

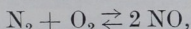
Anhydrid der untersalpetrigen Säure, denn seine wässrige Lösung besitzt keinerlei sauren Charakter.

Die untersalpetrige Säure ist eine zweibasische Säure; ihr Molekulargewicht wurde dadurch bestimmt, daß man die Dampfdichte ihres Esters bestimmte.

Stickoxyd NO.

Molekulargewicht 29,81.

280. Stickoxyd entsteht durch direkte Vereinigung des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht:



bei der die Konzentration des Stickoxyds mit der Temperatur ansteigt, so wie der endothermische Charakter der Reaktion es voraussehen läßt. Die Menge des entstandenen Stickoxyds beträgt:

0,37 %	des gesamten Gasvolumens bei der absoluten Temperatur	1811 ^o
0,64 %	„ „ „ „ „ „ „ „	2033 ^o
0,97 %	„ „ „ „ „ „ „ „	2195 ^o
5 %	„ „ „ „ „ „ „ „	3200 ^o

Die Schnelligkeit der Reaktion nimmt mit der Temperatur zu; die Hälfte der Stickoxydmenge, die entstehen kann, ist bei 1500^o nach 0,58 Sekunden, bei 2600^o nach 0,018 Sekunden gebildet. Das System entwickelt sich also nicht sehr schnell zu seinem Gleichgewichtszustand, ebenso geht während der Abkühlung die Verschiebung des Gleichgewichts in den Zustand $\text{O}_2 + \text{N}_2$, der bei niedrigen Temperaturen beständig ist, nicht sehr schnell vor sich; infolgedessen kann das bei hoher Temperatur gebildete Stickoxyd gesammelt werden, dadurch, daß man es schnell auf niedrige Temperatur bringt, bei der die Geschwindigkeit der Zersetzung so gut wie Null ist. Diese Tatsache ist von hoher Bedeutung für die elektrochemische Herstellung der Salpetersäure.

Die Bedingungen für die Herstellung des Stickoxyds sind wesentlich gleich denen für das Ozon. Man gewinnt es hauptsächlich, indem man Luft durch ein z. T. auf 1500^o erwärmtes und z. T. kaltes Platinröhrchen leitet (vgl. 106), wobei die jähe Abkühlung die Umkehr der Reaktion verhindert. Die beste Ausbeute wird aber gewonnen, wenn man einen elektrischen Bogen von großer Oberfläche in einem schnellen Luftstrom übergehen läßt. Bei Berührung mit dem sehr heißen Bogen verbinden sich Sauerstoff und Stickstoff, und der Luftstrom reißt schnell das gebildete Stickoxyd in Abteilungen, wo die Temperatur unter 700^o liegt, und wo die Geschwindigkeit der Zersetzung des Stickoxyds gleich Null ist.

Diese Darstellungsweise ist heutzutage in industrieller wie sozialer Hinsicht außerordentlich bedeutungsvoll geworden. Mit Hilfe von Sauerstoff und Wasser gestattet sie eine Umwandlung des atmosphärischen Stickstoffes in Salpetersäure. Die Landwirtschaft braucht jährlich aber mehrere Millionen Tonnen von Salpetersäure in Form von Nitraten, die bisher den Natriumnitratlagern in Chile entnommen wurden. In

einem näheren oder fernerem Zeitraum ist aber die Erschöpfung dieser Lager vorauszusehen, und, da die Verwendung stickstoffhaltiger Dünger unumgänglich nötig geworden ist, um dem Boden reiche Ernten abzugewinnen, denen man wieder die zum Leben nötigen stickstoffhaltigen Stoffe entnimmt, so ist heutzutage das Problem der Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für die Menschheit eine Lebensfrage geworden. Ihre Lösung hat man auf verschiedenen Wegen versucht; man kann den Stickstoff an Calciumcarbid binden oder an ein Gemisch von Kohle und Kalk (vgl. Cyanamid org. Chemie), man kann sich auch die Fähigkeit gewisser Mikroorganismen, den atmosphärischen Stickstoff zu binden (vgl. Kreislauf des Stickstoffs), dienstbar machen; das sicherste und ökonomischste Verfahren jedoch, dasjenige, das die endgültige Lösung der Aufgabe geliefert zu haben scheint, liegt in der Umwandlung von Stickstoff in Stickoxyd mit Hilfe elektrischer Energie. Zwei norwegischen Forschern, Birkeland und Eyde, ist es gelungen, auf diesem Wege Salpetersäure ökonomisch darzustellen. Eine Anlage, die 2500 Pferdekräfte verwendet, arbeitet bereits, und man hoffte, 1908 bereits 20 000 Tonnen Salpetersäure herzustellen; die Anlage kann nötigenfalls 400 000 Pferdekräfte zur Verwendung bringen, dank der ungeheuren mechanischen Kraft der Wasserfälle von Rujkanfos.

Die schönen von Birkeland und Eyde errungenen Erfolge verdankt man der Benutzung scheibenförmiger Lichtbogen von großem Durchmesser, deren Gewinnung das folgende Prinzip zugrunde liegt. Läßt man einen Lichtbogen in einem kräftigen Magnetfeld übergehen, rechtwinklig zu den Kraftlinien dieses Feldes, so beobachtet man eine

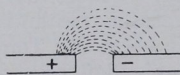


Fig. 42.

Ablenkung des Bogens. Er verlängert sich und greift mehr und mehr auf die beiden Pole über, indem er eine halbkreisförmige Gestalt annimmt (vgl. Fig. 42). Seine Dimensionen vergrößern sich, bis er zerreißt und erlischt. Er wird darauf durch einen anderen Bogen ersetzt, der denselben Veränderungen unterliegt. Diese Erscheinung wiederholt sich unter geeigneten Bedingungen mehrere hundertmal in der Sekunde, und dies schnelle Aufeinanderfolgen dieser halbkreisförmig sich erstreckenden Bögen erweckt den Anschein einer ununterbrochenen halbkreisförmigen Lichtscheibe. Wenn man an Stelle

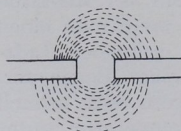


Fig. 43.

des konstanten einen Wechselstrom benutzt, so zeigt sich die Erscheinung abwechselnd in dem einen und dem anderen Sinn, und es erscheint eine leuchtende Scheibe fast von Kreisform (Fig. 43). Mit 30 Kilowatt kann man scheibenförmige Bögen von 1 m Durchmesser herstellen, mit 300 Kilowatt solche von 2 m Durchmesser. Ein Kilowattjahr liefert 450 kg Salpetersäure.

Der Vorteil dieser Anlage ist ein doppelter: 1. Sie bietet bei demselben Verbrauch an elektrischer Energie der Luft eine ungeheure Berührungsfläche mit dem Bogen; 2. sie gestattet außerordentlich schnell, das gebildete Stickoxyd dem Bereich der Temperaturen zu entziehen, die zwischen der des Bogens und 700° liegen, und bei der das Gleichgewicht sich im umgekehrten Sinne verschieben würde.

Ein schematischer Abriß des Ofens von Birkeland und Eyde ist im Durchschnitt in Fig. 44 gegeben. Der Bogen (punktiert gezeichnet) geht zwischen zwei hohlen Kupferelektroden über, in denen immer Wasser strömt, das die Erhitzung und dadurch erfolgende schnelle Abnutzung der Elektroden verhindert. In der Figur bedeutet Punkt E das eine Ende der Elektrode. Gegenüber den Elektroden liegen die Pole P eines mächtigen Elektromagneten M, in denen ein Wechselstrom kreist, und der das zur Bildung des scheibenförmigen Bogens nötige Magnetfeld schafft. Der Raum, in dem der Bogen entsteht, ist durch eine sehr schmale Kammer A begrenzt und aus widerstandsfähigem Stein hergestellt, in der ein sehr schneller Luftstrom (25 000 Liter in der Minute) zirkuliert. Die Luft tritt bei O ein bei O' aus mit einer Temperatur von ungefähr 600°.

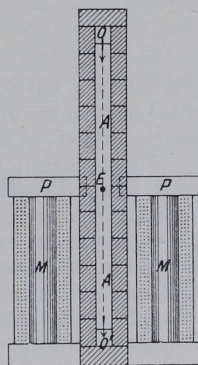
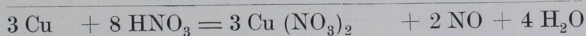
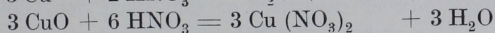
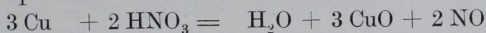


Fig. 44.

Man hat andere Hilfsmittel ausfindig gemacht, wodurch man die Größe des Bogens und damit die Berührungsfläche mit dem Gas vergrößert hat. Ein Verfahren (Bad. Anilin- und Sodafabrik) besteht darin, den Bogen zwischen zwei Elektroden übergehen zu lassen, die sich an den Enden einer langen schmalen Röhre befinden, in die die Luft tangential einströmt. Zur Entzündung des Bogens dient ein zwischen den Elektroden befindlicher Hilfswiderstand. Wird der Luftstrom richtig eingestellt, so gelangt man zu Lichtbögen von zwei Meter Länge.

Die Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure wird später auseinander gesetzt werden.

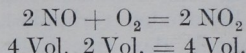
281. Stickoxyd erhält man auch durch Reduktion von verdünnter Salpetersäure (vgl. weiter unten). Die geeignetsten Reduktionsmittel sind das Kupfer und die Ferrosalze:



282. Stickoxyd ist ein farbloses, schwer zu verflüssigendes Gas; seine kritische Temperatur beträgt -93° , sein Siedepunkt -142° . Ein Liter des Gases wiegt 1,3426 g bei 0° und 760 mm Druck. Es ist wenig löslich in Wasser, das bei 20° 0,05 Teile seines Volumens auflöst.

Die Bildungswärme des Stickoxyds beträgt $-21\,600$ Kalorien. Trotz dieses stark endothermischen Charakters ist Stickoxyd die beständige Sauerstoffverbindung des Stickstoffs; das geht schon aus der Langsamkeit vor, mit der die Zerlegung eintritt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es unbeschränkt haltbar und die Schnelligkeit der Zersetzung beginnt erst bei gegen 700° merklich zu werden (Gleichgewicht der Dissoziation vgl. oben). Ein Zünder aus Knallquecksilber verursacht die explosive Zerlegung des Stickoxyds.

Stickoxyd besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft, sich in der Kälte fast augenblicklich mit dem Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd zu vereinigen; bei dieser Reaktion verringert sich das Volumen um ein Drittel:



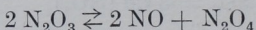
Da NO_2 ein rotes Gas ist, so färbt sich Stickoxyd bei Berührung mit Luft sofort und bildet daher ein ausgezeichnetes Nachweismittel für Sauerstoff.

Da Stickstoff drei- oder fünfwertig ist, ist das Molekül des Stickoxyd unzweifelhaft nicht gesättigt, woraus sich die Leichtigkeit der Bindung des Sauerstoffs erklärt. Eine verdoppelte gesättigte Formel $\text{ON} - \text{NO}$ kann man nicht annehmen; die Dichte des Gases (15 für $\text{H} = 1$) ist mit dieser Annahme unvereinbar. Wiewohl reicher an Sauerstoff und endothermischer als Stickoxydul, gibt Stickoxyd doch nicht seinen Sauerstoff an brennbare Stoffe ab; glühende Kohle erlischt darin. Dagegen brennt Phosphor in Stickoxyd. Eine Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd brennt mit blauer, stark leuchtender Flamme, die sehr reich an ultravioletten Strahlen ist. Stickoxyd vereinigt sich in der Kälte mit Ferrosalzen zu einer braunen Additionsverbindung, die durch Wärme zersetzt wird.

Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 .

Molekulargewicht ?

283. Reduziert man verhältnismäßig verdünnte Salpetersäure ($D = 1,35$) mit Arsenigsäure-Anhydrid, oder zersetzt man ein Nitrit mit einer Säure, so entsteht ein rotes Gas, das auf -20° abgekühlt sich leicht zu einer blauen Flüssigkeit verdichtet, die bei sehr niedrigen Temperaturen zu gleichfalls blauen Kristallen erstarrt. Das ist das Salpetrigsäure-Anhydrid. Nur bei Temperaturen unter -21° ist dieser Körper beständig; darüber dissoziiert er sich nach der Gleichung:



Bei 50° läßt sich aus dem Wert der Dampfdichte ersehen, daß die Dissoziation vollständig ist. Daraus hat man auf das Nichtbestehen des Salpetrigsäure-Anhydrids geschlossen; aber es steht außer allem Zweifel, daß ein äquimolekulares Gemisch von Stickoxyd und Stickstofftetroxyd N_2O_4 sich in Basen unter ausschließlicher Bildung von Nitriten auflöst, und daß es sich aromatischen Amininen gegenüber wie Salpetrigsäure-Anhydrid verhält. Das kommt daher, daß die Dissoziation von N_2O_3 nicht ganz vollständig ist, obgleich die Messung der Dampfdichte nicht mehr die Gegenwart von N_2O_3 zu erkennen gestattet. Die Spuren von unveränderter N_2O_3 treten in Reaktion und verschwinden; das Gleichgewicht ist dann gestört; neue Moleküle von NO_2 und N_2O_4 verbinden sich, um wieder N_2O_3 zu liefern, das seinerseits verschwindet, und die Reaktion geht so weiter bis zum vollständigen Verschwinden von NO und N_2O_4 .