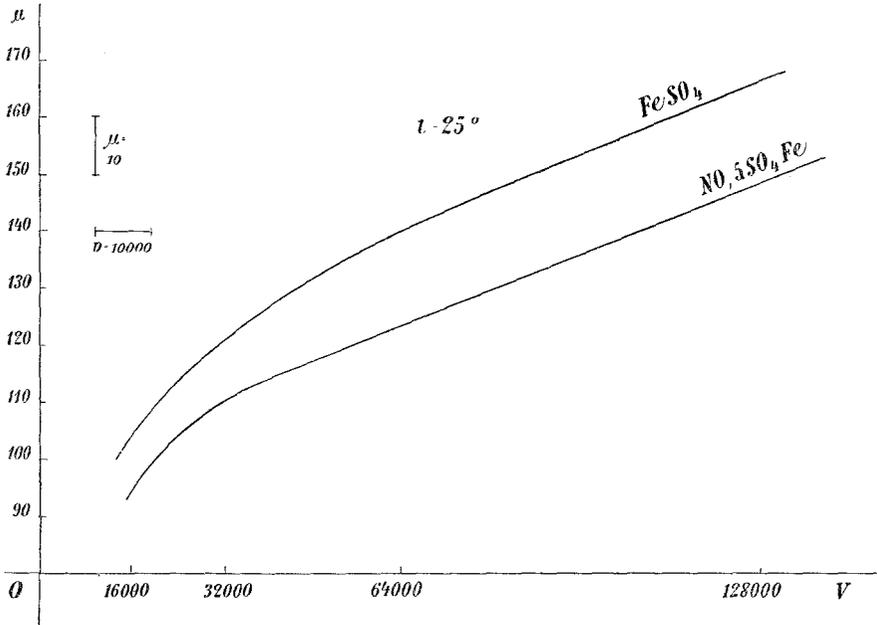


Fig. 5.

Bestimmung der Leitfähigkeit von Stickoxydlösungen verschiedener Konzentration.

Nachdem also die Versuche ergeben hatten, daß die wässrige Lösung von Stickoxyd eine nicht zu vernachlässigende Leitfähigkeit besitzt, bemühte ich mich, die Leitfähigkeit der Stickoxydlösungen von verschiedenen Konzentrationen zu ermitteln, um zu ersehen, ob das molekulare Leitvermögen mit dem Molekularvolum, die Ionisation also mit der Verdünnung anwächst, und so einen näheren Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen. Da ja Stickoxydlösungen von verschiedener Verdünnung nur unter Luftausschluß hergestellt werden konnten, bediente ich mich zu diesem Zwecke folgender Vorrichtung:



Fig. 6.

In das Leitfähigkeitsgefäß, nach Art des in Fig. 1 dargestellten und sich nur durch einen Turbus am Deckel *D* von diesem unterscheidend, ist die beistehend abgebildete Bürette (Fig. 6) mit ihrem unteren Ende bei *a* in den Turbus des Leitfähigkeitsgefäßes eingeschliffen und eingekittet. Das obere Ende ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen. Durch die eine Bohrung reicht ein Glasstab *b* bis an das untere Ende der Bürette *d*, wo er sorgfältig eingeschliffen ist.

Durch Drehung des Glasstabes kann das untere Ende der Bürette geöffnet und geschlossen werden. Durch die zweite Bohrung des Pfropfens wurde während des Versuches das dünne Gasleitungsrohr *c* eingeführt, welches bis auf den Boden der Bürette reicht. Durch *e* entweicht das überschüssige Gas. Bei *f* ist eine Quecksilberdichtung angebracht.

Um die Bürette ebenfalls auf einer Temperatur von 25° halten zu können, wurde dieselbe mit einem Kühlmantel *K* umgeben (Fig. 7).

Dieser wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und des Druckregulators *R* unter einen negativen Druck gesetzt, der gleich dem einer Wassersäule von der Höhe *h* war. Um das Niveau im Mantel zu heben oder zu senken, brauchte ich nur

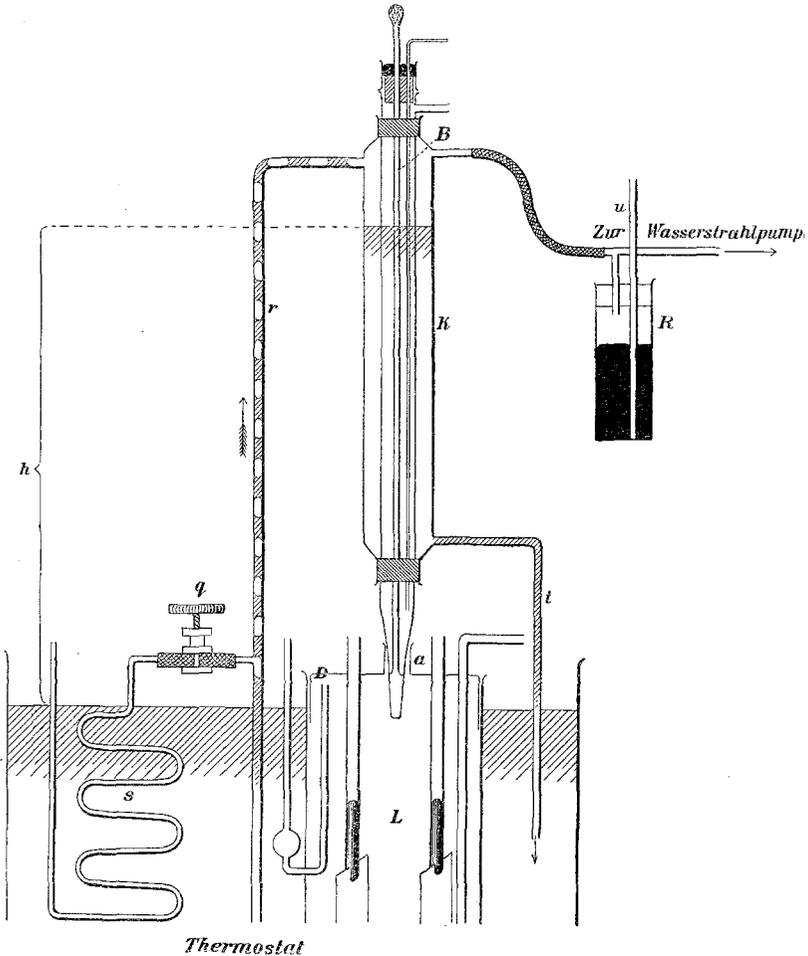


Fig. 7.

das Rohr *u* des Druckregulators mehr oder weniger in das Quecksilber einzutauchen. Hatte sich das Wasser nach Öffnen der Wasserstrahlpumpe durch *t* in den Mantel erhoben, so wurde durch Öffnen des Schraubenquetschhahnes *q*, nach Art der »Sprengelpumpen«, so viel im Schlangenrohr *s* vor-

gewärmte Luft eingelassen, daß sie gerade noch das Wasser aus dem Thermostaten durch das Rohr r in die Höhe riß. Nachdem dieses die Bürette umströmt hatte, lief es bei t wieder in den Thermostaten ab.

Diese Vorrichtung ergab, ohne Asbestschutz; im Mantel eine Temperaturverminderung von nur 0.1°C . und funktionierte Tag und Nacht vollkommen automatisch.

Durch die mit sauerstofffreiem Wasser gefüllte Bürette wurde durch 8 bis 12 Stunden Stickstoff geleitet. Sodann wurde wieder mittels eines Vierweghahnes der Stickstoffstrom unterbrochen und aus dem Glasgasometer Stickoxyd eingeleitet, und zwar diesmal nur durch 3 Stunden.

Im Leitfähigkeitsgefäße war indessen eine abgemessene Menge Wasser mit Stickstoff gesättigt worden. Es wurden nun bestimmte Mengen der mit Stickoxyd gesättigten Lösung aus der Bürette in das Leitfähigkeitsgefäß abgelassen. Natürlich mußte vor jeder Ablesung das Gaszuleitungsrohr c aus der Flüssigkeit gezogen werden.

I. Gesättigte Lösung in der Bürette:

$$10^5 \kappa'_{\text{NO}} = 17.18.$$

II. 25 cm^3 gesättigte Lösung + $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$:

$$10^5 \kappa''_{\text{NO}} = 12.07.$$

III. 23 cm^3 gesättigte Lösung + $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$:

$$10^5 \kappa'''_{\text{NO}} = 11.39.$$

IV. 13.3 cm^3 gesättigte Lösung + $40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$:

$$10^5 \kappa''''_{\text{NO}} = 10.13.$$

Ich erhielt also bei nur dreistündiger Einleitung durchwegs kleinere Werte als bei sechsständigem Durchleiten des Gases.

Aber auch nach sechsständiger Sättigung war die Grenze der Leitfähigkeitszunahme noch nicht erreicht.

Dies zeigte mir folgender Versuch, den ich im Leitfähigkeitsgefäß vornahm:

Tabelle IV.
NO eingeleitet in H₂O.

Dauer der Einleitung	10 ⁵ % NO ==
3h —m	16·85
4 30	28·73
4 45	29·45
5 —	29·96
6 —	36·24
15 —	44·14
16 —	44·61
24 —	67·34

Anfangs nahm ich eine Verunreinigung des Gases an oder eine Undichtigkeit des Apparates. Ich verwendete daher, wie schon oben erwähnt, auf verschiedenem Wege gewonnenes und gereinigtes Gas, kam aber zu den gleichen Resultaten. Andererseits wurden das eine Mal Bleiverbindungen und Kittung, das andere Mal Kautschuk angewendet, die Resultate wurden jedoch nicht beeinflußt. Nur mußten, falls Kautschukverbindungen angewendet wurden, dieselben aus sogenanntem »Patentgummi« bestehen und es mußte längere Zeit Stickoxyd durchgeleitet worden sein.

Um vollkommen sicher zu sein, wurden bei der nun folgenden

Löslichkeitsbestimmung

in dem zur Verwendung gelangenden Absorptionsgefäße nach Ostwald zwei Elektroden *e* eingeschmolzen (Fig. 8).

Der Gasometer war mit der Gasbürette, diese wieder mit *b* durch eine Bleikapillare verbunden.

Es absorbierten (reduziert auf 0° und 760 *mm*) bei 25° C.:

$$147\cdot6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} \dots 7\cdot5 \text{ cm}^3 \text{ NO},$$

daher ist die Löslichkeit

$$l_{25^{\circ}} = \frac{7 \cdot 5}{147 \cdot 6} = 0 \cdot 0508125 = \text{ca. } \frac{1}{20},$$

was mit den Henry'schen Untersuchungen übereinstimmt.

Welche Unsicherheit bei diesen Bestimmungen herrscht, zeigen auch die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit dieses Gases. So fand Davy

$$l = \frac{1}{10}$$

und Dalton

$$l = \frac{1}{27}.$$

Tatsächlich ist auch die von mir bestimmte Löslichkeit nur einem Grenzwerte genähert.

Ich gebe im folgenden die Versuchstabelle:

Tabelle V.

Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit während des Absorptionsversuches.

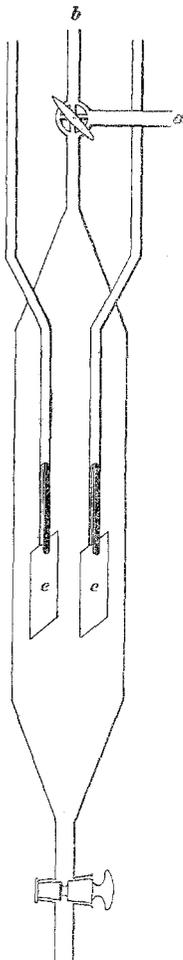


Fig. 8.

Tag	Stunde	Tageszeit	$10^5 \kappa_{NO}$	Reduz. Gasvolum in Kubikzentimeter
6. III.	2h 30 ^m	nachm.	0·008	0
»	3	»	4·763	4·2
»	3 30	»	6·072	4·8
»	4	»	6·265	5·9
»	4 30	»	6·635	6·3
»	5	»	6·745	6·6
»	6	abends	7·079	7·4
»	6 30	»	7·134	7·5
»	8 30	»	10·46	7·5
»	11 30	nachts	13·35	—
7. III.	11 30	vorm.	15·75	—
8. III.	11 30	»	19·37	7·8

} absorbiert von 147·6 cm³ H₂O

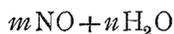
Wie man aus der Tabelle V ersieht, ist außer der schon früher konstatierten Zunahme der Leitfähigkeit während des Versuches, die bei diesen Versuchsbedingungen — das Gas wird ja nicht durchgeleitet, sondern der Apparat von Zeit zu Zeit geschüttelt — nur langsamer vor sich geht, auch eine geringe Zunahme der Absorption nach Erreichung eines ziemlich konstanten Wertes wahrnehmbar. Jedoch stehen die Mengen in keinem Verhältnisse mit dem Anwachsen der Leitfähigkeit.

Lege ich die gefundene Löslichkeit einer Berechnung der molekularen Leitfähigkeit zu Grunde, so erhalte ich folgende Zahlenwerte:

Tabelle VI.

	Molekularvolum in Kubikzentimeter	$10^5 \kappa_{NO}$	μ_{NO}
Lösung I.....	497.375	17·18	85·4
Lösung II.....	994.665	12·07	120·39
Lösung IV.....	1,990.000	10·13	201·7

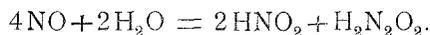
Die Lösung von Stickoxyd in Wasser zeigt also weder das Verhalten einer starken, noch einer schwachen Säure. Es scheint nach alldem ein chemischer Vorgang in der Lösung vor sich zu gehen. Es könnte sich nun ein Hydrat des Stickoxyds in der Lösung bilden, was gleichbedeutend wäre mit der Bildung einer Säure, die aus



hervorgeht.

Wahrscheinlich ist die Annahme, daß sich an ein NO-Molekül ein OH-Ion, die selbst im reinsten Wasser vorhanden sind, anlagert und so salpetrige Säure, HNO_2 , gebildet wird. Das H-Ion verbindet sich nun mit einem zweiten Molekül NO unter Verdoppelung zu untersalpetriger Säure $H_2N_2O_2$.

Der Vorgang entspräche dann folgender Reaktionsgleichung:



Da das Wasser nur schwach dissoziiert ist, würde diese Annahme auch das stete langsame Zunehmen der Leitfähigkeit in befriedigender Weise erklären.

Es erübrigt mir nun noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz, dem ich auch die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für die Förderung, die er meinen Untersuchungen angedeihen ließ, meinen wärmsten Dank auszusprechen. An dieser Stelle will ich auch Herrn Dr. Leiser für seine Zuvorkommenheit bei der Überlassung seines Thermo-
staten danken.
