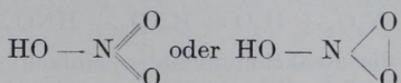


Die Herausnahme des ganzen Sauerstoffs der  $\text{NO}_2$ -Gruppe könnte den Stickstoff nicht mit X verbunden lassen, wenn X und N durch Sauerstoff getrennt wären. Die Formel von  $\text{HNO}_3$  ist also:

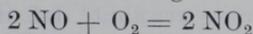


Die erste Formel erscheint als die wahrscheinlichere, denn  $\text{HNO}_3$  ist eine gesättigte Verbindung.

### Stickstofftetroxyd, Stickstoffdioxyd oder Untersalpetersäure $\text{N}_2\text{O}_4$ oder $\text{NO}_2$ .

Molekulargewicht 91,4 und 45,7.

301. Es entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Sauerstoff. Diese Reaktion ist nur unter  $600^\circ$  möglich:



Man stellt es durch Erhitzen des Bleinitrates dar (vgl. 297) oder besser durch Reduktion der konzentrierten Salpetersäure ( $D = 1,4$ ) mit Arsenigsäureanhydrid. Bei  $0^\circ$  ist Stickstofftetroxyd eine farblose, bei  $-10^\circ$  erstarrende Flüssigkeit. Über  $0^\circ$  färbt sie sich allmählich, wird gelb, dann braun und siedet bei  $+22^\circ$ , wobei sie rotbraun gefärbte Dämpfe ausstößt. Die rote Färbung der Dämpfe wird in dem Maße stärker, wie die Temperatur ansteigt, und erreicht ihr Maximum bei  $140^\circ$ , von da an verändert sie sich nicht mehr.

Bestimmt man die Dampfdichte des Stickstofftetroxyds, so beobachtet man, daß sie bei  $0^\circ$  der Formel  $\text{N}_2\text{O}_4$  entspricht. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Dichte bis  $140^\circ$  fortschreitend ab. Sie entspricht alsdann der Formel  $\text{NO}_2$  und verändert sich bei höheren Temperaturen nicht mehr.

Das Tetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$ , das bei niedrigen Temperaturen beständig ist, dissoziiert sich also in dem Maß, wie die Temperatur ansteigt. Die Erscheinung ist reversibel und wird durch die Gleichgewichtsbedingung gegeben:

$$K_{\text{N}_2\text{O}_4} = C_{\text{NO}_2}^2 \quad \dots \quad (1)$$

Wenn man mit  $\alpha$  den Dissoziationskoeffizienten bezeichnet und mit V das von einem Grammolekül der Substanz (91,4 g) eingenommene Volumen, so wird die Formel (1) (vgl. 182):

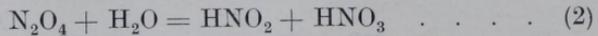
$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

Der Dissoziationskoeffizient hängt hier von der Konzentration ab (vgl. mit IH 148).

Der vollkommene Parallelismus zwischen der Änderung der Dichte und der Stärke der Färbung beweist, daß die rote Färbung der Dämpfe der Untersalpetersäure dem  $\text{NO}_2$  zukommt.

302. Stickstofftetroxyd besitzt also wie Chlortetroxyd (vgl. 160) in Gasform eine Formel, die zweimal kleiner ist, als die, die seiner Funk-

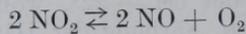
tion entspricht. Tatsächlich verhält es sich wie das gemischte Anhydrid von Salpeter- und salpetriger Säure und löst sich in Wasser unter Bildung eines Gemisches beider Säuren auf:



Allerdings ist die Reaktion nicht so einfach. Die gebildete salpetrige Säure verwandelt sich durch Autoreduktion zu  $\text{NO} + \text{HNO}_3$  (vgl. 286) und diese Umwandlung ist reversibel. Die beiden Reaktionen vereinen sich, die Lösung enthält also nicht äquimolekulare Mengen von salpetriger- und Salpetersäure, diese letzte ist immer im Überschuß. Je mehr das Wasser überwiegt, desto unbedeutender wird der Anteil salpetriger Säure.

Läßt man Stickstofftetroxyd auf die konzentrierte Lösung eines Alkalihydroxyds einwirken, so verwandelt es sich in ein äquimolekulares Gemisch von Nitrit und Nitrat. Die störende Autoxydation der salpetrigen Säure tritt in diesem Fall nicht mehr ein.

303. Oben wurde bereits erwähnt, daß die Dichte des Tetroxyds oberhalb von  $140^\circ$  unveränderlich bleibt. Diese Angabe ist nur dann genau, wenn man sich nicht wesentlich von dieser Temperatur entfernt. Tatsächlich bleibt die Dichte nur bis etwa  $180^\circ$  gleichmäßig, oberhalb dieses Punktes der Thermometerskala beginnt eine Dissoziation in Sauerstoff und Stickoxyd:



Diese Spaltung ist bei  $620^\circ$  vollständig; sie verbraucht eine beträchtliche Energiemenge, da die Oxydation des Stickoxyds 19 900 Kalorien entwickelt.

Stickstofftetroxyd ist ein für die Atmungsorgane sehr gefährliches Gas, es verursacht eine Reizung der Lungen, die sehr schnell den Tod herbeiführen kann.

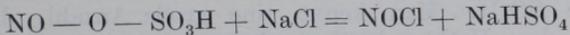
Mit manchen flüssigen Brennstoffen, Schwefelkohlenstoff, Petroleum gibt es Mischungen von großer Explosionskraft (Panklastit).

304. Auf der Bildung des Tetroxyds aus Stickstoff und Sauerstoff und auf der Absorption des Tetroxyds durch Wasser oder Basen beruht die Darstellung der Salpetersäure aus der Luft. Das Gemisch aus Stickoxyd, Sauerstoff und Stickstoff, das aus dem elektrischen Ofen von Birkeland (vgl. 280) herauskommt, wird zuerst abgekühlt. Die abgegebene Wärme wird teilweise dazu benutzt, die Luft, die man dem Ofen zuführt, anzuwärmen oder die durch Absorption erhaltene verdünnte Salpetersäure einzuengen. Die Abkühlung gestattet dem überschüssigen Sauerstoff sich mit Stickoxyd unter Bildung von Tetroxyd zu vereinigen. Die Gase werden darauf durch eine Reihe von Türmen geleitet, die dem Gay-Lussac-Turm gleich sind (vgl. 235) und mit Quarzstücken angefüllt sind. Das reine Wasser kommt in den vorletzten Turm, beladet sich mit Tetroxyd und liefert so eine sehr verdünnte Salpetersäure, die mit Hilfe eines monte-jus in den folgenden Turm gelangt, sich dort anreichert usw. Im ersten Turm fängt man eine Säure von 50% auf, die fast keine salpetrige Säure enthält. Je konzentrierter nämlich die Säure, d. h. je geringer die Menge des

vorhandenen Wassers ist, desto mehr wird die durch Absorption von Tetroxyd gebildete salpetrige Säure zerstört (vgl. 302). Daher das fast vollständige Fehlen der salpetrigen Säure im ersten Turm. Das wieder gebildete Stickoxyd wird durch Luft im Überschuß oxydiert und als Tetroxyd in den folgenden Türmen absorbiert. Im letzten Turm fließt Kalkmilch herab, die die letzten Spuren des Tetroxyds aufnimmt und ein Gemisch von Calciumnitrit und Nitrat liefert. Das daraus entstehende Rohprodukt wird mit der aus dem ersten Turm stammenden Salpetersäure behandelt. Calciumnitrit wird zersetzt,  $N_2O_3$  wird frei, das man dann in Natriumnitrit umwandelt. Die überschüssige Salpetersäure neutralisiert man dann mit kohlensaurem Kalk, das gebildete Calciumnitrat läßt man auskristallisieren. Es kann als Dünger verkauft werden oder zur Herstellung von Salpetersäure dienen.

### Halogenderivate der Säuren des Stickstoffes.

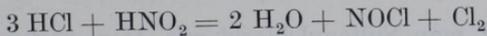
**305.** Nitrosylchlorid,  $NOCl$ , entsteht durch direkte Vereinigung von Stickoxyd mit Chlor. Es entsteht auch durch freiwillige Zersetzung des Königswassers (vgl. unten). Man stellt es dar, indem man Nitrosylschwefelsäure mit Chlornatrium erhitzt:



Es ist ein stechend riechendes Gas, das sich bei  $-5,6^{\circ}$  verflüssigt. Bei  $100^{\circ}$  Grad dissoziiert es.

Ein Nitrylchlorid  $NO_2Cl$ , kennt man nicht. Das einzige Halogenderivat der Salpetersäure, das man frei darstellen konnte, ist das Nitrylfluorid  $NO_2Fl$ , ein Gas.

**306.** Königswasser. Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemisch von Salpeter- und Salzsäure. Gewöhnlich stellt man es dar, indem man 1 Teil Salpetersäure ( $D = 1,2$ ) mit 3 Teilen Salzsäure ( $D = 1,12$ ) vermischt. Es ist eine gelb gefärbte, unbeständige Flüssigkeit, die allmählich Chlor und Nitrosylchlorid abgibt:



Das Königswasser ist ein sehr kräftig oxydierendes und chlorierendes Mittel. Es stellt eine Quelle naszierenden Chlors dar, das alle Metalle in Chlorverbindungen verwandelt. Sogar Gold und Platin werden angegriffen. Die Fähigkeit, das Gold aufzulösen, war den Alchimisten bekannt, ihr verdankt das Königswasser seinen Namen, da für die Alchimisten Gold der König der Metalle war.