Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Salpetersäure.

Von KONR. SCHAEFER.

(Experimentell bearbeitet mit ST. DEICHSEL.)

Mit 2 Figuren im Text.

Für die Bewertung des Absorptionsspektrums eines gelösten Stoffes ist das Spektrum seines Dampfes von besonderer Wichtigkeit, da ein Vergleich dieser Spektren Schlüsse auf den optischen Einfluß des Lösungsmittels gestattet. Beurteilt man die Spektren im Sinne der durch A. HANTZSCH vertretenen „Chemischen Theorie der Lichtabsorption“ und nimmt an, daß jeder Änderung des Spektrums ein chemischer Vorgang zugrunde liegt, so bietet der Vergleich des Dampfspektrums eines Stoffes mit seinem Lösungsspektrum die Möglichkeit, Schlüsse auf die chemischen Vorgänge beim Lösungsvorgang zu ziehen und einen tieferen Einblick in das Wesen der Lösungen zu gewinnen.

Natürlich ist bei dieser Auffassung der Begriff der chemischen Reaktion ziemlich weit zu fassen, und manche Vorgänge, welche meist als „physikalische“ bezeichnet werden, weil bei ihnen die gröbere stoffliche Struktur intakt bleibt, sollen hier unter die chemischen Vorgänge eingereiht werden.

Aus den wenigen vergleichenden Untersuchungen, welche in diesem Sinne ausgeführt worden sind, geht hervor, daß zuweilen das Dampfspektrum einen viel komplizierteren Bau hat, als das Lösungsspektrum.

Benzoldampf zeigt eine große Zahl teilweise sehr feiner Absorptionsbanden, während in der alkoholischen Lösung nur etwa 7 Banden deutlich erkennbar sind.

Aceton scheint — vielleicht wegen seines einfacheren Baues — auch in Dampfform nur ein breites Band zu haben, das auch bei Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Hexan, erhalten bleibt, während ungesättigte Lösungsmittel eine Verschiebung des Bandes nach Ultraviolett bewirken, und zwar um so stärker, je

ungesättigter sie sind. Die zunehmende Solvation des Acetons kommt also hier optisch zum Ausdruck.

Eine frühere Untersuchung der Absorptionsspektren der flüssigen Salpetersäure bei verschiedenen Konzentrationen¹ hatte zu dem Schluß geführt, daß die Konstitution der NO_3 -Gruppe abhängig ist von der Hydratation der Säure, und daß in der hochkonzentrierten Säure der NO_3 -Gruppe eine ähnliche Konstitution zugesprochen werden muß wie in den Alkylnitraten.

Dieser Deutung der Absorptionskurven könnte entgegengehalten werden, daß die Assoziation² der konzentrierten Säure außer acht gelassen sei, und daß auch eine Komplexbildung unter konstitutiver Änderung der Molekel denkbar wäre.

Aus diesem Grunde war eine Bestimmung des Spektrums der dampfförmigen Salpetersäure erwünscht.

Allerdings mußte von der Untersuchung des Dampfes einer sehr konzentrierten Säure (98.6%), wie sie bei der Destillation einer konzentrierten Säure unter Zusatz von 2 bis 3 Volumen konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird, abgesehen werden, da dieser Dampf schon durch Tageslicht, in viel höherem Maße aber durch ultraviolettes Licht unter Bildung von stark absorbierenden Stickoxyden zersetzt wird. Weitere Vorversuche zeigten, daß es wegen dieser Lichtempfindlichkeit der Säure ratsam ist, nicht mit ruhendem, sondern mit strömendem Dampf zu arbeiten, da dann etwaige Zersetzungsprodukte, die sich sonst bald anreichern würden, entfernt werden. Es wurde also eine wasserhaltige Säure aus einem Fraktionierkolben durch das Belichtungsrohr destilliert und dann in einem Kolben kondensiert.

Damit die Konzentration des Dampfes während der Versuche bestimmbar war, wurde die unter 760 mm Druck konstant bei 120.5° übergehende 68%ige Säure verwendet. Die geringen Änderungen der Zusammensetzung des Dampfes bei Destillation unter vermindertem Druck wurden in Rechnung gezogen, obgleich diese Abweichungen (weniger als 3%) innerhalb der Fehlergrenzen der photographischen Meßmethode liegen.

Vorversuche zeigten ferner, daß Nebelbildung im Belichtungsrohr ebenso wie Kondensation von Säure an den Quarzglasfenstern zu sehr falschen Resultaten führen; aus diesem Grunde wurde das

¹ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **97** (1916), 235.

² ASTON u. RAMSAY, *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 167.

Belichtungsrohr in einen elektrisch heizbaren Röhrenofen, der eine konstante Temperatur von 130° hatte, eingebaut. Daß bei den aggressiven Eigenschaften des Salpetersäuredampfes alle Verbindungen aus Glasschliffen bestehen mußten, ist selbstverständlich.

Fig. 1.

Die endgültig benutzte Apparatur (siehe Fig. 1) bestand aus einem 400 ccm Destillierkolben, aus dem mit aufsteigendem Ansatzrohr der Dampf der 68 % Säure in das gläserne Belichtungsrohr von 110 ccm Länge und 5 cm Weite destilliert wurde. Außer den beiden Ansätzen für die Dampfleitung war das Belichtungsrohr noch mit zwei kurzen, 1 cm weiten und senkrecht zur Achse abgeschliffenen Ansätzen versehen, welche durch aufge kittete¹ Quarzplatten verschlossen waren. Der austretende Dampf wurde in einem Kühler und einer eisgekühlten Vorlage verdichtet.

Während es nach der Methode von HARTLEY-BALY üblich ist, eine Reihe von Absorptionsspektren bei verschiedenen Schichtdicken zu photographieren, war es bei dieser Untersuchung zweckmäßiger, die Schichtdicke unverändert zu lassen, dagegen durch Verminderung des Druckes die Konzentration des Dampfes stufenweise zu verkleinern. Auf diese Weise wurden analoge Kurven erhalten, wie sie bei Spektralaufnahmen von Lösungen durch stufen-

¹ Ein geeigneter, gegen Säuredampf beständiger Kitt für Quarz-Glas-Bindung wird erhalten, wenn sehr fein gepulverter Asbest mit Wasserglaslösung zu einem dicken Brei verrieben wird. Dieser Kitt erwies sich nach dem Erhärten noch als genügend elastisch, so daß die Quarzplatten auch beim Erhitzen nicht absprangen. Übrigens bewährte sich dieser Kitt auch bei den üblichen Belichtungsrohren (sogen. Balyröhren) für alle Lösungsmittel.

weise Verdünnung mit einem durchlässigen und indifferenten Lösungsmittel entstehen.

Deshalb war die Vorlage noch an eine Vakuumleitung unter Einschaltung einer 5-Liter-Flasche als Druckregulator angeschlossen. Der gewünschte Unterdruck konnte mit einem feinen Dreiwegehahn einreguliert und an einem offenen Quecksilbermanometer abgelesen werden.

Bei den Versuchen wurde zuerst die Heizvorrichtung mit dem Belichtungsrohr auf 130° erwärmt. Dann wurde die Salpetersäure zuerst bei Atmosphärendruck überdestilliert. Erst wenn die Luft aus dem Belichtungsrohr entfernt war, wurde die erste Spektralaufnahme gemacht; dann wurden die weiteren Aufnahmen bei Unterdruck angeschlossen.

Um den störenden Einfluß von Stickoxyden zu verhindern, wurde die Salpetersäure mit Harnstoff versetzt. Da nach Beendigung der Versuche das Destillat frei von Stickoxyden befunden wurde, so war diese Fehlerquelle ausgeschlossen.

Die Photographie der Spektren erfolgte nach der üblichen Methode.¹ Der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden wurde mit derselben Stromstärke (40 Volt, 5 Amp.) betrieben wie bei den Vergleichsaufnahmen der flüssigen Salpetersäure. Die größere Entfernung der Lichtquelle vom Spalt des Spektrographen wurde in Rechnung gezogen und durch entsprechende Verlängerung der Belichtungszeit (auf 320 Sek.) ausgeglichen.

Die Spektralaufnahmen zeigten, daß der Dampf der 68%igen Salpetersäure nicht selektive, sondern nur Endabsorption ausübt. Tab. 1 gibt die Absorptionsgrenzen (in Schwingungszahlen) bei verschiedenen Drucken (in mm Hg) an.

Tabelle 1.

Druck	Absorptionsgrenze
750	3366
450	3413
350	3518
300	3646
250	3799
180	4067
100	4195

Die Bestimmung der Konzentration des untersuchten Dampfes ist nur angenähert durchgeführt worden, da eine größere Genauigkeit

¹ K. SCHAEFER, *Zeitschr. f. wiss. Photogr.* 8 (1910) 221ff.,

im Hinblick auf die Fehlergrenzen der photographischen Methode zwecklos wäre.

Unter der Annahme, daß der Dampf der 68%igen Säure die Temperatur von 125° gehabt hätte und völlig in HNO_3 und H_2O -Moleküle zerfallen wäre, betrüge seine Konzentration an HNO_3 etwa $n/88$.

Um eine Vorstellung zu gewinnen, bis zu welchem Betrage dieser Zerfall stattfindet, wurden einige orientierende Dampfdichtebestimmungen nach VICTOR MEYER ausgeführt; die Verdampfung der Säure erfolgte bei 156°.

Tabelle 2.

Versuch	g Salpetersäure (68%)	cem Luft	Temp.	Barometerstand
1	0.0714	39.4	21.5	758
2	0.0704	39.2	19.1	760
3	0.0767	43.1	21.0	760
4	0.0798	43.8	21.0	760

Nachdem die Salpetersäure vollständig verdampft war, blieb der Dampfdruck etwa 5 Minuten lang konstant; dann begann unter Gelbfärbung des Dampfes eine neue, durch Zerfall der Salpetersäure bewirkte Volumvermehrung, die natürlich nicht berücksichtigt wurde.

Unter Zugrundelegung dieser Daten hätte der Dampf der 68%igen Salpetersäure bei 125°¹ und 750 mm Druck angenähert die Konzentration $n/68$ (auf HNO_3 bezogen).

Dieser Wert wurde der Absorptionskurve zugrunde gelegt, obwohl die Konzentration wahrscheinlich noch etwas größer ist. Diese Differenz könnte aber die Kurve nur sehr wenig verschieben, da die den Konzentrationen entsprechenden Schichtdicken in logarithmischer Verkürzung eingezeichnet sind.

Für einen bequemen Vergleich mit den Absorptionskurven der flüssigen Salpetersäure und der Nitate wurden die Konzentrationen des Dampfes bei verschiedenen Drucken auf diejenigen Schichtdicken umgerechnet, welche einer Konzentration von $n/5$ entsprechen.

¹ Besondere Versuche hatten ergeben, daß der Dampf im Belichtungsrohr annähernd auf diese Temperatur überhitzt war.

Die Kurventafel zeigt, daß eine verhältnismäßig große Übereinstimmung zwischen den Absorptionsspektren der dampfförmigen und der hochkonzentrierten flüssigen (98.6%igen) Salpetersäure besteht. Demnach kommt die Assoziation der flüssigen Säure optisch kaum

Die Schichtdicken sind auf die Konzentration 0.2 n bezogen.

Fig. 2.

zum Ausdruck und die Schlußfolgerungen aus den früheren Untersuchungen über die Salpetersäure¹ und die Nitrate² werden be-

¹ Z. anorg. u. allg. Chem. 97 (1916), 285.

² Zeitschr. f. wiss. Photogr. 8 (1910), 212.

stätigt, wonach die NO_3 -Gruppe in zwei konstitutiv verschiedenen Formen existiert — einer selektiv absorbierenden Form in anorganischen Nitraten und verdünnter wässriger Salpetersäure, und einer endabsorbierenden Form in den Alkylnitraten, in der konzentrierten flüssigen und auch in der dampfförmigen Salpetersäure.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1916.