

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 33.

18. August 1905.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Dr. F. Raschig: Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

III. Die Oxydation des Stickstoffoxyds 1281.

IV. Die Reaktion im Gloverturn 1302.

V. Die Reaktion in der Bleikammer 1311.

H. Ost und C. Kirschten: Analyse eines Buebschen Cyanschlammes 1323.

Referate:

Apparate und Maschinen 1324; — Metallurgie und Hüttenfach. Metallbearbeitung 1325.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Deutschlands chemische Industrie auf der Lütticher Weltausstellung 1224. Bericht über technische Arbeiten auf dem Gebiete der Brantweinsteuer-Befreiungsordnung für die Zeit vom 1.10. 1903 bis 30.9. 1904 1335; — Handelsnotizen 1336; — Aus anderen Vereinen: Sechster internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1338; — Patentlisten 1338.

Verein deutscher Chemiker:

Oberschlesischer Bezirksverein; — Bezirksverein Rheinland Westfalen: Ingenieur Schott: Über das geologische Vorkommen der Braunkohle und ihre feuerungstechnische Bedeutung 1342.

Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a./Rh.¹⁾
(Eingeg. d. 5./5. 1905.)

III. Die Oxydation des Stickoxyds.

In der Frage, ob Stickoxyd, NO, bei der Oxydation durch Sauerstoff oder durch Luft direkt in Stickstoffdioxid, NO₂, übergeht oder durch die Zwischenstufe N₂O₃ hindurch, ist die Wissenschaft auf einem toten Punkt angekommen. Lunge, welcher seit einer Reihe von Jahren, im Gegensatz zu früher, der ersten Anschauung huldigt, hat die von mir für die zweite Auffassung beigebrachten Gründe regelmäßig widerlegt, und zwar, wie ich zugeben muß, mit dem Erfolg, daß ich selbst das von mir seinerzeit Angeführte heute nicht mehr als genügend beweiskräftig ansehen kann. Ich hatte schon im Jahre 1888²⁾ ein Gemisch von 5 Vol. Luft mit 1 Vol. Stickoxyd bald nach dem Zusammentreten der beiden in konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen und gezeigt, daß die entstehende Nitrose der Formel N₂O₃ entspricht. Lunge³⁾ weist jedoch nach, daß

darum das entstehende Gas noch nicht die gleiche Zusammensetzung haben müsse; denn ein Gemisch von NO mit NO₂ löse sich in Schwefelsäure ebenfalls zu N₂O₃ auf. Es kann also in dem Gemisch von 5 Vol. Luft mit 1 Vol. Stickoxyd zu dem Zeitpunkt, wo ich die Absorption vornahm, möglicherweise erst die Hälfte des Stickoxyds, aber zu Stickstoffdioxid, NO₂, oxydiert sein, um sich dann mit der anderen Hälfte zusammen zu N₂O₃ zu lösen und so den Anschein zu erwecken, als sei diese Mittelstufe, die salpetrige Säure, im Gasgemisch vorhanden gewesen. Lunge meint sogar, das, was ich hier als Möglichkeit hingestellt habe, sei sicher, und erklärt die Unvollständigkeit der Oxydation mit ungenügender Mischung der beiden Gase. Er zieht sogar daraus weittragende Schlüsse auf die Langsamkeit, mit der zwei Gasströme sich miteinander mischen sollen; und um eine vollständige Durchdringung zu erzielen, läßt er das Gemisch von Stickoxyd und Luft eine mit Glasscherben gefüllte Literflasche durchlaufen. In der Tat zeigt nun die Absorption des Gasgemisches in Schwefelsäure, daß fast ausschließlich Stickstoffdioxid, NO₂, entstanden ist.

Ich erkläre zwar dieses Ergebnis dadurch⁴⁾, daß das Gasgemisch in der Zeit, welche es brauchte, um die Literflasche zu durchströmen, die zweite Oxydation, nämlich die

¹⁾ Vortrag, gehalten am 27./5. 1905 zu Heidelberg in der gemeinschaftlichen Sitzung des Oberrheinischen Bezirksvereins deutscher Chemiker und der Heidelberger Chemischen Gesellschaft. Abhandlung I, diese Z. 1904 1398; II, diese Z. 1904, 1777.

²⁾ Liebigs Ann. 248, 135.

³⁾ Berl. Berichte 21, 3227.

Ch. 1905.

⁴⁾ Diese Z. 1904, 1783.

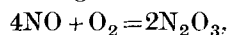
von N_2O_3 zu NO_2 durchgemacht habe; indes ließ sich Falschheit oder Richtigkeit weder der einen, noch der anderen Anschauung streng beweisen. Ich zog daher vor, das Gasgemisch in einem anderen Absorptionsmittel, in schwacher Natronlauge, aufzufangen, in der Annahme, daß in dieser nur NO_2 absorbiert werde, nämlich zu einem molekularen Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure, nicht aber etwa beigemischtes Stickoxyd. Hier mußte sich also zeigen, ob nur Natriumnitrit entstand; dann war N_2O_3 im Gasgemisch enthalten; oder ob ein molekulares Gemisch von Nitrit und Nitrat gefunden wurde; dann hatte man auf ein Gemisch von Stickoxyd mit Stickstoffdioxyd zu schließen. Der Befund ergab fast ausschließlich Nitrit, und damit war — so nahm ich an — das Vorhandensein von salpetriger Säure in dem Gemisch von Luft und Stickoxyd kurz nach dem Zusammentreten der beiden nachgewiesen.

Indes Lunge⁵⁾ macht wiederum geltend, daß auch in Natronlauge ein Gemisch von NO mit NO_2 sich zu Nitrit löse. Dieses Gemisch soll sich chemisch stets wie N_2O_3 verhalten. Ist dem so, und wir werden sehen, daß Lunge in dieser Hinsicht vollkommen recht hat, so ist ein chemischer Beweis, daß Stickoxyd sich zuerst zu salpetriger Säure und erst später allmählich weiter zu Stickstoffdioxyd oxydiert, überhaupt unmöglich.

Allerdings wird ein solcher Beweis damit für meine Theorie des Kammerprozesses auch unnötig. Denn wenn sich ein Gemisch von NO mit NO_2 chemisch stets wie N_2O_3 verhalten soll, so wird es auch mit schwefliger Säure so reagieren, als wäre es salpetrige Säure; und damit ist meiner Theorie vollkommen Genüge getan. Aber überflüssig schien es doch nicht, einen derartigen Beweis zu suchen; ist doch die Oxydation des Stickoxyds ein Problem, welches nicht nur für den Kammerprozeß Wichtigkeit hat. Aller Voraussicht nach wird ja in nicht allzu ferner Zeit das Salpeterbedürfnis der Welt gedeckt werden durch die Oxydationsprodukte eines Stickoxyds, welches aus Luft mittels elektrischer Entladungen gewonnen wird. Und da muß es doch wichtig sein zu wissen, ob man dieses Stickoxyd nur in Form von Nitraten oder von Gemischen aus Nitriten und Nitraten binden kann, oder ob man seine Oxydation so leiten kann, daß die im Preise viel höher stehenden reinen Nitrite entstehen.

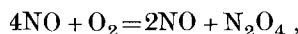
Es wurde also nach physikalischen Beweisen für die Bildung von salpetriger Säure bei der Oxydation des Stickoxyds gesucht. Ein solcher bot sich in der Bestimmung der Dampfdichte des Gases, welches beim Zusammentreten von Stickoxyd mit unzureichenden Mengen Sauerstoff gebildet wird, oder, was auf dasselbe hinauskommt, in der Messung des Volumens, welches dieses Gas einnimmt.

Verläuft die Reaktion, wie ich annehme, nach der Gleichung:



so müssen aus 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. des neuen Gases N_2O_3 entstehen und gemessen werden, falls dieses Gas so lange Bestand hat, bis man sein Volumen hat ablesen können. Gleich nach dem Zusammenbringen kann das natürlich nicht geschehen, weil dabei starke Erwärmung und damit Ausdehnung statthat. Bis die Temperaturen sich ausgeglichen haben, vergeht, auch wenn man nur mit kleinen Gasmengen arbeitet, immerhin eine Viertelstunde.

Verläuft die Reaktion aber, wie Lunge annimmt, nach der Gleichung:



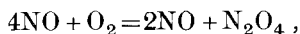
so müssen aus 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff 3 Vol. eines Gases entstehen, welches ein Gemisch von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Untersalpetersäure ist. Da letztere bei Zimmertemperatur zu einem geringen Bruchteil zu Stickstoffdioxyd, NO_2 , dissoziiert ist, müßte das Endvolumen sogar etwas über 3 liegen.

Der Versuch kann selbstverständlich nur gelingen, wenn man mit absolut trockenen Gasen arbeitet; jede Spur von Feuchtigkeit, welche vorhanden wäre, müßte ja zur Bildung von Salpetersäure und damit zu einer unbeabsichtigten Kontraktion führen. Es wurden daher in einer engen graduierten Meßröhre 4 ccm Stickoxyd über Quecksilber aufgefangen; eine zweite ähnliche Röhre wurde mit 1 ccm Sauerstoff gefüllt, und in jede ließ man eine erbsengroße Pille von Phosphorpentoxyd aufsteigen. So blieben die Gläser 24 Stunden stehen, und dann erst wurde der Inhalt der Sauerstoffröhre, immer unter demselben Quecksilber, in die Stickoxydröhre übergeführt. Um dabei Verluste zu vermeiden, war letztere am unteren Ende trichterförmig aufgeweitet. Die Vereinigung der Gase erfolgte unter Braunfärbung, beträchtlicher Erwärmung und Zunahme des Volumens sofort; und als Abkühlung eingetreten war, betrug das Volumen ein wenig über 3 ccm. Es ging allerdings in Zeit von

⁵⁾ Diese Z. 1905, 67.

einigen Stunden noch weiter zurück; jetzt aber offenbar durch Bildung von Salpetersäure auf Kosten der in dem Phosphor-pentoxydpillen enthaltenen Feuchtigkeit. Denn als einmal zu Anfang der Reaktion, im Stadium des vermehrten Volumens, sich das Phosphor-pentoxyd an die Glaswand heftete, so daß es im Stadium der Abkühlung und Kontraktion vom steigenden Quecksilber überflutet wurde, blieb der gedachte nachträgliche Rückgang des Volumens aus; und es blieb tagelang ein wenig über 3 stehen.

Hier war also der Endzustand so, als sei die Oxydation im Sinne von Lunge's Auffassung verlaufen:



und wir haben hier, wie es scheint, einen neuen Beweis dafür, daß N_2O_3 , wenn es überhaupt entsteht, jedenfalls nicht beständig ist, sondern bald in NO und NO_2 bzw. N_2O_4 zerfällt.

Zum gleichen Ergebnis sind schon vor langer Zeit Ramsay und Cundall gekommen, deren Versuche später von Lunge und Porschnew⁶⁾ bestätigt wurden. Die englischen Forscher mischten NO mit NO_2 und stellten fest, daß dabei keine Kontraktion auftritt. Also — so schlossen sie — wirken die beiden Gase chemisch nicht aufeinander ein. Denn hätten sie nach der Gleichung:

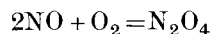


reagiert, so wäre eine Minderung des Volumens von 2 auf 1 die Folge gewesen. Wenn aber die genannten Forscher weiter schließen: „Da Stickoxyd auf Untersalpetersäure nicht einwirkt, also hierbei keine salpetrige Säure entsteht, so ist damit die Nichtexistenz der salpetrigen Säure im Gaszustande erwiesen“, so geht dieser Schluß offenbar zu weit. Man kann ja sogar Sauerstoff und Wasserstoff miteinander mischen, ohne daß Reaktion und damit Kontraktion eintritt; trotzdem läßt sich die Reaktion einleiten, und ihr Produkt zeigt sogar einen hohen Grad von Beständigkeit. Ebenso könnte auch eine Reaktion zwischen Stickoxyd und Untersalpetersäure ausbleiben, weil die geeigneten Bedingungen zu ihrer Einleitung noch nicht gefunden wurden; und das Produkt dieser Reaktion könnte darum doch ganz beständig sein.

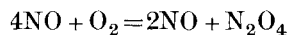
Es scheint, daß Lunge und Porschnew diese Lücke in der Beweisführung von Ramsay und Cundall bemerkt haben; denn sie weisen nach, daß NO und NO_2 auch bei erhöhter Temperatur, bis zu 100° ,

zusammen gebracht, keine Kontraktion zeigen, demnach auch, sofern man nicht an der Richtigkeit der Hypothese von Avogadro zweifeln will, sich nicht miteinander zu N_2O_3 verbinden. Indes ist klar, daß damit die Lücke wohl verkleinert, nicht aber geschlossen wird. Endgültig beweist eigentlich erst der genannte Versuch, wo wirklich Reaktion eintrat, und aus vier Vol. Stickoxyd und einem Vol. Sauerstoff etwas über drei Volumina eines braun gefärbten Gases entstanden, daß die Annahme der Existenz von N_2O_3 im Gaszustande mit Avogadro's Hypothese nicht vereinbar ist. Trotzdem bildet sich, wie ich im folgenden nachweisen will, bei der Oxydation des Stickoxyds N_2O_3 . Wir werden also, wie später zu erörtern, die allgemeine Gültigkeit der Hypothese von Avogadro in Zweifel ziehen müssen.

Dieser Nachweis, daß aus Stickoxyd selbst bei starkem Überschuß von Sauerstoff zuerst stets das Anhydrid der salpetrigen Säure, das Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , entsteht, gründet sich auf die Bestimmung der Reaktionsdauer. Wenn eine meßbare Zeitdauer erforderlich ist, bis Stickoxyd und Sauerstoff sich vollständig zum Endprodukt NO_2 vereinigt haben — und daß diese Zeit sehr gut meßbar sein muß, geht aus Lunge's Versuchen hervor, bei denen Stickoxyd mit Luftüberschuß selbst nach etwa einer Viertelstunde noch nicht ganz in Stickstoffdioxid umgewandelt war — so muß bei sehr starken Sauerstoffüberschüssen die Menge des in Reaktion getretenen Sauerstoffs proportional der Zeit zunehmen, wenn die Reaktionsgleichung, wie Lunge meint, einfach:



ist. Denn alle Faktoren, welche sonst noch den zeitlichen Verlauf der Reaktion beeinflussen können — die Menge des noch vorhandenen unveränderten Stickoxyds, die Menge des gebildeten Reaktionsproduktes, die Steigerung der Temperatur, welche bei der Reaktion eintritt — werden außerordentlich klein, wenn man den Sauerstoff in sehr starkem Überschuß anwendet. Bringe ich beispielsweise 1 Vol. Stickoxyd mit 5 Vol. Sauerstoff zusammen, also dem Zehnfachen der Theorie, und ich kann nachweisen, daß nach einer Sekunde die Reaktion halb vollendet ist, also der Gleichung:

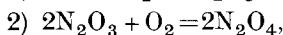
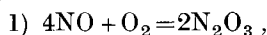


entsprechen würde, so muß sie nach 2 Sekunden ganz oder so gut wie ganz vollendet sein. Dabei ist es auch gleichgültig, ob die Ursache der Reaktionsdauer in der Natur

⁶⁾ Z. anorg. Chem. 7, 209.

der beiden Gase zu suchen ist oder, L u n g e s Ansicht entsprechend, in unvollkommener Mischung. Denn wenn nach einer Sekunde die Mischung halb vollendet ist, so muß sie es nach 2 Sekunden ganz sein, immer vorausgesetzt, daß ein sehr starker Sauerstoffüberschuß vorliegt.

Ganz anders aber muß das Bild werden, wenn die Oxydation des Stickoxyds, wie ich von jeher angenommen habe, in 2 Phasen vor sich geht:



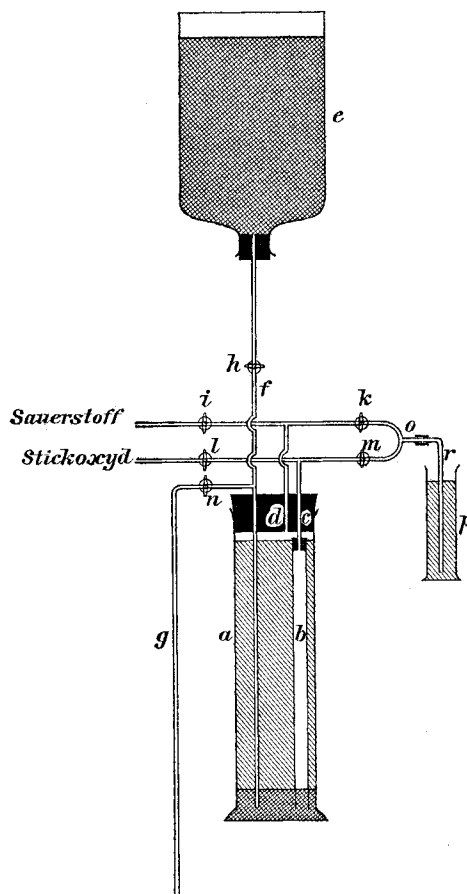
von denen die erste sehr schnell, die zweite erheblich träger verläuft. Dann muß man finden, daß die zweite Hälfte des Sauerstoffs sehr viel langsamer aufgenommen wird, als die erste; und stellt man den Reaktionsverlauf graphisch dar, so muß sich eine Kurve ergeben, welche einen Knick zeigt an der Stelle, wo alles Stickoxyd in salpetrige Säure übergeführt, ist und die Bildung des Stickstoffdioxyds beginnt.

Um derartige Bestimmungen der Reaktionsdauer auszuführen, muß man zwei Gasströme haben von genau bekannter Geschwindigkeit und Menge, die an einer bestimmten Stelle zusammen treffen, sich gegenseitig durchdringen, gemeinschaftlich weiter wandern und, nachdem sie einen gewissen Weg zurückgelegt haben, von einem Absorptionsmittel aufgenommen werden, welches ermöglicht, die Zusammensetzung des Mischgases zu bestimmen. Hält man alles übrige konstant, so ist die Länge dieses Weges proportional der Zeit, welche die Gase aufeinander wirken konnten. Die von mir früher für diesen Zweck angewandte Methode, Stickoxyd und Sauerstoff bzw. Luft durch zwei gleichweite und gleich tief eintauchende Glasröhren in eine Waschflasche treten zu lassen, und die Geschwindigkeit der beiden Ströme durch die Blasenzahl zu bestimmen, welche man in der Zeiteinheit aus jedem Rohr treten läßt, konnte für die exakten Versuche, welche hier nötig waren, nicht beibehalten werden. Jede einzelne Gasblase, welche aufsteigt, bringt ja einen Ruck in das ganze System, welcher die Mengenverhältnisse verschiebt. Zudem ist es gar nicht leicht, die Blasen, welche aus einer Röhre aufsteigen, genau zu zählen, wenn dicht dabei eine andere Röhre Blasen wirft. Und schließlich erwies es sich als sehr schwierig, einen Gasstrom längere Zeit so konstant zu halten, wie es hier nötig war.

Es wurde daher ein anderer Apparat hergestellt, welcher nebenan abgebildet ist. Er erlaubt, die Volumina Sauerstoff und

Stickoxyd, welche man zusammentreten lassen will, vor der Reaktion genau zu messen, und in ganz konstantem Verhältnis, wie auch in vollkommen gleichmäßigem Strom, miteinander an genau bestimmter Stelle zu mischen, um sie, wieder eine genau bestimmbare Zeit später, zur Absorption und dann zur Analyse zu bringen.

Der Apparat besteht aus einem Glaszylinder (a) von 1 l Inhalt (gewöhnlicher Maßzylinder), welcher durch einen dreifach durchbohrten großen Gummistopfen ver-



geschlossen ist. Dieser Zylinder dient zur Aufnahme des Sauerstoffs. In ihm hängt eine unten offene weite Glasröhre (b), welche bestimmt ist, das Stickoxyd aufzunehmen. Sie ist am oberen Ende durch einen kleineren Gummistopfen geschlossen, in dem ein enges Glasrohr (c) sitzt, durch welches das Stickoxyd zu- und abgeleitet wird. Der Sauerstoff dagegen tritt in den Zylinder und aus ihm durch das Rohr (d). Als Sperrflüssigkeit zum Verdrängen der Gase diente bei allen Versuchen Schwefelsäure von 1,55 spez. Gew. (50° Bé.). Sie wurde gewählt, damit die Gase mit genau dem gleichen Feuchtigkeitsgehalt zusammen treten, der in der Bleikammer herrscht, wo sich ständig eine

Schwefelsäure von dieser Stärke niederschlägt. Sie lief aus einem 2 m höher stehenden Reservoir (e) durch das Rohr (f) zu; durch Rohr (g) konnte sie später wieder abgehebert werden. h, i, k, l, m, n sind Glashähne; bei o treten die beiden Gasströme zusammen, und das Reaktionsprodukt wird eine bestimmte Zeit nach diesem Zusammentreten im Zylinder p durch 50 ccm entweder konz. Schwefelsäure oder $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge absorbiert. Diese Zeit ergibt sich aus dem Volumen des Einleitungsrohres r, welches durch Vergrößerung seines horizontalen Armes bei den einzelnen Versuchen verschieden groß gewählt wurde, und aus der Geschwindigkeit des Gasstromes, welche als identisch angenommen wurde mit der Geschwindigkeit der zulaufenden Schwefelsäure. Diese Annahme ist allerdings mit zwei Fehlern behaftet; einmal erleiden Sauerstoff und Stickoxyd beim Zusammentreten eine Kontraktion, bewegen sich also vereinigt langsamer als vorher, wo sie getrennt strömen, andererseits tritt beim Zusammentreffen erhebliche Erwärmung, also Ausdehnung und damit Beschleunigung der Bewegung ein. Immerhin sind beide Fehler, da mit dem fünffachen Sauerstoffvolumen, d. h. dem Zehnfachen der für NO_2 und dem Zwanzigfachen der für N_2O_3 berechneten Menge gearbeitet wird, nicht von großem Belang, und da sie sich bis zu einem gewissen Grade gegeneinander aufheben, so wird die gedachte Annahme für die Geschwindigkeit des Gasstroms der Wahrheit ziemlich nahe kommen. Ein dritter Fehler beruht darin, daß die Gase nicht in dem Augenblick vollkommen zur Absorption gelangen, in dem sie die Mündung des Rohres r verlassen, sondern teilweise unter Zeitverlust unabsorbiert im Zylinder p aufsteigen. Die Größe dieses Fehlers entzieht sich jeder Schätzung; um ihm aber wenigstens eine obere Grenze zu setzen, wurde zur Absorption nicht, wie sonst üblich, ein Mehrkugelapparat gewählt, für den sich die Aufenthaltszeit der Gase nicht mit Sicherheit hätte feststellen lassen, sondern ein einfacher Meßzylinder von 50 ccm Inhalt, in welchem die Gase nach besonderen Versuchen in $\frac{1}{5}$ Sekunde an der Oberfläche ankamen. Die Folge davon war freilich, daß ein Teil nitroser Gase, 5% und mehr, stets unabsorbiert entwich; aber dieses Manko mußte mit in Kauf genommen werden.

Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltete sich folgendermaßen: Zunächst wurde die Zeit genau bestimmt, welche verging, bis sich Gefäß a von der Stelle an, wo sein Inneres doppelt schraffiert ist, bis zum

unteren Ende des Rohres c durch Öffnen des Hahnes h mit Schwefelsäure anfüllte. Erschien diese Zeit zu klein, so wurde eine größere erzwungen, indem in die Rohrleitung f kurze Rohrstücke von geringem Durchmesser eingeschaltet wurden. Als dann wurde h wieder geschlossen, und durch Öffnen von n die Schwefelsäure durch Rohr g abgelassen, wobei man durch Öffnen von i Sauerstoff und von l Stickoxyd aus zwei Gasometern, die stets in Verbindung mit der Apparatur blieben, zutreten ließ. Und zwar ließ man in b so viel Stickoxyd eintreten, daß das Volumen, unter Rücksichtnahme auf Temperatur und Luftdruck, sowie auf einen geringen, vorher festgestellten Stickstoffgehalt des Stickoxyds, gerade $\frac{1}{200}$ Mol. NO entsprach. Dasselbe betrug demnach ca. 120 ccm; und für den Fall, daß alles Stickoxyd durch den Sauerstoff in Stickstoffsäuren übergeführt und alles in vorgelegter $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge absorbiert wurde, mußten demnach 50 ccm dieser Lauge dafür gerade ausreichen. Das Schwefelsäureniveau in a und b wurde natürlich, indem man notfalls eine geringe Menge zuviel hineingelangten Sauerstoffs wieder abließ, genau gleich gestellt; dann befanden sich auf die Länge von b im Zylinder a 650 ccm Sauerstoff, also etwas mehr als das Fünffache vom Stickoxydvolumen, als das Zehnfache der Theorie für den Fall, daß NO_2 entsteht, oder als das Zwanzigfache für den Fall, daß man vorher Bildung von N_2O_3 annimmt. Nun wurde Rohr r angesetzt — bei den Versuchen, welche längere Zeit in Anspruch nehmen sollten, wurde noch zwischen o und r ein anderes Glasrohr von bestimmtem Volumen eingeschaltet —, dann legte man Gefäß p vor, wie schon gesagt, entweder mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge oder mit konz. Schwefelsäure gefüllt; k und m wurden geöffnet und schließlich der Hahn h. Sofort trat die Schwefelsäure in Gefäß a ein, verdrängte in vollkommen gleichmäßigem Strom sowohl den Sauerstoff wie das Stickoxyd; beide Gasströme prallten bei o aufeinander, durchdrangen sich gegenseitig, um eine genau bestimmte Zeit darauf in p aufgefangen zu werden. War die Schwefelsäure in a und b so hoch gestiegen, daß alles Stickoxyd aus b ausgetrieben war, so wurde h doch nicht sofort geschlossen. Infolge dessen stieg die Säure noch höher, so hoch, wie die einfache Schraffur angibt, und die entsprechende Menge reinen Sauerstoffs trat aus dem Apparat, wodurch das ganze Rohrsystem ausgespült, von Stickoxyden befreit und für den nächsten Versuch vorbereitet wurde.

In den Fällen, wo dem Gasgemisch längere Zeit zur Reaktion gegeben wurde, wo also zwischen o und r Glasröhren von größerem Inhalt und bis zu 1 m Länge eingeschaltet wurden, ließ sich das Fortschreiten der Reaktion schon mit dem Auge verfolgen. Dasselbe Gasgemisch, welches bei o und kurz dahinter noch völlig farblos war, wurde von Zentimeter zu Zentimeter gelber und nahm schließlich braune Farbe an.

Verschiedene kleine Schwierigkeiten, welche sich bei dem Arbeiten mit dem Apparat zeigten, wurden bald behoben. Wurden z. B. zwischen o und r zur Verlängerung der Reaktionsdauer Röhren eingeschaltet, so mußten diese vorher gut ausgetrocknet werden. Jedes Tröpfchen Wasser, oder auch ein Feuchtigkeitsbeschlag an der Innenwand verriet sich sofort durch Unregelmäßigkeiten in den Analysenergebnissen. Auch mußte streng darauf gesehen werden, daß nicht durch irgend einen Zufall, etwa zu hohes Ansteigen der Schwefelsäure, Säure in die Hähne k oder m gelangte; denn darauf zeigte sich beim Versuch in der Regel ein Tanzen eines Schwefelsäuretröpfchens in der Hahnbohrung. Die Folge davon war Druckverschiedenheit in a und b, ungleichmäßige Bewegung der Gasströme und wieder falsches Endergebnis. Der Gummischlauch bei o hielt, trotzdem stets Glas an Glas gestoßen wurde, nur wenige Versuche aus; er wurde unter dem Einfluß der salpetrigen Säure bald mürbe und mußte dann erneuert werden.

Viel mehr Mühe machte die Entscheidung der Frage, welches Absorptionsmittel die Zusammensetzung nitroser Gase am richtigsten anzeigt. Nach dem Vorgange von Lunge wendet man bisher für diesen Zweck stets konz. Schwefelsäure an, bestimmt in einem Teil derselben den Nitrosegelhalt im Nitrometer und in einem anderen Teil die Menge Sauerstoff, welche nötig ist, um die Nitrose in Salpetersäure überzuführen, durch Permanganat. Ich habe, wie schon oben erwähnt, vor kurzem die konz. Schwefelsäure durch $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge ersetzt, wodurch das analytische Vorgehen erhebliche Erleichterung erfährt; die Nitrosemenge bestimmt sich sehr leicht durch Titration der unverbrauchten Natronlauge mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, und der Oxydationswert so, daß man einen Überschuß von Permanganat zusetzt, schwach ansäuert und nach Zeit von 2 Minuten etwas Jodkaliumlösung hineingibt. Dadurch wird, wie von Volhard zuerst angegeben, augenblicklich die dem Permanganatüberschuß entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt,

und dies titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat⁷⁾.

Aber der genannte Ersatz der konz. Schwefelsäure durch $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge hat sofort die Kritik L u n g e s hervorgerufen, der in Gemeinschaft mit B e r l⁸⁾ zeigt, daß man mit diesen beiden Absorptionsmitteln nicht die gleichen Werte erhält. Dasselbe Gasgemisch, welches bei Absorption in Schwefelsäure 58,6% des Gesamtstickstoffs als salpetrige Säure und 41,4% als Salpetersäure auswies, zeigte in Natronlauge 50,07% salpetrige Säure und 49,93% Salpetersäure. Und wenn auch beide Autoren in dieser Abhandlung sich noch nicht mit aller Bestimmtheit darüber äußern, welche von beiden Methoden nun eigentlich richtige Werte liefere, sondern die Angabe und den Vorwurf gegen die Natronmethode, bei ihr spalte sich ein Teil der salpetrigen Säure in Stickoxyd und Salpetersäure, von denen das erstere entweiche, mit einem gewissen Vorbehalt umgeben, so sagt doch L u n g e⁹⁾ wenige Wochen später ganz deutlich, die Ersetzung der Schwefelsäure durch Natronlauge habe keinen Vorteil, wohl aber einen Fehler mitgebracht.

Es war also schon der Mühe wert, hier Klarheit zu schaffen; denn die Analysenmethode für nitrose Gase ist nicht nur wichtig für die hier vorliegenden Versuche, sondern auch für das Studium der Gase in der Bleikammer, im G a y - L u s s a c sehen Turm, bei jeder Salpeterregeneration usw. Es wurde daher eine größere Menge reiner flüssiger Untersalpetersäure hergestellt, durch Zusammenleiten von gut getrocknetem Stickoxydgas und Sauerstoff und Auffangen des Gemisches in einem stark gekühlten U-Rohr. Es kondensierte sich eine grüne Flüssigkeit, zu welcher noch so lange Sauerstoff zugeleitet wurde, bis sie farblos geworden war. Alsdann wurde sie in eine Anzahl genau gewogener Glaskügelchen verteilt, welche man sofort zuschmolz und erneut wog.

Eines dieser Kügelchen, enthaltend 0,2925 g N_2O_4 , wurde in eine weithalsige, dickwandige Glasflasche von 150 ccm Inhalt getan, 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge darauf gegeben und ein doppelt durchbohrter Gummistopfen aufgesetzt. Die eine Bohrung trug ein Rohr mit einem Glashahn, die andere einen Glasstab, der bis fast auf den Boden

⁷⁾ Gegenüber dem bisher üblichen Verfahren bei Titrierungen von Nitriten und Nitrosen, Eintropfenlassen in Permanganat bis zur Entfärbung, bedeutet obiges Vorgehen eine große Zeitersparnis.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 1904, 1243.

⁹⁾ Diese Z. 1905, 67.

der Flasche ging und sich dort pistillartig verbreiterte. Darauf wurde vollständig evakuiert, der Hahn geschlossen und durch Drücken am nach außen über den Stopfen hinausragenden Ende des Glasstabes das Kügelchen, welches vorher durch passende Wendungen unter das Pistill gebracht war, zerstoßen. Dabei löste sich sein Inhalt in der Natronlauge auf; ein Teil ging in Form roter Dämpfe nach oben, wurde aber durch Schütteln der Flasche zur Absorption gebracht. Jetzt wurde der Hahn geöffnet; es strömte Luft in die Flasche, aber es zeigten sich keine roten Dämpfe über der Natronlauge. Also war kein Stickoxyd entstanden. Nun wurde die eine Hälfte der Natronlauge mit Salzsäure titriert (Ergebnis 18,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl), die andere Hälfte mit Permanganat, wie oben beschrieben (Ergebnis 31,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4). Rechnet man diese Zahlen auf das Molekulargewicht von $\text{N}_2\text{O}_4 = 92$ um, so ergibt sich, daß 0,92 g N_2O_4 , auf diese Weise analysiert, verbrauchten 200,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und 198,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 . Berechnet sind 200 und 200.

Aus diesem Ergebnis ist dreierlei zu entnehmen. Erstens, daß wirklich reines N_2O_4 vorlag. Zweitens, daß die oben dargelegte Analysenmethode, Rücktitration des Permanganatüberschusses in Form von Jod mittels Thiosulfat, richtige Werte liefert. Drittens, daß sich N_2O_4 ganz genau und ohne jeden Stickoxydverlust, wenn man so arbeitet wie oben angegeben, in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge nach der Gleichung $\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ auflöst, also auch durch Lösen in dieser Natronlauge fehlerlos analysiert werden kann.

In einem zweiten Versuch wurde ein Kügelchen N_2O_4 in einer Literflasche mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge übergossen, die Flasche verstopft und, ohne zu evakuieren, kräftig geschüttelt. Das Kügelchen zerbrach; sein Inhalt löste sich sofort in der Natronlauge auf, und die Untersuchung ergab, wieder wie oben umgerechnet, 199,5 $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und 198,3 $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 .

Also wieder dasselbe Ergebnis; Anwesenheit von Luft schadet demnach nichts.

Aber zwei andere mit geringen Abänderungen angestellte Versuche zeigten Abweichungen. Es wurde wieder die genannte 150 ccm Flasche mit Gummistopfen und Glasstabpistill angewandt, diesmal aber ohne zu evakuieren, und ohne zu schütteln das Kügelchen unter der Natronlauge zertrümmert. Dabei blieb ein Teil der flüssigen Untersalpetersäure in Gestalt sich grün

färbender Tropfen einige Zeit unter der Natronlauge liegen und löste sich, da in der Nähe natürlich nicht genügend Natron vorhanden war, um alles abzusättigen, zu einem Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure, in Wasser gelöst, auf. Und da eine starke Lösung von salpetriger Säure nicht haltbar ist, sondern schnell in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt, so mußte hier Entwicklung von Stickoxyd stattfinden, welches natürlich, im Luftraum oberhalb der Flüssigkeit angekommen, sich wieder oxydierte. Das Endergebnis mußte also so aussehen, als habe sich N_2O_4 in der Natronlauge bei Gegenwart von Luft zu einem Gemisch von wenig Nitrit und viel Nitrat gelöst. In der Tat ergab die Umrechnung der Analysen, daß diesmal auf $\frac{1}{100}$ Mol. N_2O_4 197,9 und 200,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, aber nur 184,8 und 180,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 verbraucht wurden. Es war also alle Untersalpetersäure absorbiert worden, aber ein Teil davon hatte sich dabei oxydiert.

Bei diesen 2 Versuchen hatte man erst etwa eine Minute nach Zertrümmerung des Kügelchens die roten Gase durch Schütteln zur Absorption gebracht. Daß die oben gegebene Erklärung der abnormen Ergebnisse derselben wirklich stichhaltig ist, zeigte eine Wiederholung, bei welcher aber durch vorheriges Evakuieren Sorge getragen war, daß ein Ansammeln flüssiger Untersalpetersäure unter der Natronlauge nicht eintreten konnte; Untersalpetersäure siedet ja schon unter gewöhnlichem Druck bei 25° , im Vakuum also viel niedriger. In der Tat waren diesmal die grünen Tropfen nicht zu bemerken; als nach 5 Minuten ruhigen Stehens Luft zugelassen wurde, färbte sie sich nicht; es war also kein Stickoxyd entstanden, und die Analyse zeigte auch wieder das normale Ergebnis: 199,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und 199,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 .

Nach allen diesen Versuchen mußte man erwarten, daß Stickstoffdioxyd auch durch einen Sauerstoff- oder Luftstrom in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge getragen, wie es bei meinem Apparate zum Studium der Oxydationsprodukte des Stickoxyds geschehen sollte, sich in der Lauge in richtiger Zusammensetzung zeigen würde. Um sich dessen zu vergewissern, wurde ein Kügelchen N_2O_4 in eine leere trockene Weithalsflasche von 125 ccm Inhalt gebracht, deren Stopfen 3 Öffnungen hatte. In der einen saß ein unter dem Stopfen endigendes Rohr, welches trockenen Sauerstoff zuführte, die zweite trug ein Rohr zur Abführung des Gases, das bis auf den Boden der Flasche ging, in der dritten stak ein Glasstab mit pistill-

artiger Verbreiterung. Der Sauerstoff wurde in einem Strom von etwa der Stärke, welche bei den gedachten Oxydationsversuchen zu erwarten war, durch die Flasche geleitet und in einen gewöhnlichen 100 ccm Maßzylinder in genau 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge geleitet. Alsdann wurde durch Niederdrücken des Pistills das Kügelchen zerbrochen; das Stickstoffdioxyd verteilte sich im Sauerstoff und trat mit ihm in die Natronlauge. Nach etwa 5 Minuten war auch die letzte Spur brauner Gase verschwunden; die Natronlauge wurde analysiert und ergab für $\frac{1}{100}$ Mol. N_2O_4 188,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und 188,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 an Stelle von 200 und 200.

Die Analyse beweist also, daß auch unter diesen Umständen das richtige Verhältnis des Stickstoffs zum Sauerstoff gefunden wird; aber die Absorption war keine vollkommene. Es war ein Verlust von 5–6% eingetreten; auf einen derartigen Verlust mußte man sich also, wie schon oben angeführt, bei Absorption in einem einfachen Maßzylinder gefaßt machen.

Schließlich wurde der Versuch wiederholt mit dem Unterschied, daß statt Sauerstoff getrocknete Luft durch die Flasche geleitet wurde. Das Resultat war diesmal 170,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und 173,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 . Also wieder fast genau das Verhältnis 200 : 200, welches die unveränderte Absorption von N_2O_4 beweist, aber diesmal ein Absorptionsverlust von fast 15%.

Nach dem Gesagten steht fest, daß die Absorption von Stickstoffdioxyd, welches durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge geleitet wird, ein Gemisch von Nitrit und Nitrat liefert, dessen Analyse mit größter Genauigkeit auf die Zusammensetzung des nitrosen Gases schließen läßt. Nachdem Lunge und Berl nachgewiesen haben, daß Absorption in Schwefelsäure andere Zahlen gibt, muß natürlich der Schluß Lunges, die Natronmethode sei falsch und die Schwefelsäuremethode richtig, hinfallen. Man muß im Gegenteil schließen, daß die Absorption in konz. Schwefelsäure falsche Zahlen liefert, nämlich zu niedrige für Salpetersäure und zu hohe für salpetrige Säure. Ob dem wirklich so ist, das mußte sich zeigen, wenn man die beiden letztgenannten Versuche mit konz. Schwefelsäure als Vorlage in dem 100 ccm-Zylinder wiederholte. Das geschah, und nach Schluß des Versuches wurde die Schwefelsäure geteilt und in der einen Hälfte der Nitrogehalt im Nitrometer, in der anderen Hälfte der Oxydationswert durch Permanganat bestimmt. Des besseren Ver-

gleichs wegen mit den schon angeführten Zahlen wurde der Befund an Stickoxydgas im Nitrometer umgerechnet auf ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Das Ergebnis war mit Sauerstoff 170,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, 180,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat; mit Luft 169,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, 180,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat.

Die Ergebnisse mit Luft und Sauerstoff sind also hier dieselben. In beiden Fällen hat ein Absorptionsverlust von 15% stattgefunden, aber außerdem ist ein Sauerstoffverlust eingetreten, gekennzeichnet durch den Mehrverbrauch von rund 10 ccm Permanganat. Es ist also Übereinstimmung mit Lunge und Berl vorhanden insofern, als die Absorption in Schwefelsäure in der Tat einen höheren Permanganatverbrauch aufweist, als die in Natronlauge. Aber es kann kein Zweifel mehr daran sein, daß der Unterschied darin beruht, daß sich N_2O_4 bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff in konz. Schwefelsäure nicht glatt zu HNO_2 und HNO_3 spaltet und löst, sondern daß dabei etwas Sauerstoff abgespalten wird, und salpetrige Säure im Übermaß entsteht. Bei erhöhter Temperatur ist diese Sauerstoffabsplaltung bekannt; denn ein Gemisch von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure gibt beim Erwärmen Sauerstoff ab und liefert Nitrosulfosäure¹⁰⁾, also einen Abkömmling der salpetrigen Säure. Aber daß eine ähnliche Sauerstoffabsplaltung bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Anwesenheit von Sauerstoffgas im Überschuß eintritt, sobald man N_2O_4 in Schwefelsäure auflöst, dürfte neu sein.

Aber tritt diese Sauerstoffabsplaltung auch ein, wenn keine Absorptionsverluste zu konstatieren sind? Um diese Frage zu beantworten, wurde der Versuch wiederholt und dabei das Gemisch von Sauerstoff und Stickstoffdioxyd in einem mit Glasperlen gefüllten Rohr aufgefangen, das mit 100 ccm konz. Schwefelsäure beschickt war. Um sicher zu sein, daß alle nitrose Gase absorbiert wurden, ließ man die austretenden Gase noch eine Waschflasche mit Jodkaliumlösung passieren. Diese Lösung blieb voll-

¹⁰⁾ In dem nächsten Abschnitt wird der Nachweis geführt werden, daß die beim Zusammen treffen von salpetriger Säure mit Schwefelsäure entstandene Verbindung, die man früher Bleikammerkristalle nannte und jetzt ziemlich allgemein als Nitrosylschwefelsäure $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$ auf faßt, die letztere Konstitution nicht hat. Sie ist vielmehr, wie sie früher öfters und jetzt noch von wenigen Chemikern genannt wird, Nitrosulfosäure $\text{O}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$, enthält also Schwefel an Stickstoff gebunden und gehört demnach in die Klasse der Schwefelstickstoffsäuren.

kommen hell; NO , N_2O_3 oder NO_2 waren demnach in den Austrittsgasen nicht enthalten; die Analyse der Schwefelsäure ergab diesmal 191,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, 199,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat. Also wiederum zuviel Permanganat, folglich unverhältnismäßig viel salpetrige Säure, demnach auch hier Sauerstoffabsplattung. Aber noch eine andere höchst merkwürdige Erscheinung lehren diese Zahlen: Es ist ein Absorptionsverlust von 4% zu konstatieren, obwohl die Austrittsgase keinen Stickstoff in reaktionsfähiger Form mehr enthielten. Diese 4% müssen also in Stickstoff oder in Stickoxydul übergegangen sein.

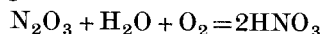
Wir entnehmen also diesem Versuch die Lehre, daß die Absorption von Stickstoffdioxyd selbst bei Gegenwart von Sauerstoff in konz. Schwefelsäure mit unabwendbaren Stickstoffverlusten verbunden ist. Der Schwefelsäurefabrikant, der seinem Gay-Lussac-Turm Gase zuführt, die vorwiegend NO_2 enthalten, erleidet also namhafte Salpeterverluste.

Und ferner steht fest, daß man Stickstoffdioxyd oder nitrose Gase, welche ihm nahe stehen, nicht fehlerlos auf die bisher übliche Weise, durch Überführen mittels eines Luftstromes in konz. Schwefelsäure analysieren kann. Unter gleichen Verhältnissen gibt aber Absorption in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge richtige Werte.

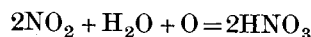
Nun wird auch klar, weshalb Lunge¹¹⁾ bei seinen Arbeiten über die Produkte der Oxydation des Stickoxyds mit Luftüberschuß niemals Zahlen erhielt, welche vollkommen einer Zusammensetzung = NO_2 entsprachen, so daß er sogar zu der Annahme kam, trotz viertelstundenlangem Passieren einer mit Glasscherben gefüllten Literflasche sei immer noch nicht vollständige Mischung eingetreten. Die Mischung war wohl vorhanden und die Zusammensetzung NO_2 auch; er fand es aber nicht, weil seine analytische Methode ihm salpetrige Säure im Überschuß vortäuschte.

Freilich gilt alles, was bisher im Vergleich der Schwefelsäure- mit der Natronlauge-methode bewiesen wurde, nur für Stickstoffdioxyd, welches sich in flüssiger Form rein darstellen und genau abwägen läßt. Eine ähnliche Untersuchung läßt sich für Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 , nicht führen; denn wenn sich auch ein derart zusammengesetzter Körper im flüssigen Zustande herstellen läßt, so ist er doch dermaßen unbeständig, daß er schon unterhalb 0° unter

Ausgabe von Stickoxyd und Rücklassung eines NO_2 reicheren Rückstandes Zersetzung erleidet. Auch beim Verdunsten im Luftstrom oder in Sauerstoff konnte das Verhalten von N_2O_3 nicht untersucht werden; denn der Körper, wenn er auch, wie wir bald sehen werden, in Gasform besteht, oxydiert sich doch allmählich weiter. Ich habe aber triftige Gründe zu der Annahme, daß eine Absorption von nitrosen Gasen, deren Bruttozusammensetzung N_2O_3 ist oder ihr nahe kommt, in Schwefelsäure fehlerlose Analysen liefert. Denn diese schon erwähnte Tendenz der Salpetersäure - Schwefelsäuremischung, unter Sauerstoffabgabe in Nitrosulfosäure überzugehen, kann natürlich bei N_2O_3 -reichen Gasen nicht mehr in Betracht kommen, weil bei deren Absorption in Schwefelsäure gar keine Salpetersäure entsteht. Es wurde daher die erste, grundlegende Versuchsreihe über die Oxydation des Stickoxyds mit dem 5—6fachen Volumen Sauerstoff sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Natronlauge als Absorptionsmittel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten: Spalte 1 gibt den Raum in ccm, welchen das Stickoxyd-Sauerstoffgemisch durchlief, bevor es zur Absorption kam. Spalte 2 gibt die Zeit an, welche zum Durchlaufen dieses Raumes nötig war, errechnet aus der gesamten Versuchszeit von 154 Sekunden und den Zahlen der Spalte 1. Spalte 3 gibt die Nummern der Versuche mit Schwefelsäure als Absorptionsmittel, Spalte 4 und 5 die Ergebnisse dieser Versuche, wobei zu bemerken ist, daß das nitrometrisch gefundene Stickoxyd in die äquivalente Menge $\frac{1}{10}$ -n. NaOH umgerechnet ist, um den Vergleich mit den Zahlen, welche bei Absorption in Natronlauge gefunden werden, zu erleichtern. Spalte 6 gibt das Atomverhältnis an, in welchem nach den Analysenergebnissen der Spalten 4 und 5 in dem untersuchten nitrosen Gas der Stickstoff zu dem Sauerstoff steht, welcher nötig ist, um das Produkt zu Salpetersäure zu oxydieren, was ja bei der Permanganattitration geschieht. Nach der Gleichung:



gebrauchen, wenn salpetrige Säure vorliegt, 2 Atome Stickstoff 2 Atome Sauerstoff; liegt Stickstoffdioxyd vor, so nehmen nach der Gleichung:



2 Atome Stickstoff nur 1 Atom O auf. Das Verhältnis $\text{N/O} = 1$ bedeutet also salpetrige Säure, und $\text{N/O} = 2$ zeigt Stickstoffdioxyd an. Es sind dies dieselben Rechnungsweisen,

¹¹⁾ Berl. Berichte 21, 3227.

Ch. 1905.

welche auch in den früheren Arbeiten von Lunge und von mir über den gleichen Gegenstand angewandt wurden. Spalte 7 gibt die Nummer der Versuche mit Natronlauge als Absorptionsmittel, wieder in bezug auf Raum und Zeit der Spalten 1 und 2. Spalte 8 und 9 zeigen die Ergebnisse in Zahlen, welche denen in Spalte 4 und 5 direkt vergleichbar sind. Spalte 10 gibt wieder das Atomverhältnis an. Hält man sich schließlich noch vor Augen, daß die Menge des zur Anwendung gebrachten Stickoxyds in jedem Versuch $\frac{5}{1000}$ Mol. war, so daß für den extremen Fall, daß alles in

N_2O_3 überging, und alles zur Absorption kam, Spalte 4 und 8 die Zahl 50, Spalte 5 und 9 die Zahl 100 und Spalte 6 und 10 die Zahl 1 aufweisen müßten, und daß im Falle des anderen Extremis, daß alles zu NO_2 oxydiert, und sich dieses vollkommen und fehlerlos absorbiert habe, Spalte 4 und 8 wiederum 50, Spalte 5 und 9 aber diesmal 50 und Spalte 6 und 10 die Zahl 2 zeigen müßten, so weiß man alles, was zum Verständnis dieser Tabelle nötig ist.

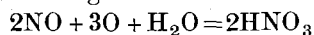
Oxydation von Stickoxyd mit Sauerstoff:
 $\frac{5}{1000}$ Mol. $\text{NO} = \text{ca. } 120 \text{ ccm NO und } 650 \text{ ccm O in } 154 \text{ Sekunden ausströmend:}$

1 Raum in ccm	2 Zeit in Sekunden	3 Versuch	4 In 50 ccm H_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	5 $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4	6 N/O	7 Versuch	8 In 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	9 $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4	10 N/O
0,125	0,025	1	34,6	76,9	0,90	2	40,3	75,1	1,07
0,25	0,05	3	35,5	79,3	0,89	—	—	—	—
0,5	0,1	4	35,9	80	0,89	5	40,1	74,5	1,07
1	0,2	6	37,8	78,1	0,97	7	42,7	73,4	1,15
2	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,8	8	36,3	61,0	1,19	9	45,4	63,4	1,43
8	1,6	10	36,3	51,8	1,40	11	46,8	59,4	1,58
16	3,2	12	36,3	46,1	1,57	13	48,9	56,3	1,74
32	6,4	14	34,1	39,2	1,74	15	45,8	50,3	1,82
64	12,8	16	34,1	30,3	1,88	17	45,1	47,0	1,92
128	25,6	18	34,4	36,8	1,87	19	44,9	45,6	1,97
128	25,6	20	35	37,3	1,88	→ 2			

Aus den Zahlen der Tabelle kann man eine ganze Reihe von Schlüssen ziehen; bevor wir jedoch dazu übergehen, muß eine vollkommen unerwartete Erscheinung Aufklärung finden. Wir sehen nämlich, daß bei den Versuchen 1, 3 und 4 das Verhältnis N/O wesentlich unter 1 liegt; das heißt, in der Schwefelsäure war eine Stickstoffverbindung gelöst, welche sauerstoffärmer war, als salpetrige Säure. Da nun von Stickoxydul hier keine Rede sein kann, so dürfte nur Stickoxyd in Betracht kommen. Aber löst sich denn Stickoxyd in konz. Schwefelsäure auf? Man nimmt doch allgemein das Gegenteil an! Alle Nitrometerproben beruhen ja auf der Annahme, daß Stickoxyd in Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist!

Zur Nachprüfung ließ ich einen Strom Stickoxydgas, durch Natronlauge gewaschen und durch konz. Schwefelsäure getrocknet, eine Stunde lang durch reine Schwefelsäure gehen; vorher war durch dasselbe Röhrensystem Wasserstoff geleitet worden, und auch zum Schluß wurde, um das über der Schwefelsäure stehende Stickoxyd zu vertreiben, Wasserstoff hindurchgetrieben, so daß also von einer Oxydation des Stickoxyds und etwaiger Aufnahme von salpetriger Säure durch die Schwefelsäure keine Rede sein konnte. Die Schwefelsäure war vorher auf ihre Reinheit geprüft worden, indem man 25 ccm davon in ein

Gemisch von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat und 200 ccm Wasser gab, und die rote Flüssigkeit nach Zusatz von Jodkalium mit $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat zurück titrierte; Verbrauch genau 10 ccm. Die Schwefelsäure war also rein und enthielt keine oxydierbare Substanz; im Nitrometer entwickelte sie keine Spur von Stickoxyd. Nach Behandlung mit Stickoxyd hatte sie eine schwach rötliche Farbe angenommen; und als wieder 25 ccm mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat und 200 H_2O gemischt wurden, ergab die Rücktitration nur 6,35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Es hatte sich also etwas Stickoxyd aufgelöst. Daß wirklich Stickoxyd in der Schwefelsäure gelöst war, zeigte die Behandlung anderer 25 ccm im Nitrometer. Sie schieden darin bei 19° und 751 mm Druck 3 ccm NO ab. Rechnet man aus diesen Werten das Atomverhältnis N/O für die Verbindung aus, so ergibt sich 0,66, wie es die Gleichung:



für Stickoxyd verlangt.

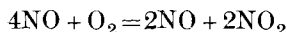
Merkwürdiger Weise gab aber diese Lösung von Stickoxyd in Schwefelsäure ihren Stickoxydgehalt im Nitrometer ab. Es ist daraus zu entnehmen, daß hier keine einfache Lösung, sondern die Bildung einer chemischen Verbindung vorliegt, welche im Nitrometer, beim Schütteln mit Quecksilber, wieder zerfällt. Welcher Art diese Verbin-

dung ist, das soll im nächsten Abschnitt, der von der Reaktion im Gloverturn handelt, ausführlich klargelegt werden. Hier sei nur erwähnt, daß die Lösung von Stickoxyd in konz. Schwefelsäure eine sehr charakteristische Reaktion zeigt, die weder der Schwefelsäure, noch der Nitrosulfosäure zukommt: 10 ccm der Säure mit einigen Tropfen kalt gesättigter Kupfersulfatlösung geschüttelt, färben sich violett.

Bemerkt sei, daß die für diese Versuche gebrauchte Schwefelsäure einen Gehalt von 95% H_2SO_4 hatte. Eine 93%ige Säure zeigte ein wesentlich geringeres Absorptionsvermögen für Stickoxyd.

Wir sehen also, daß es nichts befremdendes hat, wenn die Analyse einer Schwefelsäure, welche nitrose Gase absorbiert hat, ein Atomverhältnis N/O unter 1 aufweist; nur ist ein Wert unter 1 immer ein Zeichen dafür, daß Stickoxyd im nitrosen Gas enthalten ist.

Betrachten wir nun an Hand dieser Erfahrung unsere Oxydationstabelle aufs neue, und zwar vorläufig nur die Versuche mit Schwefelsäure als Absorptionsmittel, so sehen wir zunächst, daß die Versuche 1, 3 und 4, bei denen die Reaktionsdauer zwischen Stickoxyd und Sauerstoff $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{10}$ Sekunden betrug, noch unoxydiertes Stickoxyd nachweisen. Erst Versuch 6, Reaktionszeit $\frac{1}{5}$ Sekunde, weist nach, daß alles Stickoxyd in salpetrige Säure übergegangen ist; N/O ist gleich 0,97 oder so gut wie 1. Wollte man nun annehmen, dieses Verhältnis N/O=1 sei, wie Lunge behauptet, dadurch erzielt worden, daß nach der Gleichung:



nur die Hälfte des Stickoxyds oxydiert sei, aber zu Stickstoffdioxid, so müßte man erwarten, daß nach Verlauf von einer weiteren Fünftelsekunde die Stickstoffdioxidbildung so gut wie vollständig wäre. Dieser Versuch ist aber gar nicht ausgeführt worden; denn ein anderer, Versuch 8, hatte bewiesen, daß selbst nach Ablauf der vierfachen Zeit, nach 0,8 Sekunden, erst 20% dieser vermeintlichen Hälfte in Stickstoffdioxid übergegangen ist (N/O=1,19) und nach nochmal 0,8 Sekunden wieder 20% (Versuch 10: N/O=1,40). Man kann sich nicht dem Eindruck entziehen, daß mit Ablauf der ersten Fünftelsekunde (Versuch 6) ein Körper entstanden ist, der sich nur langsam weiter oxydiert: N_2O_3 .

Die Zahlen der Versuche 12, 14, 16, 18, 20 verdienen kein Vertrauen, weil, wie wir ja wissen, NO_2 -reiche Gase von Schwefel-

säure unter Sauerstoffabgabe gelöst werden. Das Verhältnis N/O erscheint hier also zu klein. In der Tat sehen wir, daß N/O schon bei Versuch 16 auf 1,88 kommt und nicht mehr steigen will, während doch der letzte Versuch mit Natronlauge (Versuch 19) zeigt, daß N/O=2 wohl erreicht wird, wenn auch erst nach 25,6 Sekunden.

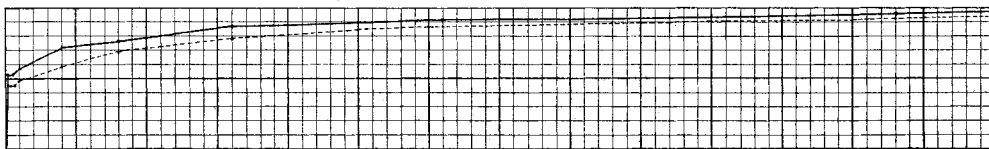
Gehen wir jetzt die Versuche der Spalte 7, die Natronlauge als Absorptionsmittel benutzen, durch, so finden wir, daß bei Versuch 2 und 5 der Faktor N/O auf 1,07 kommt, trotzdem dieselben Versuche mit Schwefelsäureabsorption (1 und 4) den Nachweis geliefert hatten, daß in diesen nitrosen Gasen noch Stickoxyd enthalten war. Und Versuch 7, das Analogon zu Versuch 6, der gerade vollständige Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure bewiesen hatte, zeigt im Gegensatz dazu schon N/O=1,15. Was soll man aus diesem Mangel an Übereinstimmung schließen? Nachdem, wie schon gesagt, die Bestimmungen in Schwefelsäure gerade für N_2O_3 -reiche Gase volles Vertrauen verdienen, bleibt nichts übrig als die Annahme, daß Natronlauge die Neigung besitzt, die N_2O_3 -Moleküle in NO_2 und NO zu spalten, von denen letzteres teilweise unabsorbiert fortgeht. Geradeso wie Schwefelsäure falsche Zahlen gibt für Nitrosen, die vorwiegend aus NO_2 bestehen, nämlich N/O zu niedrig, so gibt Natronlauge um 15 bis 20% falsche Werte für Nitrosen, die vorwiegend aus N_2O_3 bestehen, nämlich N/O zu hoch. Das richtige Absorptionsmittel für N_2O_3 ist also Schwefelsäure und für NO_2 Natronlauge.

Gleichgültig jedoch, ob man sich diesen Ansichten, denen gewiß noch etwas Hypothese anhaftet, anschließen will oder nicht, so wird man doch zugeben müssen, daß das Ziel der Untersuchung, der Nachweis, daß aus Stickoxyd durch Sauerstoffüberschuß schnell N_2O_3 entsteht, welches sich langsam weiter zu NO_2 oxydiert, erreicht ist. Viel klarer noch, als aus der Betrachtung der Oxydationstabelle geht dies aus einer graphischen Darstellung ihrer Ergebnisse hervor; erst hier kommt zu vollem Verständnis, wie gewaltig die Zeitunterschiede sind zwischen der Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure, die in $\frac{1}{5}$ Sekunde vollständig ist, und der salpetrigen Säure zu Stickstoffdioxid, die nach 25 Sekunden gerade vollendet scheint. In der hier folgenden Zeichnung (s. folg. Seite) bedeutet 1 cm in der horizontalen eine Sekunde, in der Vertikalen ist bei der Mittellinie mit 1 cm Höhe das Verhältnis N/O=1 erreicht. Die obere Grenzlinie bedeutet N/O=2, also

Stickstoffdioxid. Die gestrichelte Kurve gibt die Analysenresultate in Schwefelsäure, die ausgezogene die in Natronlauge. Aus Rücksicht auf die Deutlichkeit der Zeichnung und auf das Format dieser Zeitschrift mußte auf Verlängerung der Kurven bis zum Zeitpunkt 25,6 verzichtet werden; es ist daher auch die Stelle, wo die Schwefelsäurelinie von der Natronlinie geschnitten wird, nicht mehr zu sehen; ebensowenig das Erreichen der oberen Grenze $N/O=2$ durch die Natronkurve. Aber das alles ist auch unwesentlich; der Schwerpunkt des Ganzen liegt ja im Anfang der Kurven, und da sieht man, daß die Oxydation sprunghaft emporsteigt, bis N_2O_3 erreicht ist, und daß dann mit einem kräftigen Knick eine andere mit sehr schwacher Neigung verlaufende Linie einsetzt, welche die Weiteroxydation zu NO_2 kennzeichnet. Und man sieht ferner, daß das Wesen der Oxydation in derselben Weise zum Ausdruck kommt, ob man das nitrose Gas in Schwefelsäure, oder ob man in Natronlauge löst. Sind auch die Ergebnisse in Natronlauge, solange noch viel N_2O_3 vorhanden ist, um 20% zu

wie man sich erinnert, vollständige Absorption. Aus mir vorläufig unerklärlichen Gründen steigt der Verlust dann wieder an, bis er am Schluß, wo NO_2 erreicht ist, auf 10% kommt. Aber im allgemeinen muß man sagen, daß NO_2 sich in Natronlauge besser absorbiert als N_2O_3 , und es mag dies wohl mit der vorhin schon gekennzeichneten Neigung der Natronlauge, N_2O_3 in NO und NO_2 zu spalten, zusammenhängen.

Ein ganz anderes Bild zeigt uns Spalte 4 bei den Absorptionen in Schwefelsäure. Zunächst einmal betragen die Verluste stets zwischen 20 und 30%. Die beste Absorption zeigt Versuch 6, wo gerade die Bildung von N_2O_3 vollendet ist. Je mehr die Bildung von NO_2 fortschreitet, desto größer werden die Verluste. Und wenn wir uns erinnern, daß oben nachgewiesen wurde, daß Schwefelsäure aus reinem NO_2 Sauerstoff abspaltet, so werden wir gewiß den Schluß berechtigt finden: das b e s t e Lösungsmittel für N_2O_3 ist konz. Schwefelsäure, das b e s t e für NO_2 ist Natronlauge. Ersteres löst sich glatt zu Nitrosulfosäure, letzteres zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat.



hoch, so ist doch diese Untersuchungsmethode um so viel bequemer, als die mit Schwefelsäure, daß alle weiteren Untersuchungen nur noch mit Natronlauge angestellt wurden.

Bevor wir jedoch darauf eingehen, sind noch einige Schlüsse aus unserer Oxydationstabelle zu ziehen. Vor allen Dingen sieht man, daß recht erhebliche Mengen der nitrosen Gase sich der Absorption entziehen. Da bei allen Versuchen der Gasstrom genau dieselbe Geschwindigkeit hatte — in 154 Sekunden hatte das Volumen von 770 ccm das Absorptionsgefäß passiert — und da stets der gleiche 50 ccm-Zylinder vorgelegt wurde, nur bei der einen Serie mit konz. Schwefelsäure, bei der anderen mit $1/10$ -n. Natronlauge gefüllt, so sind die absorbierten Mengen nitroser Gase, welche sich aus den Zahlen in Spalte 4 und 8 ergeben, direkt untereinander vergleichbar. Betrachten wir zunächst die Spalte 8, so sehen wir die Absorption immer besser werden, je höher der Gehalt des Gases an NO_2 wird. Bei Versuch 13, wo $3/4$ NO_2 und $1/4$ N_2O_3 vorliegen, haben wir sogar nur einen Verlust von 2,2%; denn 50—48,9 ist 2,2%, und 50 bedeutet,

Löst man dagegen N_2O_3 in Natronlauge, so entsteht unverhältnismäßig viel Nitrat, und umgekehrt, löst man NO_2 in Schwefelsäure, so bildet sich zuviel Nitrosulfosäure; in beiden Fällen hat man außerdem Stickstoffverluste.

Daß die Verluste bei Absorption in Schwefelsäure viel größer ausfielen, als in Natronlauge, hat seinen Hauptgrund wohl darin, daß erstere viel dickflüssiger ist, daß also die nitrosegesättigten Grenzschichten, welche sich zwischen den aufsteigenden Gasblasen und der Schwefelsäure bilden, sich nicht so schnell in der Flüssigkeit verteilen können, als dies bei Anwendung der dünnflüssigen $1/10$ -n. Natronlauge der Fall ist. Haben doch auch die eingangs erwähnten Versuche mit reinem flüssigen N_2O_4 gezeigt, daß NO_2 durch einen Sauerstoffstrom in Natronlauge getrieben, sich mit 5% Verlust absorbierte, in Schwefelsäure aber mit 15%. Aber es ist nicht zu bezweifeln, daß auch chemische Verluste, wenn auch vorläufig rätselhafter Natur, hier eine Rolle spielen. Versuch 20 gibt ein Bild davon. Bei diesem Versuch wurde hinter den Zylinder mit Schwefelsäure noch ein solcher mit Natron-

lauge geschaltet. Von den rund 25% Verlust, den Spalte 4 ausweist, wurden wirklich laut Spalte 8 in Natronlauge 4% eingebracht. Wo aber sind die anderen 21% geblieben?

Ich weiß es noch nicht; aber ich habe, wie später noch ausgeführt werden soll, Grund zu der Annahme, daß sich aus NO_2 und O äußerst labile Additionsprodukte bilden, welche mit Natronlauge freilich glatt wieder in Sauerstoff und Stickstoffdioxid zerfallen, mit Schwefelsäure aber teilweise in Stickstoff und Ozon. Spuren von Ozon treten nämlich bei allen diesen Reaktionen auf.

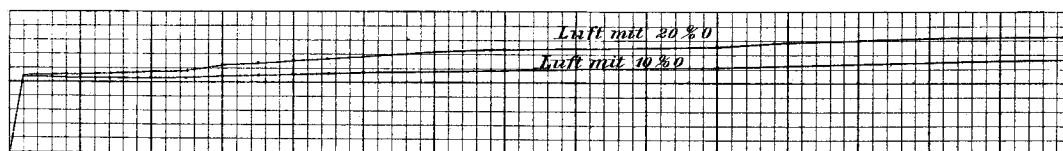
Kehren wir zu unseren Stickoxydoxydationen zurück. Wir haben gesehen, daß Stickoxyd, mit einem Überschuß von Sauerstoff gemischt, eine bestimmte, meßbare, wenn auch sehr kleine Zeit gebraucht, um in N_2O_3 überzugehen, und daß eine etwa hundertmal so große Zeit nötig ist, um dieses N_2O_3 vollständig in NO_2 überzuführen. Bei den angewandten Verhältnissen 1 Vol. NO und 5—6 Vol. NO ist die erste Zeit 0,2 Sekunden, die zweite 25 Sekunden.

Es ist selbstverständlich, daß Luft an Stelle von Sauerstoff dieselben Resultate zeitigt, aber in viel längerer Zeit. Denn ich habe natürlich nie behauptet, wie Lunge¹²⁾ immer meint, Luft wirke anders wie Sauerstoff auf Stickoxyd, sondern ich habe sogar stets ausdrücklich betont¹³⁾, daß die-

selben Endprodukte in beiden Fällen erhalten werden, nur mit Luft viel langsamer. Nachdem aber die Versuchsergebnisse zur Erklärung des Bleikammerprozesses dienen sollten, und in den Kammern ein mit mindestens 90% Stickstoff verdünnter Sauerstoff in Wirkung tritt, war es angezeigt, mit Hilfe des beschriebenen Apparates, der ja ein sehr bequemes Arbeiten erlaubt, auch die Oxydationsgeschwindigkeiten des Stickoxyds mit gewöhnlicher Luft von 20% Sauerstoffgehalt und mit einem Stickstoff-Luftgemisch von 10% Gehalt zu untersuchen. Die Versuche wurden der Einfachheit wegen nur mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge als Absorptionsmittel ausgeführt und sind in folgender Tabelle verzeichnet; aus der überaus großen Gleichmäßigkeit der Resultate und aus dem Umstande, daß die Zahlen für N/O mit 1,05 beginnen, darf man wohl schließen, daß der Fehler, den die Natronlauge-methode hereinbringt, hier auf diese 5%, welche 1,05 über der Theorie, N/O=1, liegt, beschränkt bleibt. Stickstoffbeimischung scheint die Spaltung in NO und NO_2 , welche N_2O_3 beim Lösen in Natronlauge erleidet, etwas hinten zu halten.

Oxydation von Stickoxyd mit Luft und Stickstoff-Luftgemisch: $\frac{5}{1000}$ Mol. NO = ca. 120 ccm NO und 650 ccm Luft bzw. Luft-Stickstoffgemisch in 154 Sekunden ausströmend:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Raum in ccm	Zeit in Sekunden	Versuch mit Luft	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH	$\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4	* N/O	Versuch mit Luftstickstoff	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH	$\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4	N/O
1	0,2	1	28,5	54,7	1,05	21	20,5	39	1,05
2	0,4	2	30	57,7	1,05	22	21,5	41,5	1,04
3	0,6	3	31,5	59,2	1,06	23	22,7	44,2	1,02
4	0,8	4	32,2	59,7	1,08	24	24,7	46,7	1,05
5	1,0	5	33,7	61,2	1,09	25	25,2	48,5	1,04
6	1,2	6	34,2	61,2	1,11	26	26	49,5	1,05
7	1,4	7	35	62,7	1,12	27	27,2	51,2	1,06
8	1,6	8	36,25	63,5	1,14	28	27,7	53	1,05
9	1,8	9	37	64,2	1,15	29	28,7	54,3	1,06
10	2,0	10	37,5	63,2	1,18	30	29,2	55	1,06
12,5	2,5	11	38,5	64,2	1,19	31	30,2	56,5	1,07
15	3	12	39	61,7	1,24	32	32,5	58,2	1,11
17,5	3,5	13	39	60,2	1,29	33	33,2	59,5	1,12
20	4	14	40	60,5	1,32	34	33,2	59	1,13
22,5	4,5	15	39,7	59	1,35	35	34,2	60,2	1,14
25	5	16	40	57,7	1,39	36	34,7	60,5	1,15
50	10	17	39	50,2	1,55	37	37	59,7	1,23
75	15	18	39,7	48	1,65	38	37,5	56,2	1,33
100	20	19	39,7	46,7	1,70	39	36,7	53	1,38
	80	20	40,7	42,5	1,92				



¹²⁾ Chem.-Ztg. 1904, 1243.

¹³⁾ Diese Z. 1904, 1783.

Sehen wir uns zunächst die Zahlen an, welche mit gewöhnlicher Luft von 20%

Sauerstoffgehalt erzielt wurden. Wir bemerken, daß die drei ersten Versuche, mit 0,2, 0,4 und 0,6 Sekunden Reaktionsdauer offenbar noch unverändertes Stickoxyd nachweisen; denn das Verhältnis $N/O = 1,05$ (das ja in Wirklichkeit gleich 1 ist infolge des Analysenfehlers, den die Natronlauge hineinbringt) steigt während dieser Versuche nicht. Erst bei Versuch 4 und 5 ist ein deutliches Ansteigen zu bemerken als Zeichen dafür, daß jetzt alles Stickoxyd in salpetrige Säure übergeführt ist, und diese beginnt, sich weiter zu oxydieren. Wir können also mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß 1 Vol. Stickoxyd mit 5 Vol. Luft gemischt, etwa 1 Sekunde gebraucht, um vollständig in N_2O_3 umgewandelt zu sein. Und dann geht die Oxydation in ganz regelmäßig langsamer werdendem Tempo weiter, nach $4\frac{1}{2}$ Sekunden ist etwa die Hälfte in NO_2 übergeführt; denn ein molekulares Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 zeigt $N/O = 1,33$; nach 15 Sekunden sind $\frac{4}{5}$ des N_2O_3 oxydiert, da $1N_2O_3 + 4N_2O_4$ das Verhältnis $N/O = 1,66$ aufweisen. Um noch einen Versuch über den ferneren Verlauf zu haben, und da der Reaktionsraum, der bei Versuch 19 schon 100 ccm betrug, nicht mehr vergrößert werden konnte, ohne Fehlerquellen in die Untersuchung zu bringen, wurde der Schwefelsäurezufluß des Apparates dermaßen verlangsamt, daß sich eine Reaktionszeit von 80 Sekunden erzielen ließ. Aber auch da, im Versuch 20, ist N/O erst auf 1,92 gestiegen; es läßt sich annehmen, daß eine vollständige Umwandlung in NO_2 wenigstens 100 Sekunden erfordert hätte. Wieder sieht man hier aus Spalte 4, daß die absorbierte Menge in dem Maß wächst, wie der Gehalt an NO_2 steigt, eine neue Bestätigung des Satzes, daß Natronlauge NO_2 glatter absorbiert wie N_2O_3 ; die Absorptionsverluste, welche zu Anfang 40% betragen, gehen allmählich auf 20% herunter.

Gehen wir zu den Versuchen 21—39 über, bei denen Luft mit 10% Sauerstoff in Anwendung kam, also ungefähr die Verhältnisse der Bleikammer wiederholt wurden, so bemerken wir zunächst, daß die Zeit, von der ab das Verhältnis N/O zu steigen beginnt, was wir für ein Zeichen der vollständigen Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure halten müssen, nicht kleiner als 3 Sekunden ist; erst bei Versuch 32 wird die Weiteroxydation der salpetrigen Säure deutlich. Aber nach 20 Sekunden, wo die Reihe mit Versuch 39 abgebrochen wurde, ist erst die Hälfte in NO_2 übergegangen, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch nach 300 Sekunden gleich 5 Minuten noch keine vollständige NO_2 -Bildung vorliegt.

Man sieht, in der Bleikammer kommen schon recht erhebliche Zeiten in Betracht; und nachdem doch einmal feststeht, daß schweflige Säure auf salpetrige Säure schnell einwirkt, wird es schwer anzunehmen, daß sie warten wird, bis diese sich weiter zu NO_2 oxydiert hat. Es ist vielmehr anzunehmen, daß nur am Ende der Bleikammer, wo kaum mehr schweflige Säure in den Gasen vorhanden ist, NO_2 entstehen kann, wie es von Lunge früher auch behauptet, in den letzten Jahren aber bestritten wird. Vor allen Dingen aber ist zu betonen, daß das Verhalten des Stickoxyds gegen Luft nicht im mindesten meiner Theorie des Bleikammerprozesses entgegen steht. Diese Theorie arbeitet mit salpetriger Säure, und salpetrige Säure ist tatsächlich in den Kammergasen in großer Menge enthalten.

Auch die oben angeschnittene Frage, ob es nicht möglich sei, das mittels elektrischer Entladungen aus Luft gewonnene Stickoxyd quantitativ in Nitrit überzuführen, läßt sich jetzt beantworten. Es muß in der Tat möglich sein, nur hat man die Apparate so zu bauen, daß etwa eine Sekunde nach der Bildung des Stickoxyds die Absorption der daraus durch Oxydation entstehenden salpetrigen Säure erfolgt. Und es ist vielleicht zu empfehlen, nicht mit Natronlauge als Absorptionsmittel zu arbeiten, weil diese selbst bei Gasen, die noch Stickoxyd enthalten, stets schon etwas Salpeter liefert, sondern etwa mit kohlensaurem Natron. Sollte die Entwicklung hier nicht einen ähnlichen Gang gehen, wie wir ihn in den letzten 20 Jahren bei der Elektrolyse der Chloralkalien erlebt haben? Zuerst wurden hier die Methoden ausgearbeitet, indem man das teurere, wenn auch nicht in allzu großen Massen verkäufliche Ätzkali elektrolytisch herstellte; und als man die Verfahren in der Gewalt hatte, fand sich, daß man auch das billigere Alkali, das Ätznatron, den Massenartikel, auf diese Weise konkurrenzfähig herstellen kann. Mögen sich die Forscher, welche die Verbrennung des Stickstoffs der Luft zu Stickoxyd bearbeiten, vor Augen halten, daß Nitrit zwei bis dreimal soviel wert ist als Nitrat. Ist erst einmal der Weltkonsum an Nitrit, dessen Wert ich auf jährlich 2 Millionen Mark schätze, mit einem Fabrikat gedeckt, das aus Luft hergestellt ist, so wird der Salpeter aus Luft schon von selbst nachkommen.

Freilich ist bei diesen Sätzen eine Voraussetzung gemacht, auf die ich noch näher eingehen muß, daß nämlich die Oxydation des Stickoxyds auch bei anderen Feuchtig-

keitsgraden der Luft so erfolgt, wie bei meinen Versuchen, wo Stickoxyd und Luft absichtlich mit 50grädiger Schwefelsäure getrocknet waren, weil ich die Versuchsergebnisse auf die Verhältnisse in den Bleikammern, wo die Atmosphäre ebenfalls infolge eines ständig niederfallenden Regens von 50grädiger Schwefelsäure auf einem bestimmten, sehr niedrigen Feuchtigkeitsgehalt bleibt, übertragen wollte. Ich halte diese Voraussetzung für selbstverständlich; aber ich muß diese Frage doch beleuchten, weil Lunge hier anderer Meinung ist. Lunge glaubt neuerdings, in Gemeinschaft mit Berl¹⁴⁾ nochmals bewiesen zu haben, daß Stickoxyd mit Luft wie auch mit Sauerstoff im Gegensatz zu meinen Angaben bei Gegenwart gewisser Wassermengen glatt in Salpetersäure übergehe. Leider aber haben seine Versuche mit den meinigen¹⁵⁾ gar nichts zu tun; denn sie nehmen keine Rücksicht auf ein Wörtchen, das für meine Anordnung ganz wesentlich ist, auf das Wort „sofort“. Ich habe 40 cm Stickoxyd in einem Literkolben über Wasser mit steigenden Luftmengen zusammengebracht, sofort zugestopft und mit dem Wasser geschüttelt; denn mir lag daran, zu erfahren, was bald aus dem Stickoxyd unter diesen Umständen entsteht. Lunge und Berl lassen das Gasmisch stundenlang über Wasser stehen, finden dann, daß es so gut wie vollständig in Salpetersäure übergeht, was längst bekannt ist, und Lunge behauptet darauf, meine Angabe, aus Stickoxyd, Luft und Wasser entstehe halb Salpetersäure und halb salpetrige Säure, habe sich als vollkommen hinfällig erwiesen. Ja Lunge geht sogar so weit, daß er meint, das „Rätsel“, wie ich zu anderen Ergebnissen gekommen sei, als er, gelöst zu haben. In Wirklichkeit ist an der ganzen Sache nur eins rätselhaft, nämlich daß jemand, der meine Versuche nicht nachmacht, sondern andere anstellt, erstaunt ist, wenn er andere Resultate bekommt. Lunge und Berl haben Stickoxyd vollständig in Salpetersäure übergeführt, nicht weil solche direkt aus Stickoxyd bei Gegenwart von Wasser entsteht, sondern weil ein zuerst entstehendes Gemisch von Stickstoffdioxid und Luft, wenn man es ruhig über Wasser, gleichgültig ob viel oder wenig, stehen läßt, in gar nichts anderes übergehen kann. Denn an der Grenzschicht, wo Wasser und NO₂ zusammenkommt, nimmt ersteres das Gas unter Bildung von wässriger Salpetersäure und salpetriger Säure auf.

Diese Lösungen konzentrieren sich mehr und mehr, bis der Punkt erreicht ist, wo die Salpetrigsäurelösung nicht mehr bestehen kann, sondern sich, wie allbekannt, in Salpetersäure und Stickoxyd spaltet. Letzteres tritt in die Gasschicht über dem Wasser aus, welche ja lufthaltig ist, oxydiert sich wieder, schließlich bis zu NO₂, und das Spiel beginnt von neuem. Das Ende vom Liede ist natürlich Salpetersäure.

Aber was geht mich das Ende an! Ich wollte wissen, was sofort entsteht. Deshalb brachte ich Stickoxyd zuerst mit unzureichenden Luftmengen zusammen und schüttelte das Gemisch sofort mit viel Wasser durch. Nicht weil ich glaubte, das Stickoxyd würde sich bei Gegenwart von viel Wasser anders oxydieren, als ohne dies, sondern weil ich das Oxydationsprodukt schnell durch Lösen in Wasser vor der weiteren Einwirkung des Luftsauerstoffs schützen wollte. Daher sofort schützen. Und ich bekam auch wirklich, was ich erwartet hatte: ausschließliche salpetrige Säure. Damit ist natürlich nichts bewiesen für die Vorgänge in den Bleikammern; aber es ist plausibel gemacht, daß bei meiner Bleikammer im Wasserglase, wo Luftmangel herrschen muß, ebenfalls aus Stickoxyd salpetrige Säure entsteht; und mehr wollte ich gar nicht. Als dann aber vom Luftmangel zum Luftüberschuß übergegangen wurde, da stellte sich in der Tat etwas Unerwartetes heraus; in der wässrigen Flüssigkeit fand sich 1 Mol. HNO₃ auf 1 Mol. HNO₂, ein Zeichen, daß das Wasser aus dem Gasmisch, welches ja nach allem, was wir jetzt wissen, N₂O₃ neben NO₂ enthielt, nur das letztere herausabsorbiert hat. Ich halte diese Erscheinung auch heute noch für sehr merkwürdig; aber ich meine, sie steht ganz im Einklang mit dem, was wir oben von der Natronlauge gesehen haben. Auch diese absorbiert NO₂ leichter als N₂O₃. Warum soll sich nicht das Wasser ebenso verhalten? Es nimmt aus dem Gemisch roter Gase das am leichtesten zu absorbierende NO₂ heraus, in dem Maß, wie es entsteht; in kurzer Zeit werden neue Mengen NO₂ nachgeliefert, und nach ungefähr 1 bis 2 Minuten ist der ganze Prozeß zu Ende. Untersucht man dann das Wasser, so findet man natürlich 1 Mol. HNO₃ auf 1 Mol. HNO₂.

Und ganz ähnlich erklärt sich der alte Versuch von Lunge¹⁶⁾, daß Stickoxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure nur Nitrosulfosäure, also die Lösung von N₂O₃ in Schwefelsäure gibt.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 1904, 1243.

¹⁵⁾ Diese Z. 1904, 1784.

¹⁶⁾ Berl. Berichte 18, 1388, 1885.

Natürlich; denn Schwefelsäure ist ja das gegebene Lösungsmittel für N_2O_3 , welche durch Überführung in Nitrosulfosäure der weiteren Oxydation entzogen wird. Aber ich soll nichts davon gesagt haben, daß nach L u n g e s Versuchen „das unmittelbar über der Schwefelsäure stehende Gasgemisch aus NO_2 bestand“. Ja weshalb hätte ich denn davon etwas sagen sollen? Das ist doch ganz selbstverständlich. Wenn ein Gemisch von Stickoxyd mit Sauerstoff über Schwefelsäure ruhig steht, so ist es eben nicht in Berührung mit Schwefelsäure, namentlich da sich an der Grenzschicht schnell eine gesättigte Nitrosulfosäurelösung bilden muß. Und da oxydiert sich das Stickoxyd eben weiter, bis zum Dioxyd.

So stellt sich also heraus, daß die Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff oder Luft immer in derselben Weise verläuft, gleichgültig, ob das Gasgemisch sehr trocken (konz. Schwefelsäure) oder mäßig trocken (50° ige Schwefelsäure) oder wasserdampf-gesättigt ist. Es entsteht zuerst N_2O_3 ; ist konz. Schwefelsäure anwesend, so löst es sich darin zu Nitrosulfosäure auf. Sodann bildet sich NO_2 ; schüttelt man das Gasgemisch mit Wasser, so löst sich dies NO_2 zu HNO_3 und HNO_2 . Steht aber dies NO_2 ruhig über Wasser, so entwickelt die salpetrige Säure in der Grenzschicht Salpetersäure und Stickoxyd, das sich wieder oxydiert, so daß zum Schluß nur noch Salpetersäure gefunden wird.

Damit dürfte die Frage nach den Oxydationsprodukten des Stickoxyds beantwortet sein, soweit man eine solche Antwort für technische Zwecke, für die Erklärung des Bleikammerprozesses, für die Salpetersäureregeneration, für die Darstellung von Salpetersäure aus Luft usw. nötig hat. Wissenschaftlich erschöpft ist die Frage aber damit noch lange nicht. Nachdem ich mich solange und eingehend mit den verschiedenen Stickoxyden beschäftigt habe, bin ich natürlich auch zu Ansichten über ihre Konstitution und Bildungsweise gekommen. Ich will dieselbe im folgenden kurz darlegen, betone aber ausdrücklich, daß es sich hier um A n s i c h t e n handelt, die man billigen oder abweisen kann. Die Stellungnahme zu diesen Hypothesen hat aber keinen Einfluß auf die festgestellte Tatsache, daß NO sich schnell zu N_2O_3 und dann langsam weiter zu NO_2 oxydiert.

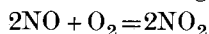
Im Mittelpunkt des ganzen Spinnengewebes von Rätseln, welche die eingehende Untersuchung der Stickoxyde aufgeworfen

hat, steht die alte Frage: Ist N_2O_3 im Gaszustande beständig? Früher allseitig bejaht, ist diese Frage dann mit eben so großer Entschiedenheit verneint worden. Die oben dargelegten Versuche über die Reaktionszeit zwischen Stickoxyd und Sauerstoff, welche beweisen, daß auf dem Wege von NO nach NO_2 eine deutlich erkennbare Haltestelle N_2O_3 liegt, müssen uns wieder stutzig machen. Wir bekommen wieder Neigung, an die Existenz von N_2O_3 im Gaszustande zu glauben. Denn wie soll man den Knick in der Oxydationskurve des Stickoxyds anders erklären, als daß N_2O_3 wenigstens eine gewisse Zeit beständig ist!

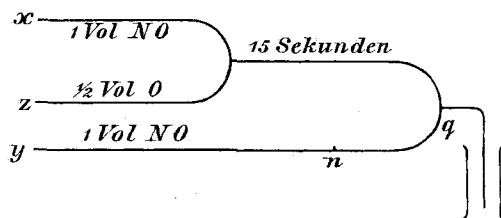
Es kommt aber noch ein Umstand hinzu, welcher darauf deutet, daß es nicht nur eine gewisse Zeit, sondern dauernd beständig ist, ja daß es sogar aus NO_2 -Gas beim bloßen Mischen mit Stickoxyd entsteht. Nämlich der Umstand, daß eine Mischung dieser beiden Gase sich chemisch genau wie N_2O_3 verhält. Lunge hat diese Behauptung schon vor Jahren aufgestellt. Ich muß gestehen, daß ich immer leise Zweifel an ihrer Richtigkeit gehegt habe; doch sind dieselben durch neue Versuche, welche ich angestellt habe, behoben worden. Nichts auffallendes ist freilich an der Tatsache, daß NO und NO_2 zusammen sich in konz. Schwefelsäure so lösen, als sei N_2O_3 vorhanden, nämlich zu Nitrosulfosäure. Denn Stickoxyd reduziert ein Gemisch von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure mit Leichtigkeit zu Nitrosulfosäure. Wenn man also auch annehmen will, NO_2 vereinige sich nicht mit NO , sondern die beiden gingen nebeneinander hindurch, so wird sich NO_2 zu Salpetersäure und Nitrosulfosäure lösen, und das NO wird die Salpetersäure in der stark schwefelsauren Lösung sofort zu Nitrosulfosäure reduzieren. Das Ergebnis ist also ausschließlich Nitrosulfosäure, gerade als hätte das Gasgemisch eine Verbindung N_2O_3 dargestellt.

Aber im höchsten Grade auffallend ist, daß dasselbe Gasgemisch auch beim Einleiten in schwache Natronlauge fast ausschließlich Nitrit liefert und sich somit wie N_2O_3 verhält, das ja auch — das lehren uns die Oxydationsversuche mit Stickoxyd — sich nie glatt zu Nitrit löst, sondern stets ein wenig Nitrat gibt. Hier läßt obige Erklärung im Stich. Will man hier annehmen, von dem Gemisch des NO_2 mit NO löse sich ersteres in der Natronlauge zu 1 Mol. NaNO_3 und 1 Mol. NaNO_2 auf, so müßte man erwarten, daß das Stickoxyd unverändert durch die Flüssigkeit ginge, denn weder auf Nitrit, noch auf Nitrat wirkt Stickoxyd ein. Man müßte also in der Lösung nachher

Nitrit und Nitrat in gleichem, molekularem Verhältnis finden; in Wirklichkeit aber entsteht etwa 90% Nitrit und 10% Nitrat. Um diese Tatsache ganz zweifellos festzustellen, wurde der oben beschriebene Oxydationsapparat für Stickoxyd so umgeändert, daß er drei innere Glasröhren bekam x, y und z. x und y hatten 120, z nur 60 ccm Inhalt auf die gleiche Länge. x und y wurden mit Stickoxyd gefüllt, z mit Sauerstoff. Zuerst wurden Vorversuche angestellt, bei denen nur der Inhalt von x und z, welcher der Gleichung:



entsprechend Stickstoffdioxyd liefern müßte, zusammengebracht und eine bestimmte Zeit nachher in Natronlauge absorbiert wurde. Es stellte sich heraus, wie zu erwarten war, daß zuerst wieder N_2O_3 entstand, aber nach Einschaltung einer Rohrlänge, welche 15 Sekunden entsprach, hinter der Vereinigungsstelle von NO mit O, ergab die Analyse, daß N/O fast gleich 2, also so gut wie vollständige Umwandlung in NO_2 eingetreten war. (Die Reaktion verläuft hier schneller, als bei 1 Vol. NO und 5 Vol. O, weil hier sehr starke Erwärmung stattfindet.) Und nun wurde Gefäß y durch ein zweites T-Stück an das Ende des Rohres, in welchem der Inhalt von x und z ausreagiert hatte, angeschlossen, und aus allen drei Gefäßen ließ man das Gas in gleichmäßigem Strom durch Schwefelsäure austreiben. Es traten also 120 ccm NO mit 60 ccm O zusammen, bekamen 15 Sekunden Zeit, um sich zu NO_2 zu verbinden, und wurden dann erneut mit 120 ccm NO gemischt. Deutlicher als aus der Beschreibung geht die Anordnung vielleicht aus folgender Skizze hervor:



Bei q trat genau 1 Mol. NO_2 mit 1 Mol. NO zusammen, und man konnte durch Absorption, diesmal in 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, studieren, wie sich ein solches Gemisch sogleich nach dem Zusammentreten, wie auch, durch Einschalten gewisser Rohrstrecken hinter q, nach gewissen Zeiten verhält.

Die Ergebnisse sind sehr merkwürdig. Dasselbe Gas, welches ohne Mitwirkung von y sich in Natronlauge mit N/O=1,91 auflöste, also beinahe reines NO_2 war, zeigte,

sobald y zugeschaltet, also zu 1 Mol. NO_2 1 Mol. NO gefügt wurde, schon 1 Sekunde nach dem Zusammenbringen N/O=1,23, nach 5 Sekunden N/O=1,26 und nach 10 Sekunden 1,28; das heißt es verhielt sich so, als sei ein Gemisch von $4\text{N}_2\text{O}_3$ mit 1NO_2 entstanden. Und zwar scheint die Vereinigung, wenn eine solche stattfindet, außerordentlich rasch zu gehen; denn 10 Sekunden weisen gegenüber 1 Sekunde keinen Fortschritt, sondern eher einen kleinen Rückschritt auf, der jedoch auf Versuchsfehlern beruhen mag.

Will man annehmen, daß NO_2 und NO bei diesem Versuch keine Verbindung zu N_2O_3 eingehen, so bleibt zur Erklärung dieser Resultate nichts übrig als die Vermutung, daß sich NO_2 in der Natronlauge primär zu etwas anderem löst, als zu Nitrat und Nitrit, und daß dieses andere einmal die Eigenschaft hat, sich schnell zu Nitrat und Nitrit zu verändern, aber auch, solange es noch nicht verändert ist, durch NO reduziert zu werden. In diesem Falle wäre aber zu erwarten, daß man sich wieder dem Faktor N/O=2 nähern würde, wenn man den Abstand der NO_2 und der NO Moleküls voneinander vergrößern könnte. Denn die Folge einer solchen Vergrößerung des Molekülabstandes wäre, daß NO auf dieses andere später zur Einwirkung käme, als bei Verwendung eines Gasgemisches, das nur aus NO_2 und NO Molekülen unter Atmosphärendruck besteht. Es wurde daher in einigen fernerer Versuchen dem Stickoxydstrom durch ein drittes T-Stück bei Punkt n der Zeichnung ein sehr starker, wohl den des Stickoxyds um das Zwanzigfache übertreffender Stickstoffstrom zugefügt. Aber als die Mischung aus 1 Vol. NO_2 , 1 Vol. NO und etwa 20 Vol. Stickstoff in Natronlauge geleitet und dadurch analysiert wurde, fand man N/O nicht größer als vorher, sondern sogar noch beträchtlich kleiner, nämlich nach 1 Sekunde 1,15 und nach 2 Sekunden 1,12.

Auch auf eine andere Weise läßt sich zeigen, daß NO_2 sich in Natronlauge primär nicht zu etwas anderem, als einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat löst. In eine Literflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen brachte man 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und ein Kügelchen mit etwa 0,3 g N_2O_4 . Alsdann wurde durch Einleiten von Wasserstoff die Luft der Flasche verdrängt, darauf der Wasserstoff durch Stickoxyd ersetzt und nunmehr durch kräftiges Schütteln das Kügelchen mit N_2O_4 zerbrochen. Löste sich sein Inhalt zu etwas anderem, als Nitrat und Nitrit, zu einer durch Stickoxyd zu Nitrit reduzierbaren

Substanz, so mußte man erwarten, daß eine derartige Reduktion hier, wo das Stickoxyd durch das lebhaft Schütteln in direkte Berührung mit der Natronlauge gebracht war, welche soeben N_2O_4 aufgelöst hatte, eintreten würde. Die Analyse der Natronlauge, welche natürlich erst ausgeführt wurde, nachdem man das Stickoxyd wieder durch einen Wasserstoffstrom entfernt hatte, ergab aber in zwei Versuchen, wieder umgerechnet auf das Molekül $\text{N}_2\text{O}_4 = 0,92 \text{ g}$ 222 und 225,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, 253,4 und 262 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 an Stelle von 200 und 200. Das Verhältnis N/O stellt sich hier auf 1,74 und 1,72; das N_2O_4 hat sich also weitaus überwiegend zu Nitrat und Nitrit gelöst; hätte das vorhandene NO auf ein etwaiges dadurch angreifbares Produkt der Reaktion von N_2O_4 auf Natronlauge eingewirkt, so hätten die Befunde 400 NaOH und 800 KMnO_4 lauten müssen; N/O wäre = 1 geworden. Eine geringe Einwirkung im gedachten Sinne ist allerdings zu konstatieren; von je 10 Mol. NO_2 hat eins mit NO zusammengewirkt. Aber das ist wohl so zu erklären, daß rund 10% vom N_2O_4 , bevor sie zur Lösung in Natronlauge kamen, vergasten, mit Stickoxyd zusammentraten und dann als N_2O_3 zur Absorption gelangten. Jedenfalls ist die Erscheinung hier eine ganz andere, als wie bei den oben genannten Versuchen, wo NO und NO_2 vor Eintritt in die Natronlauge zur Mischung kamen und sich dann in der Lauge so lösten, als sei N_2O_3 vorhanden.

Was ist also der Schluß, den wir aus allen diesen Versuchen ziehen müssen? Stickstoffdioxyd löst sich in Natronlauge zu nichts anderem, als man immer angenommen hat, zu einem molekularen Gemisch von Nitrat und Nitrit. Auf ein solches Gemisch wirkt Stickoxyd nicht ein. Leite ich aber NO_2 und NO zusammen und dann in Natronlauge, so erhalte ich fast ausschließlich Nitrit. Es sieht also so aus, als habe NO_2 Nitrat und Nitrit gebildet, und NO habe ersteres reduziert. Eine derartige Reduktion besteht aber nicht; es bleibt also nur die Annahme übrig, daß NO_2 und NO sich vorher zu N_2O_3 vereinigt haben.

Wir kommen hier also wieder zu dem Ergebnis, daß N_2O_3 im Gaszustande besteht. Zum selben Schluß hat uns auch die Beobachtung der Zeit geführt, welche nötig ist, um Stickoxyd durch starke Sauerstoffüberschüsse zu oxydieren. Nur eins steht ihm noch entgegen: die Beobachtung von Ramsay und Cundall, daß NO_2 und NO beim Mischen miteinander keine

Kontraktion zeigen, wie es nach Avogadro's Hypothese erforderlich ist, wenn man annehmen will, daß beide sich zu N_2O_3 vereinigen. Ramsay und Cundall zogen also den Schluß, daß eine derartige Vereinigung nicht eintritt. Ich habe oben nachgewiesen, daß sie doch eintritt. Also ist Avogadro's Hypothese falsch.

Mit diesem Satz wird freilich einer der Grundpfeiler unseres chemischen Lehrgebäudes abgegraben; und, was das Schlimmste ist, man weiß nicht einmal, was man an seine Stelle setzen soll. Aber ich bitte doch, in Rücksicht zu ziehen, daß nicht ich es bin, der den ersten Spatenstich in diesem Sinne tut. Die Streitfrage, welche hier aufgeworfen wird, stand schon vor einem halben Jahrhundert im Vordergrund des chemischen Interesses; zur selben Zeit, als Avogadro's Lehre sich erst allgemein Anerkennung verschaffte, wurde auch der Widerspruch dagegen wach; und an einer Reihe von Substanzen, wie Salmiak, Phosphorpentachlorid und anderen, wurde gezeigt, daß ihr Dampf, gerade wie hier unser N_2O_3 -Gas, das doppelte Volumen einnimmt von dem, welches er nach Avogadro's Hypothese haben sollte. Freilich konnten die Freunde derselben in allen Fällen nachweisen, daß die genannten Substanzen mit abnorm kleiner Dampfdichte sämtlich in Dissociation begriffen waren. Es wurde festgestellt, daß im Salmiakdampf Ammoniak und Salzsäure vorkommt, daß der Dampf von Phosphorpentachlorid Chlor und Trichlorid enthält; und der Widerspruch hörte daher allmählich auf. Es ist aber doch zu betonen, daß bis heute nicht der Nachweis geführt worden ist, daß Salmiakdampf vollständig in Ammoniak und Salzsäure, Phosphorpentachlorid ebenso vollständig in Trichlorid und Chlor gespalten ist, wie es nötig wäre, wenn man die abnorme Dampfdichte einwandfrei erklären wollte. Eigentlich ist es also doch ein fauler Friede, der zwischen Freunden und Gegnern geschlossen wurde, wenn er auch bis jetzt gehalten wurde.

Im gasförmigen Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , haben wir nun eine Substanz, von der ich die Möglichkeit, daß sie bei Zimmertemperatur der Dissoziation sehr nahe ist, gern zugeben will. Daß es sich z. B. beim Einleiten in Natronlauge immer so analysiert, als spalte es sich zu einem kleinen Teil in NO und NO_2 , von denen ersteres unabsorbiert entweicht, ist auf keine Weise besser zu erklären, als wenn man annimmt, im N_2O_3 seien NO und NO_2 mit derart schwacher Affinität aneinander gebunden, daß schon

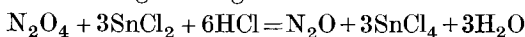
ein sehr geringer Anstoß hinreicht, um sie vollständig voneinander zu trennen. Aber daß N_2O_3 noch nicht in Dissociation begriffen ist, das geht klar daraus hervor, daß Verdünnung mit indifferenten Gasen (Stickstoff, wie oben nachgewiesen) die Dissociation nicht erhöht. Gerade mit Stickstoff oder Luft verdünnt, analysiert sich N_2O_3 , wie wir gesehen haben, in Natronlauge genauer, zeigt also geringere Zersetzung, als ohne diese Verdünnung. Daß etwa N_2O_3 vollständig zu NO und NO_2 gespalten sei, ist ja, wie wir gesehen haben, erst recht ausgeschlossen. Und doch nimmt das Gas ein Volumen ein, als sei dem so. Wir kommen demnach nicht um die Annahme herum, daß es auch unter den Gasen Molekül-assoziationen gibt, vergleichbar etwa den Kristallwasserverbindungen bei festen Körpern, und daß diese Verbindungen zweier Moleküle miteinander, hier also von NO mit NO_2 , sich chemisch verhalten wie ein einziges Molekül, aber physikalisch wie zwei, demnach einen Raum für dieses Molekül in Anspruch nehmen, wie er unter sonst gleichen Umständen für 2 Gasmoleküle ausreicht.

Freilich scheint diese abnorm kleine Dampfdichte nur vorzukommen bei Molekül-assoziationen, deren Teilmoleküle sehr wenig Verwandtschaft zueinander haben, demnach schon durch unbedeutende Einflüsse ganz voneinander zu trennen sind. Daher ist bei Salmiak, Phosphorpentachlorid usw. im Dampfzustande mindestens für einen Teil der Moleküls die Trennung schon nachzuweisen. Bei Stickstofftrioxyd kann man wenigstens den Nachweis führen, daß das Bestreben des NO_2 , sich bei Temperaturen um 0° zu verflüssigen, und des NO , dabei gasförmig zu bleiben, ausreicht, um beide voneinander zu trennen. Denn ich kann die Angaben von Lunge und Porschnew über das Verhalten des flüssigen Stickstofftrioxyds auf Grund eigener sorgfältiger Nachprüfung nur bestätigen. Es wurde durch Zusammenleiten von 100 l Stickoxyd und 25 l Sauerstoff, beide durch meterlange Chlorcalciumröhren getrocknet, aus einem in 2 Fächer geteilten Gasometer, der in seiner Anordnung genau dem eingangs beschriebenen Studienapparat entsprach, also die Sicherheit bot, daß stets genau 4 Vol. NO und 1 Vol. O_2 zusammenkamen, N_2O_3 hergestellt. Das Gas passierte zuerst eine durch Eis gekühlte Glasschlange und wurde dann in einen durch Äther und feste Kohlensäure sehr stark gekühlten Fraktionierkolben geleitet, wo es sich so gut wie vollständig zu einer prachtvoll indigoblau gefärbten Flüssig-

keit kondensierte. Sodann wurde der Kolben herausgenommen, in Wasser von etwa 30° gestellt und ein Thermometer in den Hals gesteckt. Als bald begann die Destillation, und in Übereinstimmung mit Lunge und Porschnew stellte sich heraus, daß N_2O_3 nicht als solches destilliert, sondern bei der Destillation Zersetzung erleidet. Die Temperatur des Dampfes stieg in dem Maß, wie die Destillation fortschritt, und das Thermometer blieb an keinem Punkt längere Zeit stehen. Zuerst entwich fast nur Stickoxyd, das sich allmählich mit mehr und mehr NO_2 belud; dabei ging die Farbe der Flüssigkeit von blau in grün über; und zum Schluß blieb reine farblose Untersalpetersäure, N_2O_4 , mit dem Siedepunkt 25° zurück.

Diese Zersetzung des Stickstofftrioxyds bei der Destillation wird von Lunge als ein Hauptargument dafür angesehen, daß N_2O_3 im Gaszustande nicht existiere. Ich kann diese Ansicht nicht teilen; gibt es doch zahlreiche Substanzen, welche sich nicht ohne Zersetzung bei Atmosphärendruck destillieren lassen und doch in Gasform, selbst bei erhöhter Temperatur, recht beständig sind. Wasserstoffsuperoxyd z. B. und Ozon gehören dahin. Aber die Zersetzung bei der Destillation ist ein Zeichen, daß die Kräfte, welche das Molekül N_2O_3 zusammenhalten, sehr klein sind.

Ich habe sogar Anlaß, zu glauben, daß ähnliche Molekülassoziationen, wie ich eine zwischen NO und NO_2 unter Bildung des Doppelmoleküls N_2O_3 annehme, im Rahmen dieser Untersuchung noch mehr vorkommen. So glaube ich bestimmt, daß NO_2 -Gas eine lockere Verbindung mit Sauerstoff bildet, welche imstande ist, ihren Sauerstoff auf besonders leicht oxydierbare Substanzen zu übertragen, so auf Zinnchlorür. Daß Zinnchlorürlösung salpetrige Säure genau bis zur Stickoxydulstufe reduziert, habe ich¹⁷⁾ im verflossenen Jahr nachgewiesen. Daß sie auf Stickstoffdioxid ebenso wirkt, also nach der Bruttogleichung:



läßt sich leicht zeigen, wenn man eine bestimmte Menge $\frac{1}{1-}$ n. SnCl_2 -Lösung mit einem Kügelchen N_2O_4 in eine Flasche bringt, diese evakuiert, dann durch Schütteln das Kügelchen zerbricht und schließlich das übrig gebliebene Zinnchlorür mit Jod titriert. Wenn ich aber ein Kügelchen mit etwa 0,4 g N_2O_4 in eine trockene Literflasche voll Sauerstoff bringe, die durch einen Gummistopfen mit Glashahn verschlossen ist, durch Saugen mit der Wasserluftpumpe an diesem

¹⁷⁾ Diese Z. 1904, 1398.

Hahn den Druck in der Flasche auf etwa 600 mm Quecksilber vermindere, den Hahn schließe, kräftig bis zur Zertrümmerung des Kügelchens umschüttele, alsdann 100 cem $\frac{1}{1}$ -n. Zinnchlorürlösung einziehe und in ihm durch weiteres Schütteln die roten Dämpfe absorbiere, so weist mir eine Titration des übrig gebliebenen Zinnchlorürs nach, daß viel mehr davon oxydiert wurde, als obiger Gleichung entspricht. Auch wenn man einen nicht sehr großen Fehler in Rücksicht zieht, der dadurch entsteht, daß eine geringe Oxydation von Zinnchlorür auch schon bei einem ähnlich langen Schütteln mit Sauerstoff eintritt, bleibt doch immer nur so viel SnCl_2 übrig, als sei in der Flasche nicht N_2O_4 , sondern eine zwischen N_2O_5 und N_2O_6 stehende Verbindung vorhanden gewesen. Und genau dasselbe Ergebnis findet man, wenn bei den vorhin behandelten Versuchen 1 Vol. Stickoxyd mit 5 Vol. Sauerstoff zu oxydieren, das Produkt, dem man 25 Sekunden Reaktionszeit gegeben hat, das also, seiner Lösung in verdünnter Natronlauge nach, NO_2 ist, statt dessen in Zinnchlorürlösung auffängt. Es wird dabei immer so viel Zinnchlorür oxydiert, als sei nicht N_2O_4 im braunen Gas vorhanden, sondern eine Verbindung, deren Zusammensetzung zwischen N_2O_5 und N_2O_6 steht. Rechnet man aber damit, daß auch hier, ähnlich wie beim Einleiten des Gases in Natronlauge und in Schwefelsäure Absorptionsverluste auftreten werden, die man im Mittel auf 10% veranschlagen darf, so bleibt die Wahrscheinlichkeit übrig, daß das rote Gas, welches aus 1 Vol. NO und 5 Vol. O endgültig entsteht, die Bruttozusammensetzung NO_3 hat und die Konstitution $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ oder auch $2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ besitzt, also eine Molekül-aggregation von $1\text{N}_2\text{O}_4$ oder 2NO_2 mit O_2 vorstellt, welche sich, was ihre Raumerfüllung oder Dampfdichte anlangt, genau so verhält, als lägen 2 oder 3 voneinander unabhängige Moleküle vor, die aber gewissen sehr leicht oxydablen Agenzien, wie Zinnchlorür gegenüber, doch einen gewissen Zusammenhalt dieser Moleküle ausweist. In Natronlauge oder in Schwefelsäure geleitet, zerfällt der Körper $2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ dagegen glatt oder ziemlich glatt in 2NO_2 und O_2 .

Leitet man das Gemisch von 1 Vol. NO mit 5 Vol. O schon $\frac{1}{5}$ Sekunde nach seinem Zusammenbringen, also zu dem Zeitpunkt, wo nach Ausweis der früheren Analysen die Bildung von N_2O_3 gerade vollendet ist, in Zinnchlorür, so findet man wieder mehr davon oxydiert, als man erwarten sollte, nämlich so viel, als sei ein Mittelding zwischen

N_2O_4 und N_2O_5 vorhanden. Mit demselben Recht wie oben werden wir diesen Wert auf N_2O_5 erhöhen dürfen und kommen daher zum Schluß, daß die Verbindung, welche aus Stickoxyd mit Sauerstoffüberschuß in Zeit von $\frac{1}{5}$ Sekunde entsteht, und die sich in Schwefelsäure genau, in Natronlauge annähernd so analysiert, als sei sie N_2O_3 , in Wirklichkeit N_2O_5 ist, natürlich aber nichts zu tun hat mit dem bekannten Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 , sondern eine Molekülverbindung $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ vorstellt. Genau wie schon vor einem Jahre¹⁸⁾ drängen mich auch heute die Versuchsergebnisse ungewollt auf den Weg der Übersalpetersäure und der höheren Stickstoffoxyde $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$; und es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn ich mir, wie damals, so auch jetzt die Frage vorlege: Sollte nicht am Ende der ganze Bleikammerprozeß nichts anderes sein, als eine einfache Oxydation der schwefligen Säure durch locker an N_2O_3 und an N_2O_4 gebundene Sauerstoffmoleküle, welche ähnlich wie hier gezeigt das Zinnchlorür, vielleicht auch auf die schwieriger zu oxydierende schweflige Säure, einen Einfluß ausüben, der den gewöhnlichen Sauerstoffmolekülen versagt ist? Früher hätte man von Aktivierung des Sauerstoffs gesprochen, und hätte die Frage so formuliert: Sind nicht Stickstofftrioxyd und -dioxid imstande, den Sauerstoff dermaßen zu aktivieren, daß er nicht nur Zinnchlorür, sondern auch schweflige Säure oxydiert? Jetzt, wo wir wissen, daß es sich bei diesen Aktivierungen stets um Bildung labiler Superoxyde handelt, welche in allen Fällen, wo man in das Wesen der Reaktion genauer hat eindringen können, durch Anlagerung ganzer Sauerstoffmoleküle O_2 entstehen (auch die Übersalpetersäure entsteht ja auf diese Weise: $\text{HNO}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO}_4$), müssen wir mit solchen Molekülassociationen $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$, deren Raumerfüllung Avogadro's Hypothese nicht entspricht, rechnen.

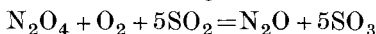
Engler und Weißberg¹⁹⁾ haben sich dieselbe Frage, wenn auch in anderer Form, vorgelegt und sind geneigt, sie zu bejahen. Unbekannt mit den labilen Verbindungen des N_2O_3 und des N_2O_4 mit O_2 nahmen sie als höheres Oxyd, welches imstande ist, Sauerstoff auf schweflige Säure zu übertragen, das bekannte Stickstoffdioxid, NO_2 , bzw. das Tetroxyd, N_2O_4 , an.

An Hand unserer Erfahrungen können

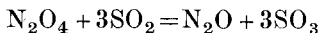
¹⁸⁾ Diese Z. 1904, 1416.

¹⁹⁾ Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation. Braunschweig 1904. S. 157.

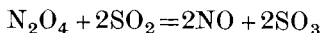
wir jetzt die Frage durch den Versuch beantworten. Wirken die Molekülverbindungen $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ auf schweflige Säure ähnlich wie auf Zinnchlorür, so muß sich, wenn man Sauerstoff, Stickstoffdioxid und nachher wässrige schweflige Säure in einer Literflasche zusammenschüttelt, die entsprechende Menge Schwefelsäure finden. Es wurde also in eine mit Sauerstoff gefüllte Literflasche ein Kügelchen mit 0,292 g N_2O_4 gelegt, zugestopft, auf etwa 600 mm Quecksilbersäule evakuiert und kräftig geschüttelt. Das Kügelchen zerbrach, die roten Dämpfe verbreiteten sich schnell; und nun wurden 100 ccm $\frac{2}{10}$ -n. wässrige schweflige Säure eingesogen. Nach starkem Schütteln bis zum Verschwinden der roten Dämpfe wurde die Flüssigkeit zur Vertreibung des Überschusses von SO_2 einige Zeit kräftig gekocht, sodann abgekühlt, mit Benzidin²⁰⁾ gefällt und der Niederschlag mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titriert. Resultat 140 ccm; umgerechnet auf das Mol. $\text{N}_2\text{O}_4 = 0,92$ also 441,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Nach einer Gleichung:



hätte man 1000 $\frac{1}{10}$ -n. NaOH finden müssen; auf schweflige Säure wirkt also der additionelle Sauerstoff des Körpers $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ nicht ein, während er, wie wir oben sahen, Zinnchlorür oxydiert. Aber noch mehr: Nach einer Gleichung:

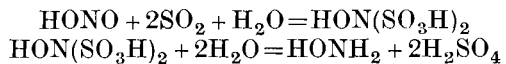


hätte man wenigstens 600 $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge finden müssen. Auch das war nicht der Fall; gefunden wurden nur 441, also 10% mehr als 400, wie es einer Gleichung:

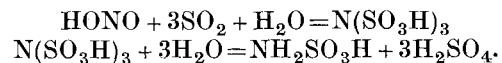


entsprechen würde. Das Bestehen dieser Gleichung ist jedoch ausgeschlossen; denn zum Schluß des Schüttelns war immer noch Sauerstoff in der Flasche, und mit Sauerstoff gibt Stickoxyd rote Dämpfe; bis zum Verschwinden der roten Dämpfe war aber geschüttelt worden. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß N_2O_4 , wenn es überhaupt oxydierend gewirkt hat, mindestens bis zur Stickoxydulstufe reduziert worden ist, also 3 O abgegeben hat. Von der schwefligen Säure sind aber nur 10% mehr als 2 O aufgenommen worden. Also müßte man, falls bei der Annahme einer Oxydation der schwefligen Säure festgehalten werden soll, vermuten, daß N_2O_4 sich unter Abgabe von 1 O zuerst zu N_2O_3 umgewandelt habe, ohne daß dieses Atom Sauerstoff eine Oxydation der schwefligen

Säure hätte bewirken können, und daß dann das N_2O_3 an 2SO_2 nur 2 O abgegeben habe, um sich selbst zu N_2O zu reduzieren. Doch das wären alles sehr gezwungene Annahmen; viel näher liegt die Vermutung, daß N_2O_4 überhaupt nicht auf die schweflige Säure oxydierend eingewirkt, sondern sich einfach im vorhandenen Wasser zu HNO_3 und HNO_2 gelöst hat. Und auf letztere hat dann das vorhandene Übermaß von schwefliger Säure so eingewirkt, wie früher nachgewiesen²¹⁾; entweder hat sich Hydroxylamin-disulfosäure gebildet, welche sich beim Kochen in Hydroxylamin und 2 Mol. Schwefelsäure spaltet:

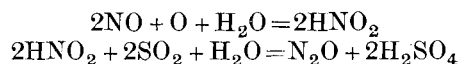


oder aber es entstand Nitrilosulfosäure, welche beim Kochen ebenfalls 2 Mol. Schwefelsäure und Amidosulfosäure gibt:



Wir sehen also: Selbst wenn man der schwefligen Säure das Stickstoffdioxid in einer Form darbietet, wo eine direkte Oxydation stattfinden müßte, wenn eine solche möglich wäre, bleibt diese doch aus; das Stickstoffdioxid spaltet sich vielmehr unter Zuhilfenahme von 1 Mol. Wasser zu Salpetersäure und salpetriger Säure, und nur die letztere ist es, welche dann durch Kondensation mit schwefliger Säure Schwefelstickstoffsäuren und damit Schwefelsäure liefert.

Ist dem so, so muß Einleiten der roten Gase, welche beim Mischen von 1 Vol. Stickoxyd mit 5 Vol. Sauerstoff entstehen, in wässrige schweflige Säure mehr Schwefelsäure liefern, wenn ich die Gase $\frac{1}{5}$ Sekunde nach Zusammentreten einleite, wo sie also noch aus N_2O_3 bestehen, als 25 Sekunden später, wo die Oxydation bis zum NO_2 vorgeschritten ist. Das trifft in der That zu. Im ersten Falle verbrauchte die gebildete Schwefelsäure, wieder mittels der Benzidinmethode bestimmt, 106 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, d. h. es war um 6% mehr Schwefelsäure gebildet worden, als den Gleichungen:



entspricht; im zweiten Falle dagegen war nur so viel Schwefelsäure entstanden, als 70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht.

Es besteht also ein ganz fundamentaler Unterschied zwischen der Einwirkung der höheren Stickstoffoxyde auf Zinnchlorür und

²⁰⁾ Diese Z. 1903, 617 und 818.

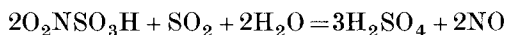
²¹⁾ Diese Z. 1904, 1410.

auf schweflige Säure. Auf Zinnchlorür übertragen sie so viel Sauerstoff, wie sie mehr enthalten als N_2O , und noch ein Molekül O_2 dazu. N_2O_3 überträgt demnach, bei Gegenwart von Sauerstoff mit Zinnchlorür zusammengebracht, auf dieses nicht weniger wie 4 Atome Sauerstoff; N_2O_4 sogar fünf. Dagegen gibt N_2O_3 an schweflige Säure nur 2 Atome Sauerstoff ab, und N_2O_4 sogar noch weniger; letzteres wirkt also überhaupt nicht auf schweflige Säure ein, sondern muß sich erst unter Zuhilfenahme von Wasser in HNO_2 und HNO_3 spalten, und von diesen tritt nur ersteres mit SO_2 in Reaktion; HNO_3 verhält sich, wie besondere Versuche dargetan haben, bei Gegenwart von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber SO_2 ganz indifferent. Es steht also nichts der Annahme im Wege, daß Zinnchlorür durch die höheren Stickstoffoxyde oxydiert wird; aber es spricht alles dagegen, daß eine ähnliche Oxydation der schwefligen Säure gegenüber eintritt; denn von N_2O_3 und N_2O_4 wirkt gerade das stärkere Oxydationsmittel, das N_2O_4 nicht. Immer und immer wieder zwingt uns das Studium des Verhaltens der Stickstoffoxyde zur schwefligen Säure die Ansicht auf, daß hierbei, also auch in der Bleikammer, jede Oxydation der schwefligen Säure ausgeschlossen ist; sondern daß stets nur Kondensation mit salpetriger Säure stattfindet, nach welcher Stickoxyd und Schwefelsäure abgespalten werden. Und das Stickoxyd oxydiert sich so gut wie ausschließlich zu salpetriger Säure, die dann erneut Kondensation mit schwefliger Säure eingeht. Daß aber diese Reaktionskette nicht nur im Wasserglase, sondern auch bei Gegenwart von Schwefelsäure bis herauf zu der Konzentration, welche in der Bleikammer herrscht, ja sogar noch weiter, bei Gegenwart der starken Säuren, welche den Gloverturn berieseln, durchlaufen wird, und welcher merkwürdige, auch mir bisher unbekannte Zwischenkörper dabei noch entsteht, das soll in den beiden folgenden Abschnitten erörtert werden.

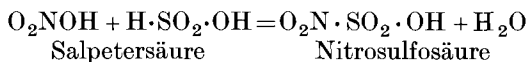
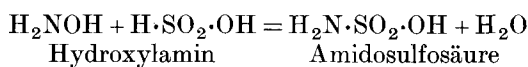
IV. Die Reaktion im Gloverturn.

In seiner Abhandlung: „Zur physikalischen Theorie des Bleikammerprozesses“, stellt Trautz²²⁾ sieben noch ungelöste Fragen auf; und die erste davon lautet: Wie entzieht das Schwefeldioxyd im Gloverturn der Nitrosylschwefelsäurelösung fast

völlig den Stickstoff? Schon aus dieser Fragestellung ergibt sich, daß die übliche Bruttogleichung



seinem Erklärungsbedürfnis nicht genügt. Daß diese Gleichung richtig ist, das hat Lunge²³⁾, nachdem mehrfach behauptet worden war, im Gloverturn entstünden neben Stickoxyd wesentliche Mengen von Stickoxydul und selbst von Stickstoff, gerade für die Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse, welche hier in Betracht kommen, bewiesen. Daß auch derjenige Teil des Stickstoffs, welcher nicht in Form von Nitrosulfosäure auf den Gloverturn kommt (aller der Kammer frisch zugeführter Stickstoff wird ja an dieser Stelle und in Form von Salpetersäure zugegeben), sehr schnell durch die stets vorhandene schweflige Säure in Nitrosulfosäure übergeht, ist bekannt und entspricht im übrigen genau dem, was wir von der Reaktion der schwefligen Säure auf Stickstoffverbindungen, welche Hydroxyl an Stickstoff gebunden halten, wissen. Man vergleiche zum Beispiel die Reaktion der schwefligen Säure auf Hydroxylamin mit der auf Salpetersäure



und man wird den vollkommenen Parallelismus, der — nebenbei gesagt — für mich ein Grund mehr ist, die Bleikammerkristalle als Nitrosulfosäure und nicht als Nitrosylschwefelsäure aufzufassen, nicht verkennen können

Im Gloverturn wirkt also schweflige Säure bei Gegenwart von wenig Wasser auf Nitrosulfosäure ein. Daß die Endprodukte der Reaktion Stickoxyd und Schwefelsäure sind, steht fest; aber sollten nicht auch hier Zwischenkörper vorhanden sein, welche uns das Wesen dieser Reaktion näher bringen? Findet man nicht vielleicht einen solchen Zwischenkörper, wenn man schweflige Säure auf Nitrosulfosäure außerhalb des Gloverturns wirken läßt?

Solche Versuche haben schon zahlreiche Forscher angestellt; und sie stimmen alle darin überein, daß dabei eine lebhaft blau bis violett gefärbte Substanz entsteht, welche äußerst unbeständig und nur in konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit haltbar ist. Sabatier²⁴⁾ hat nachgewiesen, daß diese blaue Substanz Säurenatur besitzt;

²²⁾ Z. physik. Chem. **47**, 543.

²³⁾ Berl. Berichte **10**, 1432.

²⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1479.

denn sie geht mit gewissen Metallen noch intensiver gefärbte Verbindungen ein; so entsteht mit Eisenoxydulsalzen eine rote, mit Kupfersalzen eine tief blauviolette Färbung. Das Auftreten dieser Blaufärbung ist gebunden an gewisse Schwefelsäurekonzentrationen, mit denen bestimmte Temperaturen Hand in Hand gehen müssen. In ganz konzentrierter Schwefelsäure, welche nitrosethaltig ist, erscheint sie auf Zuleiten von Schwefeldioxydgas nicht oder erst nach sehr langer Zeit. Sie tritt aber sofort, wenn auch nicht hervorragend schön, auf, wenn die Säure bis nahe an ihren Siedepunkt erhitzt wird. Und dann ist sie so haltbar, daß sie sogar beim Kochen dieser Säure nicht verschwindet. Wählt man etwas verdünntere nitrose Schwefelsäure, so tritt die Färbung schon bei niedrigeren Temperaturen ein, vergeht aber wieder bei gelinder Temperaturerhöhung. In einer nitrosen Säure von etwa 70% H_2SO_4 -Gehalt kommt die Färbung durch Zuleiten von SO_2 -Gas bereits bei Zimmertemperatur, ist aber dann so außerordentlich unbeständig, daß sie schon beim bloßen Schütteln, selbst im verschlossenen Gefäß, wieder vergeht. Die ganz unbedeutenden Temperaturunterschiede zwischen Gefäßwandung und Mitte scheinen hier schon die Zersetzung zu bewirken. Läßt man eine derart entfärbte Flüssigkeit stehen, so tritt, wenn sie noch Nitrose und schweflige Säure enthält, die Blaufärbung nach einiger Zeit wieder auf, verschwindet beim Schütteln wieder, erscheint aufs neue und so fort, bis schließlich entweder Nitrose oder Schwefeldioxyd aufgebraucht sind.

In einem einfachen Vorlesungsversuch läßt sich die Bildung dieser blauen Substanz zeigen. Man füllt in einen weithalsigen Literkolben 100 ccm konz. Schwefelsäure und gibt unter ständigem Umschwenken 10 g gepulvertes Natriumnitrit hinein, das sich schnell darin zu Nitrosulfosäure auflöst. Ohne das vollkommene Lösen etwaiger kleiner Rückstände davon abzuwarten, fügt man nun wieder 10 g kristallisiertes Natriumsulfit in etwa erbsengroßen Kristallen zu und schwenkt dabei weiter um. Das Sulfit löst sich allmählich auf, sein Gehalt an Kristallwasser bringt eine gewisse Verdünnung und Temperaturerhöhung mit sich, und hat man die Verhältnisse richtig getroffen, so färbt sich nach wenigen Augenblicken die ganze Flüssigkeit zuerst intensiv gelb und dann schnell prachtvoll blau. Bleibt die Färbung etwa aus, so gießt man das Ganze zu 10 ccm kalten Wassers; sie tritt dann unfehlbar ein. Noch intensiver und mehr in das Violette spielend wird die

Färbung, wenn man die blaue Flüssigkeit zu einigen ccm kaltgesättigter Kupfervitriollösung fügt; es entsteht dann S a b a t i e r s oben erwähntes Kupfersalz.

Die blaue Substanz entsteht nicht nur bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Nitrosulfosäure; auch andere Reduktionsmittel sind imstande, sie aus letzterer zu erzeugen. Dahin gehört die Beobachtung, welche L u n g e²⁵⁾ machte, als er sein Nitrometer konstruierte, und die jedermann bestätigt findet, wenn er damit arbeitet: Nitrosulfosäure nimmt, in konz. Schwefelsäure gelöst, beim Schütteln mit Quecksilber eine violettblaue Färbung an, welche bald wieder verschwindet. S a b a t i e r hat später die gleiche Färbung durch alle möglichen Reduktionsmittel hervorgerufen; Eisen, Silber, Zinn, Aluminium, Schwefel-, Phosphor- und Arsenmetalle, auch Zinnchlorür zeigten diese Eigenschaft. Am besten aber gelang ihm die Blaufärbung durch Kupferoxydul, weil da zugleich das besonders intensiv gefärbte und etwas beständigere Kupfersalz entsteht.

Ist diese Blaufärbung eine Station auf dem Wege von der Nitrosulfosäure zum Stickoxyd? Oder beruht sie auf einer Nebenreaktion, welche mit der Stickoxydbildung nichts zu tun hat? Diese Frage hat sich wohl jeder vorgelegt, der sich mit diesen Reaktionen befaßt hat. L u n g e scheint der ersteren Auffassung zuzuneigen; denn er glaubt, die blaue Farbe sei einem Stickoxyd zuzuschreiben, das zwischen NO und N_2O_3 stehe. Aber erst T r a u t z²⁶⁾ verleiht der Meinung bestimmten Ausdruck, daß die Nitrosulfosäure durch die blaue Substanz hindurch zu Stickoxyd reduziert werde. Er stützt sich dabei einmal auf eine Beobachtung, die er machte, als er Stickoxyd durch Schütteln von Quecksilber mit Nitrosulfosäure, in konz. Schwefelsäure gelöst, nach der Methode von E m i c h²⁷⁾ herstellte. Da sah er, daß zu Beginn des Schüttelns kein Stickoxyd entsteht, sondern daß zuerst die Flüssigkeit sich blau färbte. Und aus dieser blauen Lösung heraus entwickelte sich das Stickoxyd, auch wenn dieselbe vom Quecksilber getrennt worden war. Dabei wurde sie farblos und erhielt dann nur noch Schwefelsäure, Quecksilbersulfat und Nitrosulfosäure. Und zweitens gründet er seine Auffassung der blauen Substanz als Zwischenprodukt auf eine Ansicht, die S a b a t i e r zuerst über ihre Zusammensetzung und

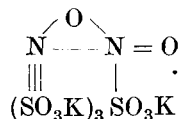
²⁵⁾ Dingl. polyt. Journ. **233**, 155.

²⁶⁾ Z. physik. Chem. **47**, 601.

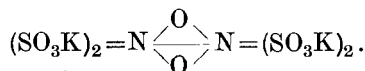
²⁷⁾ Wiener Monatshefte **13**, 74.

Konstitution ausgesprochen hat, daß sie nämlich Nitrosodisulfosäure $\text{ON} \equiv (\text{SO}_3\text{H})_2$ sei. Ich sage ausdrücklich „Ansicht“; denn, wie es scheint, hat niemals jemand versucht, den Körper rein darzustellen und zu analysieren, was bei seiner großen Zersetzlichkeit auch nicht Wunder nehmen kann. Sabatier schloß aus der auffallenden Übereinstimmung in der Farbe mit dem von Fremy im Jahr 1844 zuerst beschriebenen sulfazilinsauren Kalium, welches in festem Zustande allerdings gelb gefärbt ist, aber schön blaue, wässrige Lösungen liefert, daß unsere blaue Säure dieselbe Substanz sei, welche in den Lösungen des Kaliumsalzes von Fremy die blaue Färbung verursache; und für diese Säure steht die empirische Formel $\text{H}_2\text{NS}_2\text{O}_7$ fest; nach einer Annahme von Hantzsch und Semple²⁸⁾ liegt $\text{ON}(\text{SO}_3\text{H})_2$, Nitrosodisulfosäure, vor.

Doch wird diese Annahme von Hantzsch und Semple keineswegs allgemein geteilt, wie überhaupt die Anschauungen über die Konstitution des interessanten sulfazilinsauren Kaliums von Fremy sehr gewechselt haben. Claus²⁹⁾, der zuerst eine Meinung über die Konstitution aussprach, gab dem Salz die Formel



Ich vermochte aber später³⁰⁾ nachzuweisen, daß sie unmöglich richtig sein könne; denn das Salz entsteht aus einem anderen, dem hydroxylamindisulfosauren Kalium, welches zweifellos die Formel $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ besitzt, durch einfache Wegoxydation des Wasserstoffatoms mittels Bleisuperoxyd. Da aber der verbleibende Rest $\text{O}=\text{N}=(\text{SO}_3\text{K})_2$ einen vierwertigen Stickstoff vorausgesetzt hätte, und eine derartige Annahme für die damalige Zeit (1887) doch etwas kühn gewesen wäre, so gab ich dem Körper eine verdoppelte Formel und die Konstitution



Die Kühnheit, welche mir versagt war, hatten einige Jahre später Hantzsch und Semple, indem sie das Fremy'sche Salz, wenigstens in seiner blau gefärbten Lösung, einfach als $\text{O}=\text{N} \equiv (\text{SO}_3\text{K})_2$ Nitrosodisulfosaures Kalium und damit als eine

Verbindung des vierwertigen Stickstoffs, zu vergleichen mit dem Stickstoffdioxid

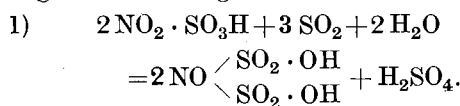


auffassen; für den festen, gelb gefärbten Körper lassen sie die verdoppelte Formel zu und stellen ihn in Parallele mit der Untersalpetersäure, N_2O_4 . Ihrer Auffassung schloß sich Sabatier an. Dagegen meint Tamemasa Haga³¹⁾, der in Gemeinschaft mit Divers sich in langjähriger Arbeit eine genaue Kenntnis der Schwefelstickstoffverbindungen erworben hat, den Beweis erbracht zu haben, daß die Substanz in die Klasse der Peroxyde gehöre und die Konstitution

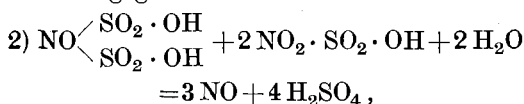


habe. Erkennt sie also Kaliumperoxylaminsulfat. Allen diesen Spekulationen wird jedoch ein Ende gemacht dadurch, daß es kürzlich den Herren Prof. Bredig und Dr. M. Köbner³²⁾ im Heidelberger Universitätslaboratorium gelungen ist, trotz der großen Zersetzlichkeit der Substanz, ihre Leitfähigkeit zu bestimmen. Und aus dieser ergibt sich nach der Ostwald'schen Regel zweifellos, daß die Substanz monomolekular ist und der Formel $\text{NS}_2\text{O}_7\text{K}_2$ entspricht. Als Konstitutionsformel bleibt demnach nur noch die von Hantzsch und Semple vorgeschlagene Formel $\text{O}=\text{N} \equiv (\text{SO}_3\text{K})_2$ übrig; der Körper ist also in der Tat nitrosodisulfosaures Kalium und ein Derivat des vierwertigen Stickstoffs.

Aber liegt in der blauen Flüssigkeit, welche man durch Behandlung von Nitrosulfosäure mit Reduktionsmitteln in stark schwefelsaurer Lösung erhält, wirklich die entsprechende Nitrosodisulfosäure vor, wie Sabatier meint? Bisher hat freilich niemand daran gezweifelt; namentlich hat Trautz auf dieser Anschauung weiter gebaut und geglaubt, ihre Bildung aus schwefliger Säure und Nitrosulfosäure durch folgende Gleichung erläutern zu sollen:



Die Zersetzung der Substanz unter Bildung von Stickoxyd würde dann folgender Gleichung gehorchen:



und damit wäre der Gloverturnprozeß in seine Phasen aufgelöst unter Auftreten der

²⁸⁾ Berl. Berichte **28**, 2744.

²⁹⁾ Liebigs Ann. **158**, 205.

³⁰⁾ Liebigs Ann. **241**, 222.

³¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1904, 85, 89—93.

³²⁾ Unveröffentlichte Beobachtung.

blauen Substanz als Zwischenprodukt. Nur H a g a, allerdings, wie schon gesagt, ein genauer Kenner aller dieser Verbindungen, hat leise Zweifel an der Richtigkeit von S a b a t i e r s Analogieschluß geäußert. Er betont, daß erstens die Färbungen der beiden Substanzen nicht genau miteinander übereinstimmen. Das ist natürlich unwesentlich; denn die freie Säure darf wohl ein wenig anders aussehen, als ihr Kaliumsalz. Zweitens stellt er aber chemische Unterschiede auf, die in der Tat auffallend sind. Das nitrosodisulfosaure Kalium entsteht durch die Wirkung des Bleisuperoxyds, wird also dadurch nicht angegriffen, wogegen die blau gefärbte Schwefelsäure augenblicklich durch Bleisuperoxyd entfärbt werde. Umgekehrt sei diese saure Flüssigkeit gegen schweflige Säure unempfindlich; dagegen werde das Kaliumsalz dadurch sofort zerstört. Und schließlich seien alle Versuche, aus der blauen Lösung des Kaliumsalzes die freie Säure darzustellen, ebenso aus der blauen Säure die Salze zu gewinnen, fehlgeschlagen; auch wenn man noch so vorsichtig, und selbst wenn man in Kältemischung arbeitet, tritt bei allen dahin zielenden Versuchen augenblicklich vollständige Zersetzung unter Verschwinden der blauen Farbe ein.

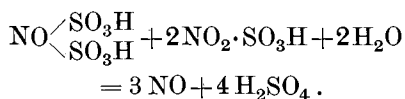
So weit H a g a. Aber gleich darauf kommt D i v e r s³³⁾ und betont, daß all die Unterschiede, welche H a g a hervorgehoben habe, nicht größer seien, als die zwischen einer Lösung von salpetriger Säure in konzentrierter Schwefelsäure und der von Kaliumnitrit in Wasser. Erstere verdünnt und letztere angesäuert, geben in gleicher Weise die Z e r s e t z u n g s p r o d u k t e der salpetrigen Säure, welche in dem Zwischenstadium nicht haltbar sei und nur als Salz, oder aber in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, Bestand habe. Und ebenso sei Kaliumnitritlösung gegen Oxydationsmittel, wie Permanganat, unempfindlich; die schwefelsaure Lösung dagegen werde schnell flad durch oxydiert. Es liege also kein Grund vor, S a b a t i e r s Annahme zu bezweifeln.

So steht Ansicht gegen Ansicht; und wo die Wahrheit liegt, war nur zu ermitteln, wenn es gelang, die blaue Schwefelsäure einer Analyse zu unterwerfen. Es wurden daher die verschiedenartigsten Versuche angestellt, die blaue Substanz rein, d. h. frei von schwefliger Säure und Nitrosulfosäure und nur noch in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, zu erhalten. Dieselben blieben aber ohne Erfolg. So schnell wie die blaue Säure sich bildet, so leicht zersetzt sie sich

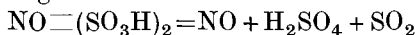
auch, und alle Versuche, auch nur einigermaßen konzentrierte Lösungen davon herzustellen, scheiterten. Längst bevor alle Nitrosulfosäure reduziert war, hatte sich auch die weitaus größte Menge ihres blauen Reduktionsproduktes zersetzt. Dagegen ist es nach vielen Bemühungen gelungen, das Kupfersalz der blauen Säure frei von fremden Körpern, außer von konz. Schwefelsäure, und in genügend starker Lösung zu erhalten, so daß hier eine Analyse ausführbar wurde. Dieselbe stützte sich auf folgende Beobachtungen:

S a b a t i e r hat schon gefunden, daß sich Kupferoxydul in einer Lösung von Nitrosulfosäure in Schwefelsäure zu einer blauen Flüssigkeit löst, und gründet auf die Empfindlichkeit dieser Reaktion sogar eine Methode zum Nachweis von salpetriger Säure. Er gibt auch an, daß man die gleiche Reaktion durch Kupferpulver, mittels Wasserstoffreduktion erhalten, bekomme. Ich kann hinzufügen, daß auch Kupferblech sich in nitroshaltiger Schwefelsäure unter Blaufärbung beim bloßen Schütteln auflöst; und wenn man recht dünnes Blech, also eine große Oberfläche anwendet, geht die Lösung so schnell, daß man den Versuch in der Vorlesung zeigen kann. Bei diesem Versuch löst sich das Kupfer zu Anfang ganz glatt, ohne jede Gasentwicklung, in der Säure auf; nach kurzer Zeit allerdings steigen am Metall Gasblasen auf, und dieses Gas ist reines Stickoxyd. Es wurden nun abgewogene Mengen einer nitrosen Säure von bekanntem Gehalt mit einem bekannten Gewicht Kupferblech zusammen in einen Schüttelapparat gebracht, welcher erlaubte, zugleich das entweichende Gas zu messen, um zu sehen, ob man nicht aus den Mengen der aufeinander einwirkenden Körper und der entstandenen Gasmenge einen Schluß auf die Zusammensetzung der blauen Verbindung ziehen könne. Das gelang allerdings nicht. Es zeigte sich, daß die Reaktion anfangs sehr schnell verläuft, ohne Gasentwicklung; bald aber erlahmt sie, und es tritt, offenbar durch Wiederzersetzung der blauen Säure, Stickoxydgas auf. Eins jedoch ließ sich bei diesen Versuchen mit Sicherheit feststellen: Schweflige Säure entsteht bei der ganzen Reaktion nicht. Damit war die Formel $\text{ON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ recht unwahrscheinlich geworden. Denn wenn auch nach der Gleichung 2 von T r a u t z die Zersetzung der Nitrosodisulfosäure unter Z u h i l f e n a h m e v o n N i t r o s u l f o s ä u r e so erfolgen soll, daß nur Stickoxyd und Schwefelsäure entsteht:

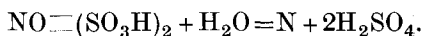
³³⁾ Journ. Chem. Soc. 1904, 85, 108.



so war doch zu erwarten, daß bei der Behandlung der Nitrosulfosäure mit Kupferblech ein Zeitpunkt kommen würde, wo die noch vorhandene Nitrosäure nicht mehr ausreichte, um obiger Gleichung zu genügen. Von diesem Moment ab hätte sich die blaue Substanz für sich spalten müssen und zwar entweder in Stickoxyd, Schwefelsäure und schweflige Säure:



oder aber in Stickstoff und Schwefelsäure:



Aber keines von beiden trat ein; das entweichende Gas war reines Stickoxyd, und schweflige Säure entstand nicht. Es scheint also, daß die blaue Säure sich glatt in Stickoxyd und Schwefelsäure spaltet; mit der Formel $\text{NO} = (\text{SO}_3\text{H})_2$ ist das aber nicht vereinbar.

Eine glatte Überführung der Nitrosulfosäure in die blaue Säure mit Hilfe von Kupfer gelang also nicht. Sie findet vielleicht statt in den ersten Minuten nach dem Zusammenbringen der beiden; denn da ist noch keine Stickoxydentwicklung nachzuweisen. Aber in dieser Zeit ist die Gewichtsabnahme des Kupfers so unbedeutend, daß man sicher nur einen sehr geringen Teil der Nitrosäure zur neuen Verbindung reduziert hat. Schüttelt man länger, so entsteht allerdings mehr davon, aber auch ihre Zersetzung unter Stickoxydentwicklung tritt ein, so daß der Gehalt der Flüssigkeit an der blauen Säure keineswegs zunimmt. Nach 12stündigem Schütteln ist allerdings alle Nitrose verschwunden, die blaue Färbung aber auch; und man findet den ganzen Stickstoffgehalt der Nitrose in Form von Stickoxyd abgespalten. Also genau derselbe Vorgang, wie er sich beim Schütteln mit Quecksilber, im Lunge-schen Nitrometer, schon in wenigen Minuten abspielt.

Will man das chemische Verhalten der blauen Säure kennen lernen, so nimmt man also in Untersuchung zweckmäßig Lösungen, welche erhalten werden, wenn man $1/1$ -n. Nitrosulfosäurelösung (69 g Natriumnitrit zum Liter in konz. Schwefelsäure gelöst) mit recht viel dünnem Kupferblech nur 15 Minuten lang schüttelt. Solche Lösungen sind tief blau gefärbt und entfärben sich beim Verdünnen mit Wasser augenblicklich unter Zersetzung und Stickoxydentwicklung. Sie können daher der Einwirkung anderer Substanzen nur dann unterworfen werden, wenn letz-

tere in konz. Schwefelsäure löslich sind. Von derartigen Substanzen wurden in erster Linie Oxydationsmittel geprüft, weil solche die augenfälligste Wirkung zeigen; sie entfärben nämlich die blaue Säure so schnell, und ohne Gasentwicklung, daß eine Titration damit möglich wird. Fügt man zu 20 ccm einer wie beschrieben hergestellten blauen Lösung tropfenweise $1/10$ -n. Permanganatlösung in konz. Schwefelsäure, so wird sie zusehends heller, und man kann auf den Tropfen genau bestimmen, wieviel Permanganat zur Entfärbung nötig ist. Einige weitere Tropfen bringen dann Violettfärbung hervor. In der Regel wird man 14—20 ccm $1/10$ -n. Permanganat gebrauchen.

Was entsteht nun bei dieser Oxydation? Salpetersäure offenbar nicht; denn ein Versuch zeigte, daß salpetrige Säure, in konz. Schwefelsäure gelöst, durch Permanganat nicht im geringsten angegriffen wird. In konzentriert schwefelsaurer Lösung bleibt die Oxydation durch Permanganat also bei der Stufe der salpetrigen Säure, d. h. bei der Nitrosulfosäure stehen, und der Vorgang bei der Titration ist also, daß die blaue Säure, welche durch Reduktion der Nitrosulfosäure mittels Kupfer entstanden ist, durch Permanganat wieder zur Nitrosulfosäure oxydiert wird.

Zum genau gleichen Schluß kommt man auch, wenn man mit $1/10$ -n. Salpetersäure, in konz. Schwefelsäure gelöst, welche ebenfalls die blaue Säure schnell entfärbt, titriert. Nur findet man hier stets genau die Hälfte von dem, was eben an Permanganat verbraucht wurde; also in der Regel 7—10 ccm. Das leuchtet auch sofort ein; denn 1 Liter $1/10$ -n. Permanganat gibt $1/20$ Atom Sauerstoff her. 1 Liter $1/10$ -n. Salpetersäure liefert aber $1/10$ Atom Sauerstoff, wenn dieses Salpeterschwefelsäuregemisch zur Nitrosulfosäure reduziert wird. Es ist also aus diesen Versuchen zu schließen, daß bei Behandlung der blauen Säure mit Salpeterschwefelsäure erstere zu Nitrosulfosäure oxydiert, und letztere zur selben Substanz reduziert wird. Diese Feststellung ist sehr wichtig; denn sie ermöglicht eine Oxydationstitration der blauen Säure unter Verhältnissen, auf die wir gleich kommen werden, wo die Anwendung von Permanganat ausgeschlossen ist.

Wenn man nun wüßte, wieviel von der angewandten Nitrosulfosäure bei viertelstündigem Schütteln mit Kupfer zur blauen Säure reduziert ist, so wäre mit genannten Titrationen die Analyse fertig, wenigstens so weit, daß sich feststellen ließe, welche Oxydationsstufe des Stickstoffs, an Schwefel-

säure gebunden, die blaue Säure vorstellt. Leider gelingt diese Ermittlung der Menge der reduzierten Nitrosulfosäure nicht. Weder gibt die Bestimmung des Kupfergehaltes der Flüssigkeit einen Anhalt; denn man findet stets viel mehr Kupfer in der Lösung, als man erwarten sollte; auch nach einer Viertelstunde hat sich eben schon ein großer Teil des blauen Kupfersalzes weiter zu Stickoxyd und schwefelsaurem Kupfer umgesetzt; noch kann man die Lösungen so lange mit Kupfer schütteln, bis alle Nitrosulfosäure zerstört ist, um dann aus der Menge des freigewordenen Stickoxyds auf die Menge zerstörter blauer Säure und damit den Restbestand noch vorhandener zu schließen; denn bei längerem Schütteln nimmt die Menge blauer Säure fortwährend ab; Lösungen, von denen 20 ccm nach einer Viertelstunde Schüttelns 8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure verbrauchten, titrieren nach einstündigem Schütteln nur noch 6 und eine Stunde später nur noch 4, trotzdem, aus der Menge entwickelten Stickoxyds zu schließen, immer noch Nitrosulfosäure da sein muß. Es wurde daher der Versuch gemacht, diesen Rückstand von Nitrosulfosäure durch Schütteln mit Quecksilber zu zerstören, um im dann verbleibenden blauen Rest eine Stickstoffbestimmung vorzunehmen. Von der Nitrometerprobe her weiß man ja, daß Schütteln mit Quecksilber in einigen Minuten Nitrosulfosäure vollständig in Stickoxyd und Schwefelsäure überführt.

Bei diesem Versuch, der zuerst im Nitrometer angestellt wurde, stellte sich aber heraus, daß gar kein Stickoxyd frei wurde. Ja selbst als noch etwas Nitrosulfosäure hinzugefügt wurde, lieferte Schütteln mit Quecksilber doch kein Stickoxyd. Bei weiterer Verfolgung dieser auffallenden Erscheinung zeigte sich, daß der große Kupfergehalt der Lösung die Zersetzung der Nitrosulfosäure durch Quecksilber in Stickoxyd und Schwefelsäure verhindert; denn auch eine reine Nitrosulfosäurelösung in konz. Schwefelsäure gibt, mit genügenden Mengen einer Lösung von Kupfersulfat in starker Schwefelsäure (10 ccm gesättigte wässrige Kupfervitriollösung mit 200 ccm konz. Schwefelsäure gemischt) versetzt, keine Spur von Stickoxyd beim Schütteln mit Quecksilber³⁴). Aber sie nimmt dabei eine tief-

blaue Farbe an, das heißt: sie reduziert sich quantitativ zum Kupfersalz unserer blauen Säure. Mit Hilfe von Quecksilber ist also dasselbe Ziel, welches durch Kupfer allein erst in vielen Stunden erreicht wird, in wenigen Minuten erlangt worden; und es wird quantitativ erreicht, weil in dieser kurzen Zeit die Zersetzung der blauen Säure verschwindend klein ist. Oder man kann auch umgekehrt sagen: die blaue Zwischensubstanz, welche beim Schütteln von Quecksilber mit Nitrosulfosäure vorübergehend auftritt und die Entstehung des Stickoxyds vermittelt, wird durch Anwesenheit von Kupfer in einigermaßen haltbare Form gebracht.

Damit ist die Möglichkeit einer Analyse der blauen Säure gegeben. Kann ich sie aus Nitrosulfosäure quantitativ herstellen, so weiß ich genau, wieviel Stickstoff und wieviel Schwefel ich in einem gewissen Volumen in Form von blauer Säure vorliegen habe. Und die besprochene Oxydationsmethode sagt mir, wieviel Sauerstoff ich der blauen Säure zuführen muß, um sie wieder in Nitrosulfosäure zurückzuführen. Daraus geht dann direkt die Menge Wasserstoff hervor, welche vorher aufgewandt wurde, um die Nitrosäure zur blauen Verbindung zu reduzieren.

Freilich waren noch verschiedene Vorfagen zu erledigen, bis die Analyse wirklich einwandsfrei ausgeführt werden konnte. Die erste lautete: Wieviel Kupfer ist nötig, um die Abspaltung von Stickoxyd beim Schütteln der Nitrosulfosäure mit Quecksilber gänzlich zu verhindern? Vergleichende Versuche, die im Nitrometer angestellt wurden, lehrten zunächst, daß die Kupfermenge direkt nicht im einfachen molekularen Verhältnis zur Menge der vorhandenen Nitrosulfosäure steht, sondern abhängig ist von der Konzentration der Schwefelsäure. Je verdünnter sie ist, desto mehr Kupfer muß man in die Lösung geben, um die Stickoxydbildung hintanzuhalten. Nehme ich aber hochkonzentrierte Schwefelsäure (95% H_2SO_4), so stellt sich ein einfaches Verhältnis heraus: Ein Molekül $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{H}$ braucht genau 1 Atom Cu. Dieses Verhältnis wurde also bei den weiteren Versuchen zugrunde gelegt. Aber da trat eine neue Schwierigkeit ein: In sehr starker Schwefelsäure ist Kupfersulfat so gut wie unlöslich. Nur wenn man sehr wenig Kupfervitriollösung mit viel Schwefelsäure schnell mischt, bildet sich ein Übersättigungszustand heraus, der wenigstens für kurze Zeit erlaubt, $\frac{1}{20}$ -n. Kupferlösungen darzustellen. Stärker konnte man also, da ja das Molekularverhältnis $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{H} : \text{Cu} = 1:1$

³⁴) Man darf daher niemals kupferhaltige Flüssigkeiten im Nitrometer analysieren; denn dabei bleibt stets Stickoxyd in der Schwefelsäure, was sich durch ihre tiefblaue Farbe verrät. Dasselbe gilt von eisenhaltigen Lösungen; dieselben färben sich im Nitrometer rot.

gegeben war, auch die Nitrosulfosäure nicht machen. Immerhin war diese Konzentration ausreichend, um ganz scharfe Resultate zu erhalten, wenn man nur genügende Substanzmengen in Arbeit nahm.

Eine andere Schwierigkeit war, daß man die mit Hilfe von Quecksilber hergestellten Lösungen nicht mit Permanganat, in konz. Schwefelsäure gelöst, titrieren konnte. Denn sie enthielten große Mengen von Quecksilberoxydulsulfat, und dieses wird von Permanganatschwefelsäure ebenfalls oxydiert. Man fand also auf diesem Wege zu hohe Zahlen für den Oxydationswert. Hier sprang aber die oben schon dargelegte Oxydation mit $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure in Schwefelsäure ein. Dieses Oxydationsmittel greift, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte, Quecksilberoxydulsulfat in konz. Schwefelsäure nicht an, solange noch eine Spur der blauen Säure anwesend ist. Ob es etwa nachher angreift, wurde nicht untersucht, ist aber auch ohne Belang, da ja auf Entfärbung titriert wurde.

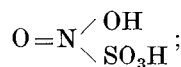
Eine Erleichterung und Erhöhung der Genauigkeit lag aber darin, daß es sich unnötig erwies, von der schwierig zu dosierenden salpetrigen Säure oder den Nitriten auszugehen, sondern daß man eine mit Leichtigkeit genau einzustellende $\frac{1}{10}$ -n. Salpeterschwefelsäure, enthaltend genau $\frac{1}{10}$ Mol. HNO_3 im Liter reiner Schwefelsäure von 1,84spez. Gew. als Ausgangsmaterial nehmen konnte. Wie bekannt, geht ja diese Säure beim Schütteln mit Quecksilber zuerst in Nitrosulfosäure über, welche dann weiter zur gewünschten blauen Säure reduziert wird.

Die Analyse nahm also folgenden Gang: 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpeterschwefelsäure werden mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. CuSO_4 -Lösung (1 Mol. im Liter Wasser) gemischt und dann mit konz. Schwefelsäure auf 200 ccm aufgefüllt. Diese Lösung wurde geschwind auf 0° abgekühlt und dann sogleich einige Minuten mit Quecksilber im Überschuß geschüttelt. Sie färbte sich dabei tief blau, ohne eine Spur von Gas zu entwickeln. Alsdann wurden 50 ccm sorgfältig abpipettiert und mit $\frac{1}{10}$ -n. Salpeterschwefelsäure auf Entfärbung titriert. Verbrauch 12,5 ccm.

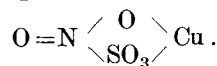
Damit ist die Zusammensetzung der blauen Säure unzweifelhaft festgelegt. 20000 ccm = 1 Mol. der blauen Säure hätten 5000 ccm = $\frac{1}{2}$ Mol. Salpetersäure zur Oxydation gebraucht. Diese Menge entspricht, wie oben nachgewiesen, $\frac{1}{2}$ Atom O. Ich kann also mit 1 Atom O 2 Moleküle blauer Säure zu Nitrosulfosäure oxydieren; das heißt: die blaue Säure ist aus der Nitrosulfosäure durch Zufuhr von 1 Atom Wasser-

stoff entstanden. Sie hat also die Formel $\text{HNO}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Die Frage nach der Konstitution erledigt sich sehr leicht. Der Körper ist eine zweibasische Säure; denn wir haben gesehen, daß 1 Mol. $\text{HNO}_2\text{SO}_3\text{H}$ 1 Atom Cu braucht, um das blaue relativ beständige Kupfersalz zu bilden. Daher ist die Annahme nahelegend, daß der zugeführte Wasserstoff an Sauerstoff gebunden ist. Die Konstitution wäre also



das blaue Kupfersalz wäre

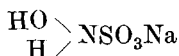


Sofort sehen wir auch, daß die blaue Farbe der Säure ihr Analogon findet in dem nitrosodisulfosäuren Kalium von Fremy $\text{O}=\text{N}=(\text{SO}_3\text{K})_2$; beide sind ja Verbindungen des vierwertigen Stickstoffs. Und wir sehen auch, daß die blaue Säure die Elemente des Stickoxyds und der Schwefelsäure aneinander gebunden enthält. Kein Wunder also, daß sie glatt in diese beiden zerfällt.

Da die Säure $\text{HO}.\text{NO}.\text{SO}_3\text{H}$ in der Mitte zwischen der Nitrososulfosäure $\text{NO}.\text{SO}_3\text{H}$ und der Nitrosulfosäure $\text{ONO}.\text{SO}_3\text{H}$ steht, so will ich ihr den Namen Nitrosisulfosäure beilegen. Um jeden Zweifel zu benehmen, daß sie die Sulfogruppe wirklich an Stickstoff gebunden hält, wurde der Versuch gemacht, sie aus einer unzweifelhaften Schwefelstickstoffsäure herzustellen, Dazu eignet sich die Hydroxylaminmonosulfosäure $\text{HO}.\text{NH}.\text{SO}_3\text{H}$. Wie man sieht, sollte diese Säure, wenn es gelänge, ihr Imidwasserstoffatom durch Sauerstoff zu ersetzen — immer natürlich beim Arbeiten in konzentriert schwefelsaurer Lösung — Nitrosisulfosäure liefern. Nun besitzen wir seit einer Reihe von Jahren in der Caroschen Säure ein Oxydationsmittel, welches mit Vorliebe gerade an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome angreift; es führt ja sogar Anilin in Nitrosobenzol und Nitrobenzol über. Ein glücklicher Zufall will auch noch, daß die Carosche Säure gerade mit Hilfe von konz. Schwefelsäure aus Kaliumpersulfat hergestellt wird; sie paßt also für den vorliegenden Zweck doppelt.

In der Tat gibt Hydroxylaminmonosulfosäure bei Oxydation mit Caroscher Säure in stark schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupfersalzen die für Nitrosisulfosäure typische intensive Violettanfärbung. Da jedoch auch Nitrosisulfosäure durch Caros Reagens oxydiert wird zu Nitrosulfosäure, so bleibt die Violettanfärbung nur

wenige Augenblicke bestehen. Der Versuch läßt sich leicht in der Vorlesung anstellen; er gelingt am besten mit dem Natriumsalz der Hydroxylaminmonosulfosäure. Dieses Salz ist allerdings bisher nicht in festem Zustand erhalten worden; *Divers* beschreibt es als einen dicken Sirup. Als ich aber einige Liter eines solchen Sirups monatelang stehen ließ, schieden sich aus ihm glänzende Kristalldrüsen ab, welche durch Aufbringen auf poröse Tonplatten leicht von der Mutterlauge zu befreien waren. Die Analyse ergab dann, daß wasserfreies hydroxylaminmonosulfosaures Natrium



vorlag. Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich.

Man bringt in einen 100 ccm Meßkolben 27 g Kaliumpersulfat, füllt mit konz. Schwefelsäure bis zur Marke auf und läßt unter mehrmaligem Schütteln eine Stunde stehen. So bekommt man eine $\frac{2}{1}$ -n. Lösung von *Caro*scher Säure. In einem anderen Gefäß mischt man 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Kupfersulfatlösung mit 100 ccm konz. Schwefelsäure, kühlt das Gemisch gut ab und gibt dann unter stetem Umschwenken eine Lösung von 1,35 g hydroxylaminmonosulfosaurem Natrium in 2 ccm Wasser hinein. Zu dieser wiederum gut gekühlten Flüssigkeit gibt man nun in Portionen von je 10—20 ccm eine Lösung von 20 ccm der genannten $\frac{2}{1}$ -n. *Caro*schen Säure in 100 ccm konz. Schwefelsäure. Jeweils 2—5 Sekunden nach dem Zusatz des Oxydationsmittels tritt eine starke Violettfärbung ein, die nach einigen Augenblicken wieder verschwindet. Zum Schluß kann man leicht nachweisen, daß die Flüssigkeit wirklich Nitrosulfosäure enthält; denn beim Schütteln der wieder hell gewordenen Säure mit Quecksilber kommt die Violettfärbung zurück und bleibt diesmal bestehen.

Dieser Versuch beweist die Konstitution nicht nur der Nitrosulfosäure, sondern damit auch der Nitrosulfosäure; beide müssen die Sulfogruppe an Stickstoff gebunden enthalten und gehören demnach zu den wahren Schwefelstickstoffsäuren. Der einzige Einwand, der gegen die Beweiskraft des Versuches noch geltend gemacht werden dürfte, wäre der, daß man annehmen könnte, die Hydroxylaminsulfosäure spalte sich, wozu sie notorisch große Neigung hat, bei dem Versuch in Hydroxylamin und Schwefelsäure, ersteres werde durch die *Caro*sche Säure zu Stickoxyd oxydiert, welches sich, was nachher noch bewiesen wird, in

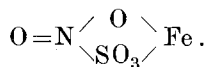
kupferhaltiger Schwefelsäure zur blauen Nitrosulfosäure auflöst. Aber auch diesem Einwand ließ sich leicht begegnen; wäre er stichhaltig, so müßte man den geschilderten Versuch mit dem gleichen Erfolg auch mit Hydroxylamin anstellen können. Das gelang aber nicht; nur die Sulfosäure des Hydroxylamins läßt sich mit *Caro*scher Säure zu Nitrosulfosäure oxydieren.

In dem Augenblick, wo man sieht, daß Nitrosulfosäure glatt in die Bruchstücke Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt, muß natürlich der Gedanke auftauchen, sie wieder daraus zusammen zu setzen. Das gelingt auch; wir haben ja schon im vorigen Abschnitt gesehen, daß sich Stickoxyd in konz. Schwefelsäure in sehr geringem Maße löst, und daß diese Lösung die Eigenschaft hat, sich mit Kupfersulfatlösung blau zu färben. Also entsteht auf diese Weise Nitrosulfosäure. Aber bei ihrer großen Zersetzlichkeit kann es nicht Wunder nehmen, daß man nur sehr kleine Mengen davon erhält. Will man mehr davon auf diesem Wege herstellen, so muß man sich wieder desselben Kunstgriffes bedienen, um ihre Beständigkeit zu erhöhen, wie oben; man muß kupferhaltige Flüssigkeiten anwenden. Man gibt zu 10 ccm gesättigter wässriger Kupfervitriollösung 200 ccm konz. Schwefelsäure und erhält eine schwach grün gefärbte Lösung; leitet man in diese Stickoxydgas, so färben, auch wenn man durch Überleiten von Wasserstoffgas jeden Luftzutritt und damit jede Oxydation des Stickoxyds verhindert, schon die ersten Gasblasen violett, und allmählich wird die Flüssigkeit intensiv blau. Gießt man diese blaue Lösung des nitrosulfosauren Kupfers in Wasser, so zersetzt sie sich; es entweicht Stickoxyd, und in der Lösung bleibt nur das an seiner blaßgrünen Farbe kenntliche Kupfersulfat.

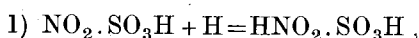
Den gleichen Versuch kann man auch mit Eisenvitriollösung in konz. Schwefelsäure anstellen; man erhält hier eine tief rot gefärbte Lösung von nitrosulfosaurem Eisenoxydul in Schwefelsäure. Gießt man aber diese in Wasser, so zersetzt sie sich nicht; offenbar ist das Ferronitrosulfat viel beständiger als das Kupfersalz und wird durch Wasser nicht gespalten; nur seine Farbe geht dabei von Rot in Braun über. Wir haben also folgende Beständigkeitsabstufung: Reine Nitrosulfosäure ist dermaßen unbeständig, daß sie sich, selbst in konz. Schwefelsäure gelöst, rasch bis auf geringe Spuren zersetzt. Ihr Kupfersalz ist haltbarer; in konz. Schwefelsäure kann man es wenigstens zur Analyse bringen. Das Ferrosalz dagegen ist so beständig, daß

es sogar in wässriger Lösung, solange man diese nicht erwärmt, unzersetzt bleibt.

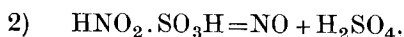
Es ließ sich daher das Entstehen des Ferrosalzes schon beim Einleiten von Stickoxyd in wässrige Eisenvitriollösungen erwarten. In der Tat ist es ja längst bekannt, daß sich unter diesen Umständen Stickoxyd zu einer braunen Flüssigkeit löst; und wir kommen damit aus bisher unerforschem Gebiet wieder in bekannte Gegenden. Die Konstitution dieser braunen Lösung, welche bisher zweifelhaft war, ist damit festgelegt. Sie enthält nitrosulfosaures Eisenoxydul



Nach dem Gesagten kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß Nitrosulfosäure die Zwischensubstanz ist, welche bei Reduktion der Nitrosulfosäure durch Metalle z. B. durch Quecksilber im Nitrometer, die Stickoxydbildung vermittelt. Bei dieser Reaktion reduziert sich in erster Linie die Nitrosulfosäure zur Nitrosisulfosäure:



und diese zerfällt dann in Stickoxyd und Schwefelsäure:



Es ist wohl auch nicht daran zu zweifeln, daß die Stickoxydentwicklung im Gloverturn ebenfalls auf der Zersetzung der blauen Nitrosulfosäure beruht; denn gerade wenn man Nitrosulfosäure in Schwefelsäure von der Konzentration und Temperatur, wie sie erfahrungsgemäß im Gloverturn am besten denitriert wird, mit schwefliger Säure zusammenbringt, kann man die Bildung und auch das Vergehen der blauen Säure am schönsten beobachten. Sie muß also im Gloverturn gebildet werden. Aber wie entsteht sie in ihm? Etwa ebenfalls durch Reduktion der Nitrosulfosäure auf Kosten der schwefligen Säure, welche sich dabei zu Schwefelsäure oxydieren würde? So nahe es läge, und so einfach sich scheinbar der ganze Prozeß im Gloverturn abspielen würde, wenn man diese Frage bejahen würde, muß ich sie doch auf Grund eingehender Untersuchung verneinen. Die Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrosulfosäure ist nicht in Vergleich zu bringen mit der Reduktion durch Kupfer oder Quecksilber.

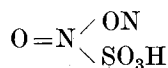
Zu diesem Ergebnis muß man kommen, wenn man genau beobachtet, in welchen Schwefelsäurekonzentrationen die Reduktion durch Metalle, und in welchen die Einwirkung der schwefligen Säure am besten vor sich geht. Die Reduktion durch Kupfer

und Quecksilber gelingt nämlich nur in ganz konzentrierter Schwefelsäure. Wendet man aber eine nitrose Schwefelsäure von etwa nur 80% H_2SO_4 an, so bekommt man keine Nitrosisulfosäure, selbst dann nicht, wenn man für Anwesenheit von Kupfer sorgt und mit stärkeren Reduktionsmitteln arbeitet, beispielsweise mit Zinnchlorür. Und diese Bildung des Kupfersalzes bleibt aus, trotzdem eine starke Säure, in welcher das Kupfersalz schon vorhanden ist, sich ganz gut auf einen Gehalt von 80% H_2SO_4 verdünnen läßt, ohne daß die Blaufärbung verschwindet. Warum? Offenbar, weil in einer 80%igen Schwefelsäure ein großer Teil der Nitrosulfosäure hydrolytisch in salpetrige Säure und Schwefelsäure gespalten ist. Und wenn auf eine solche Säure ein Reduktionsmittel wirkt, so wird es zunächst die leichter reduzierbare salpetrige Säure angreifen und zerstören. Dadurch wird aber das bis dahin gewährte Gleichgewicht zwischen Nitrosulfosäure und salpetriger Säure verschoben; um es wieder herzustellen, gehen erneute Mengen von Nitrosulfosäure in salpetrige Säure über, werden wieder reduziert und so fort. Das Endergebnis ist schließlich nur eine Reduktion der salpetrigen Säure, die natürlich keine blaue Nitrosisulfosäure liefern kann.

Gerade umgekehrt liegt der Fall, wenn man schweflige Säure auf Nitrosulfosäure in schwefelsaurer Lösung wirken läßt. Hier sehen wir in ganz konzentrierter Säure gar keine Wirkung. Erst wenn man stark erhitzt oder sehr lange stehen läßt, tritt geringe Blaufärbung ein. In dem Maße aber, wie man verdünnt, zeigt sich, daß der Eingriff der schwefligen Säure erleichtert wird, und selbst bei Verdünnungen, wo man annehmen muß, daß alle Nitrosulfosäure hydrolytisch in salpetrige Säure und Schwefelsäure gespalten ist, bei 60% H_2SO_4 kann man immer noch nachweisen, daß sich unter dem Einflusse der schwefligen Säure Nitrosisulfosäure bildet; denn die Lösungen geben mit Kupfersulfat immer noch sehr starke Violett-färbung. Wie soll man sich diesen Unterschied erklären? Einfach so, daß man annimmt, daß schweflige Säure auf Nitrosulfosäure überhaupt nicht einwirkt, sondern immer nur auf ihr Spaltungsprodukt, die salpetrige Säure. Daher ist die Einwirkung um so glatter, je mehr von diesem Spaltungsprodukt sich gebildet hat.

Aber entsteht denn bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf schweflige Säure die blaue Nitrosisulfosäure? Wir haben doch bisher in dem Glauben gelebt, dabei

bilde sich Nitrososulfosäure, ONSO_3H ? Wenn jetzt auf einmal aus salpetriger Säure und schwefliger Säure die blaue Nitrosisulfosäure



entstehen soll, so müßte letztere ja nicht nur im Gloverturn, sondern auch in der Bleikammer vorkommen und Zwischenprodukt sein!

Antwort: Das tut sie auch und ist sie auch. Den Beweis dafür wird der nächste und letzte Abschnitt bringen.

V. Die Reaktion in der Bleikammer.

In meiner ersten Mitteilung über den Bleikammerprozeß ist die Frage, wie sich salpetrige Säure zu schwefliger Säure verhält für den Fall, daß stärkere Schwefelsäure vorhanden ist, bis hinauf zu der Konzentration, in welcher sich die Säure in der Bleikammer niederschlägt, etwas stiefmütterlich behandelt worden¹). Auch der Grund dafür ist dort angegeben worden: Die Versuche eignen sich nicht recht für einen Vortrag, weil das Reagens, welches durch seine intensive Blaufärbung auch einer großen Zuhörerschaft die Anwesenheit der kleinsten Menge von salpetriger Säure verrät, die Jodkaliumstärke, versagt, sobald es mit stärkerer Schwefelsäure zusammenkommt. Aber auch im Laboratorium macht die Untersuchung unter diesen Umständen Schwierigkeit; man kann zwar Lösungen von salpetriger Säure in verdünnten Schwefelsäuren herstellen, die ähnlich den früher verwandten wässrigen Lösungen in Bezug auf HNO_2 $\frac{1}{100}$ normal sind, und ebenso $\frac{1}{10}$ -n. Schwefligsäurelösungen; bringt man aber die beiden zusammen, um zu sehen, in welchem Molekularverhältnis sie unter diesen Umständen miteinander reagieren, so kann man das Gemisch erst nach sehr großer Verdünnung, mit Wasser durch Jod titrieren, wodurch ein namhafter Fehler in die Bestimmungen gerät. Zudem gelingen die Titrationsen mit Jod nur, wenn man außerordentlich schnell arbeitet; läßt man allmählich zutropfen, so geschieht genau das, was früher als typisch für die Bleikammer im Wasserglase geschildert worden ist; die Nitrososulfosäure setzt sich mit jeder Spur noch vorhandener salpetriger Säure zu Stickoxyd und Schwefelsäure um, ersteres oxydiert sich wieder zu salpetriger Säure, die erneut mit schwefliger Säure, welche man gerade bestimmen will, zusammentritt; man findet also viel zu wenig davon.

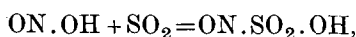
Abhilfe konnte nur geschaffen werden, wenn es gelang, schweflige und salpetrige Säure in größeren Mengen und in konzentrierter Form zusammenzubringen, so daß gegenüber der Menge der Reagenzien die kleinen Analysenfehler zum Verschwinden kamen. Das Mittel dazu hat sich inzwischen gefunden; es besteht darin, daß man die salpetrige Säure in genau bestimmbarer Menge innerhalb einer Schwefelsäure, welche bekannte Mengen von schwefliger Säure enthält, entstehen läßt. Und zwar läßt man sie aus einer Lösung von Nitrosulfosäure in konz. Schwefelsäure entstehen einfach dadurch, daß man diese Lösung in geringer Menge mit einem vielfach größeren Volumen schwächerer Schwefelsäure, in welcher bereits SO_2 gelöst ist, mischt, also stark verdünnt.

Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen angestellt, zuerst mit solcher vom spez. Gew. 1,10 (15% H_2SO_4), dann mit solcher vom spez. Gew. 1,30 (40% H_2SO_4) und schließlich mit einer Säure, wie sie sich in der Bleikammer niederschlägt, spez. Gew. 1,55 (65% H_2SO_4). Von jeder dieser Säuren wurde eine gewisse Menge mit schwefliger Säure so weit gesättigt, daß sie in bezug auf SO_2 $\frac{1}{10}$ -n. war, also im Liter 3,2 g SO_2 enthielt. Die Nitrosulfosäurelösung dagegen war in bezug auf salpetrige Säure $\frac{1}{1}$ -n.; sie enthielt im Liter 47 g HNO_2 und wurde hergestellt durch vorsichtiges Eintragen von 70 g technischem Natriumnitrit in 900 ccm konz. Schwefelsäure und Auffüllen mit Schwefelsäure zum Liter. Wenn, wie früher, 1 Mol. SO_2 mit 1 Mol. HNO_2 in Reaktion trat, so mußten 200 ccm der $\frac{1}{10}$ -n. schwefligen Säure mit 10 ccm der $\frac{1}{1}$ -n. salpetrigen Säure gerade aufgehen. In diesen Mengen wurden daher die beiden stets zusammengebracht. Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, daß man in eine Flasche von 210 ccm Fassungsvermögen 200 ccm der $\frac{1}{10}$ -n. schwefligen Säure gab und dann unter dieselbe mittels einer bis auf den Boden reichenden Pipette 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Nitrosulfosäure schichtete. Darauf wurde ein Stopfen aufgesetzt mit Gasentbindungsrohr, das in der pneumatischen Wanne unter einem graduierten Zylinder mündete und so erlaubte, die Menge der entwickelten Gase zu messen. Durch passendes Schütteln wurde darauf die untere Nitrosulfosäureschicht mit der oberen Schwefligsäureschicht gemischt; die salpetrige Säure wurde frei, trat in Reaktion mit der schwefligen Säure; das etwa entstehende Gas wurde gemessen und dann untersucht; und nach Ende der Reaktion

³⁵) Diese Z. 1904, 1414.

wurde die Flüssigkeit auf 2 l verdünnt und ein angemessener Teil mit Jod auf schweflige Säure titriert.

Als in dieser Weise schweflige Säure und salpetrige Säure zu gleichen Molekülen innerhalb einer Schwefelsäure von 1,10 spez. Gew. zusammengebracht wurden, zeigte sich eine ganz unbedeutende Gasentwicklung; es konnten nur wenige ccm eines Gases aufgefangen werden, das einen glimmenden Span entflammte, also Stickoxydul war. Die Säure, gehörig verdünnt, wurde auf Zusatz von Stärkelösung durch den ersten Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung gebläut. Sie enthielt also gar keine schweflige Säure mehr, und es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, daß auch in dieser stark sauren Flüssigkeit SO_2 und HNO_2 genau wie früher bewiesen, zu Nitrososulfosäure zusammen getreten waren:

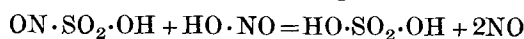


diese hatte sich dann, wie ebenfalls nachgewiesen, in Nitroxyl bzw. Stickoxydul und Schwefelsäure gespalten. Daß an Stelle von 120 ccm Stickoxydul, welche sich (unter Rücksicht auf den Umstand, daß bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde), berechnen, nur wenige ccm wirklich erhalten werden, liegt offenbar daran, daß dieses Gas, wie im Wasser, so auch in Schwefelsäure von 1,10 spez. Gew. recht leicht löslich ist.

Hier haben wir also genau dasselbe Ergebnis, daß uns von wässerigen Lösungen von SO_2 und HNO_2 her bekannt ist: 1 Mol. HNO_2 reagiert mit 1 Mol. SO_2 , wie daraus hervorgeht, daß zu Ende des Versuches alle schweflige Säure verschwunden ist.

Nicht sehr viel anders, aber immerhin etwas abweichend, war das Resultat, als zu einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,30 übergegangen wurde, wenn man dieselbe vor Unterschichten der Nitrosulfosäure auf -10° abkühlte, nach demselben nochmals stark kühlte und dann schnell durch Schütteln beide Schichten miteinander vereinigte. Es entwickelten sich 40 ccm Gas, welches, da es einen glimmenden Span entflammte, Stickoxydul enthielt. Aber auch Stickoxyd war darin; denn es wurde an der Luft braun. Dementsprechend wies die Titration der Säure nach, daß noch 10% der schwefligen Säure vorhanden waren, während die salpetrige Säure natürlich verschwunden war. Auch bei Gegenwart einer Schwefelsäure von 1,30 spez. Gew. verläuft also, wenn die Temperatur sehr niedrig gehalten wird, die Reaktion ganz vorwiegend so, wie in wässriger Lösung; immerhin stellt sich heraus, daß ein kleiner Teil, etwa 10%

der Nitrososulfosäure, in der früher nachgewiesenen Art mit einem zweiten Molekül salpetriger Säure zusammengetreten ist:



Stickoxyd entwickelt hat, und daß dafür etwa 10% der in die Reaktion gebrachten schwefligen Säure unangegriffen blieben. Offenbar tritt also mit wachsenden Schwefelsäurekonzentrationen eine Neigung der Nitrosulfosäure mit salpetriger Säure zu reagieren, hervor, welche sogar imstande ist, einen Teil der salpetrigen Säure am Zusammentreten mit schwefliger Säure zu hindern. Noch weit auffallender zeigt sich diese Neigung, wenn man Nitrosulfosäure und schweflige Säure, ohne sie abzukühlen, übereinander schichtet und dann die Reaktion, welche bei gewöhnlicher Temperatur an der Schichtgrenze sofort ziemlich heftig einsetzt, durch Schütteln vollendet. Es findet eine starke Entwicklung von fast reinem Stickoxyd statt, von dem etwa 80 ccm aufgefangen werden konnten, und die Titration des Säuregemisches wies nach, daß ziemlich genau 20% der in Reaktion gebrachten schwefligen Säure noch vorhanden waren. Es hatten sich also nur $\frac{4}{5}$ der schwefligen Säure mit $\frac{4}{5}$ der salpetrigen Säure zu Nitrososulfosäure verbunden, und der Rest der salpetrigen Säure war mit $\frac{1}{4}$ der entstandenen Nitrososulfosäure zu Stickoxyd und Schwefelsäure zusammengetreten. Es hätten sich in diesem Fall 90 ccm Stickoxyd entwickeln müssen, und nahezu soviel wurde in der Tat gemessen.

Dieser Versuch, mit dem vorigen zusammengehalten, zeigt also, daß die Neigung der Nitrososulfosäure, sich mit salpetriger Säure zu Stickoxyd und Schwefelsäure umzusetzen, mit steigender Temperatur wächst, und zwar schneller wächst, als das Bestreben der salpetrigen Säure, sich mit schwefliger Säure zu Nitrososulfosäure zu vereinigen, sich vergrößert. Die zweite Phase des Bleikammerprozesses tritt also nicht nur mit zunehmender Konzentration der Schwefelsäure, sondern auch mit steigender Temperatur immer mehr in den Vordergrund, so daß auch das Vorhandensein recht beträchtlicher Mengen von schwefliger Säure sie an ihrem Zustandekommen nicht zu hindern vermag.

Noch deutlicher in diesem Sinne verläuft die Reaktion, wenn man sie auf eine Zone lokalisiert, in der sich die schweflige Säure schnell aufbraucht. Dies geschieht einfach in der Weise, daß man der schwefligen Säure, die man, um zu heftiges Einsetzen des Kammerprozesses zu vermeiden, gut gekühlt hat, die Nitrosulfosäure unterschichtet und

nun, ohne zu schütteln, bei Zimmertemperatur stehen läßt. Man sieht dann genau, daß an der Grenzschicht eine lebhaft Gasentbindung einsetzt. Das Gas ist reines Stickoxyd und mißt zum Schluß 160 ccm. In der Säure ist am Ende nicht weniger als 30% aller schwefligen Säure übrig geblieben. Hier hat sich nicht weniger als $\frac{2}{3}$ allen Stickstoffs, der in der angewandten Nitrosulfosäure vorhanden ist, in Gestalt von Stickoxyd abgeschieden. Das ist nur so möglich, daß von je drei Molekülen salpetriger Säure nur zwei mit schwefliger Säure zu Nitrososulfosäure zusammengetreten sind, das dritte hat, trotzdem noch reichlich schweflige Säure vorhanden war, vorgezogen, sich mit einem dieser beiden Moleküle Nitrososulfosäure umzusetzen. Rechnungsgemäß hätte man, $33\frac{1}{3}\%$ aller schwefligen Säure wieder finden müssen; daß merklich weniger, nur 30% gefunden wurden, liegt offenbar daran, daß das entweichende Stickoxydgas etwas Schwefeldioxyd mitgerissen hat.

Wie soll man sich das Verhalten dieses dritten Moleküls salpetriger Säure erklären? Es ist doch notorisch, daß salpetrige Säure gern mit schwefliger Säure reagiert! Hier aber zieht sie vor, Nitrososulfosäure zu zerstören! Warum?

Die Antwort auf diese Frage gibt die genaue Beobachtung der bei dem letztgenannten Versuch auftretenden Erscheinungen. Ich sagte schon, daß an der Schichtgrenze zwischen Nitrosulfosäure und schwefliger Säure die Stickoxydentwicklung ihren Ausgang nimmt. Aber ich muß jetzt hinzufügen, daß sich an dieser Grenze eine intensiv blau gefärbte Zone bildet, in welcher die Gasblasen entstehen. Was diese tiefe Blaufärbung verursacht, das wissen wir nach den Erörterungen im vorigen Abschnitt genau:

Nitrosisulfosäure $\text{ON}-\text{SO}_3\text{H}$, das Reduk-
 OH

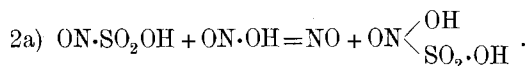
tionsprodukt der Nitrosulfosäure durch Kupfer oder Quecksilber.

Hier kann aber die Nitrosisulfosäure nicht durch Reduktion der Nitrosulfosäure entstanden sein, denn wie am Schlusse des letzten Abschnittes gezeigt, wirkt schweflige Säure auf Nitrosulfosäure nicht. Sie kann hier nur entstanden sein aus dem Produkt des Zerfalls der Nitrosulfosäure, aus der salpetrigen Säure, nachdem diese mit schwefliger Säure zur Nitrososulfosäure zusammengetreten ist, und zwar durch Oxydation der letzteren mittels eines zweiten Mol. salpetriger Säure. Wir kommen also zu dem Schlusse, daß Nitrososulfosäure

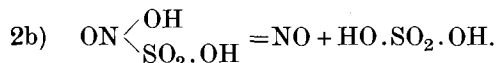
und salpetrige Säure nicht direkt zu zwei Molekülen Stickoxyd und einem Molekül Schwefelsäure durchreagieren, wie es meine bisherige Kammerprozeßgleichung



angibt, sondern daß diese Reaktion in zwei Phasen verläuft. In der ersten entsteht Nitrosisulfosäure und ein Molekül Stickoxyd:

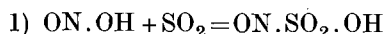


und in der zweiten zerfällt diese Nitrosisulfosäure in Schwefelsäure und wieder ein Molekül Stickoxyd:

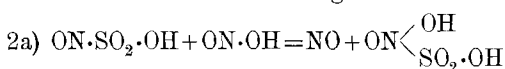


Offenbar ist das Bestreben der Nitrososulfosäure, sich nach Gleichung 2a mit salpetriger Säure zu Nitrosisulfosäure umzusetzen, bei Gegenwart einer Schwefelsäure von 1,30 spez. Gew. so stark, daß es der Neigung der salpetrigen Säure, mit schwefliger Säure zur Nitrososulfosäure zusammenzutreten, mindestens gleichkommt. Der dreiwertige Stickstoff der Nitrososulfosäure bekommt dadurch, daß man sein früheres Lösungsmittel — Wasser — durch Schwefelsäure ersetzt, Neigung, in die vierwertige Form, welche in der Nitrosisulfosäure vorliegt, überzugehen. Ähnliches beobachtet man ja auch, wenn man Salpetersäure möglichst wasserfrei herzustellen sucht; dabei entsteht immer eine gewisse Menge NO_2 .

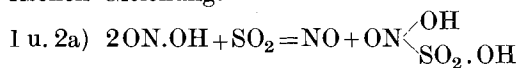
¶ Gehen wir nun über zu den Versuchen mit $\frac{1}{10}$ -n. schwefliger Säure, in Schwefelsäure von 1,55 spez. Gew., also von der Stärke der Kammerensäure, aufgelöst. Hier wiederholen sich alle eben aufgezählten Erscheinungen im verstärkten Maße. Beim Unterschichten von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitrosulfosäure unter 200 ccm dieser $\frac{1}{10}$ -n. schwefligen Säure bemerkt man sofort das Entstehen einer tiefblau gefärbten Grenzzone, aus welcher sich das Stickoxydgas entwickelt. Sorgt man durch gelindes Umschwenken dafür, daß die Reaktion schnell verläuft, wobei die Flüssigkeit ein wenig warm wird, so bekommt man 215 ccm Stickoxyd, d. i. 90% allen Stickstoffgehalts in Form von Stickoxyd; und in der Säure bleiben sehr beträchtliche Mengen von schwefliger Säure zurück, wenn auch die Hälfte nicht ganz erreicht wird, weil wieder ein erheblicher Teil davon durch das Stickoxydgas mit fortgerissen wird. Allein die Menge dieses Stickoxydgases sagt schon genug; jedes Molekül der soeben nach der Gleichung:



entstandenen Nitrososulfosäure nimmt augenblicklich nach der Gleichung:



aus einem zweiten Molekül salpetriger Säure die Hydroxylgruppe auf, setzt ein Molekül Stickoxyd in Freiheit und bildet Nitrosisulfosäure, welche in kurzer Zeit weiter in Schwefelsäure und ein zweites Molekül Stickoxyd zerfällt. Und zwar verläuft Reaktion 2a offenbar schneller als Reaktion 1; die Verwandtschaft zwischen salpetriger Säure und Nitrososulfosäure ist mit der nochmaligen Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure soviel stärker geworden, als die zwischen salpetriger Säure und schwefliger Säure, daß unter diesen Umständen, trotz Anwesenheit von schwefliger Säure im Überschuß, die Reaktion 2a der Reaktion 1 auf dem Fuße folgt, und mit deren summarischen Gleichung:



zum Ausdruck gelangt.

Wir haben hier, im Gegensatz zu der früher geschilderten Bleikammer im Wasserglase, deren analytische Untersuchung auswies, daß zu Anfang ein Mol. $\text{HO} \cdot \text{NO}$ und ein Mol. SO_2 zur Nitrososulfosäure zusammentreten, eine Bleikammer in der Schwefelsäureflasche, wo gleich nacheinander zwei Mol. $\text{HO} \cdot \text{NO}$ auf ein Mol. SO_2 einwirken. Halten wir uns vor Augen, was früher über das Verhalten von Nitrit zu Bisulfit und zu Sulfit gesagt wurde, so kommen wir zu einer merkwürdigen Stufenleiter:

Nitrit und Sulfit wirken kaum aufeinander ein.

Nitrit und Bisulfit wirken sehr lebhaft aufeinander. Läßt man das Gemisch ohne äußere Kühlung, so erwärmt es sich bis zum Siedepunkt und es entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Nitrit auf 3 Mol. Bisulfit das nitrilosulfosaure Salz $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$.

Hält man dagegen die Temperatur niedrig, so läßt sich nachweisen, daß zuerst 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Bisulfit wirkt, dem aber augenblicklich ein zweites folgt, so daß aus 1 Mol. Nitrit und 2 Mol. Bisulfit das hydroxylamindisulfosaure Salz, $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, gebildet wird.

Dagegen wirkt salpetrige Säure auf schweflige Säure in wässriger Lösung so, daß 1 Mol. der ersteren mit 1 Mol. der zweiten zur Nitrososulfosäure zusammentritt.

In stark schwefelsaurer Lösung schließlich folgt dem ersten Mol. salpetriger Säure sofort ein zweites, und es entsteht aus 2 Mol. HNO_2 und 1 Mol. SO_2 die Nitrosisulfosäure,

welche, da sehr unbeständiger Natur, schnell in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt.

Aus dieser Eigenschaft der Nitrososulfosäure, in stark saurer Lösung durch salpetrige Säure schnell zur Nitrosisulfosäure oxydiert zu werden, ergibt sich sofort, daß es unbillig ist, zu verlangen, das Entstehen der Nitrososulfosäure bei Gegenwart von Kammer Schwefelsäure, also in der Bleikammer, müsse nachgewiesen werden. Ein solcher Nachweis ist nicht zu führen, weil ein jedes Mol. Nitrososulfosäure unter Kammerbedingungen sogleich ein Mol. salpetriger Säure aufsucht, um mit ihm unter Entstehung von Stickoxyd und Nitrosisulfosäure zu reagieren.

Aber die letztere sollte sich wenigstens nachweisen lassen!

Dieser Nachweis kann in der Tat geführt werden. Abgesehen davon, daß schon die tiefblaue Zone auf der Grenze zwischen 10 ccm $1/1$ -n. Nitrosulfosäure und 200 ccm $1/10$ -n. schwefliger Säure in Schwefelsäure von 1,55 spez. Gew. deutlich genug das Entstehen der Nitrosisulfosäure unter diesen Umständen erweist, läßt sich auch nach Verschwinden dieser Zone, wenn beide Schichten sich miteinander gemischt haben, und fast aller Stickstoffgehalt des Gemisches in Form von Stickoxyd entwichen ist, der Nachweis führen, daß in diesem Gemisch noch etwas Nitrosisulfosäure vorhanden ist. Zu diesem Behuf stellt man sich eine Lösung von 10 ccm kalt gesättigter Kupfersulfatlösung in 200 ccm konz. Schwefelsäure her. Von dieser, sehr schwach grün gefärbten Flüssigkeit bringt man etwa 20 ccm in ein recht weites Probierglas, hält dies sehr schräg, fast horizontal und schichtet dann aus einem wesentlich engeren Probierglas etwa 20 ccm obigen Säuregemisches vorsichtig darüber. Stellt man dann das weite Glas senkrecht, so bemerkt man an der Grenze beider Säureschichten einen violett gefärbten Ring von nitrosisulfosaurem Kupfer. Man sieht diesen Ring am besten in der Nähe eines Fensters, dem man den Rücken zudreht, also im auffallenden Licht, namentlich wenn man hinter das Glas nicht unmittelbar, sondern in etwa 5 cm Entfernung ein Blatt weißen Papierses bringt und das Auge in gleicher Höhe wie die Grenzschicht hält.

Mittels dieser sehr empfindlichen Reaktion kann man auch den Nachweis führen, daß die Bildung der Nitrosisulfosäure im letztgenannten Versuch aus 10 ccm $1/1$ -n. Nitrosulfosäure und 200 ccm $1/10$ -n. schwefliger Säure keineswegs an die Anwendung von Nitrosulfosäure gebunden ist, daß sie also nicht durch Reduktion der letzteren entstanden ist. Denn wenn man

durch ein zu einer feinen Kapillare ausgezogenes Glasrohr einige Tropfen starker wässriger Natriumnitritlösung unter $\frac{1}{10}$ -n. SO_2 in Schwefelsäure von 1,55 spez. Gew. bringt, so entsteht unter heftiger Stickoxydentbindung ebenfalls Nitrosisulfosäure. Freilich ist die lebhaftere Blaufärbung, welche wir in den früheren Versuchen an der Grenzschicht sahen, hier nicht zu bemerken; denn sie ist nur einer Lösung von Nitrosisulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure eigen, und an letzterer fehlt es hier gerade. Man sieht hier nur, daß sich die Schwefelsäure schwach rötlich färbt. Jedoch eine Probe, über genaunte Kupfersulfatschwefelsäure geschichtet, weist sofort den gedachten violett gefärbten Ring auf.

Aber nicht nur in diesen künstlich hergestellten Gemischen von salpetriger und schwefliger Säure mit Schwefelsäuren, sondern auch in den Bleikammersäuren selbst läßt sich Nitrosisulfosäure nachweisen. Freilich nicht bei normalem Kammergang; denn der normale Betrieb arbeitet eben darauf hin, die Nitrosisulfosäure vollständig in Stickoxyd und Schwefelsäure zu spalten. Es ist mir daher nur einmal, in der Tropfsäure der letzten Kammer eines aus 4 hintereinander geschalteten Bleikammern bestehenden Systems der Firma Kunheim & Co. in Nieder-Schönweide bei Berlin gelungen, mittels gedachter Reaktion mit Kupfersulfat die Nitrosisulfosäure, wenn auch in kleiner Menge, so doch deutlich, nachzuweisen. Aber wenn die Kammer nicht in Ordnung ist, so tritt sogleich Nitrosisulfosäure in Mengen auf. Schon Lunge³⁶⁾ bemerkt, im Anschluß an eine Mitteilung von Bode, daß unter Umständen die Nitrose im Gay-Lussac-Turm dunkelviolett bis zur Undurchsichtigkeit wird und dann mit zahllosen Bläschen von Stickoxyd angefüllt ist. Divers³⁷⁾ hat dann das Auftreten solcher gefärbten Schwefelsäure, in England „purple acid“ genannt, so erklärt, daß schweflige Säure in den Gay-Lussac-Turm gerät und dort mit Nitrosulfosäure in Reaktion tritt. Er erklärt als erster, daß hier dieselbe Substanz entstehe, welche Sabatier durch Behandlung der Nitrosulfosäure mit verschiedenen Reduktionsmitteln dargestellt habe. Daß hier wirklich Nitrosisulfosäure vorliegt, wird man nicht bezweifeln können; und damit wird denn auch der so oft wiederholten Forderung Lunge's, ich möge meine bis dahin hypothetischen Zwischenprodukte in der Bleikammer nach-

weisen, Genüge getan. Und zwar wird sie nachgewiesen, wie man auch meinen früheren Erörterungen³⁸⁾ entsprechend erwarten mußte, nicht beim normalen Kammergang, sondern bei Störungen desselben. Lunge's Bemerkung³⁹⁾ über diesen Punkt „mein Diktum erinnere an das Wort eines Kirchenvaters: Credo quia absurdum est“, trifft also hier nicht zu.

Nachdem wir so das Vorhandensein der Nitrosisulfosäure in der Bleikammer als Zwischenprodukt des Schwefelsäurebildungsprozesses, ihr Entstehen und Vergehen kennen gelernt haben, können wir zurückkommen auf den Punkt, bei dem wir die Reaktion im Gloverturm am Schluß des vorigen Abschnittes verließen. Wir haben dort gesehen, daß auch im Gloverturm Nitrosisulfosäure das Zwischenprodukt ist, welches die Bildung des Stickoxyds vermittelt. Wir haben uns überzeugt, daß sie auch im Gloverturm nicht durch einfache Reduktion der Nitrosulfosäure entsteht, sondern daß vorher salpetrige Säure aus ihr abgespalten sein muß, und wir kommen daher zu dem Schluß, daß auch hier zuerst aus salpetriger und schwefliger Säure Nitrososulfosäure, dann aus dieser und salpetriger Säure Stickoxyd und Nitrosisulfosäure und schließlich aus dieser noch einmal Stickoxyd und Schwefelsäure entsteht. Mit einem Wort: Der Gloverturmprozeß ist genau derselbe wie der Bleikammerprozeß; nur vollzieht er sich bei höherer Temperatur und liefert daher stärkere Schwefelsäure. Der einzige Unterschied ist, daß alle salpetrige Säure der Kammer durch Oxydation von Stickoxyd entstanden ist; die salpetrige Säure des Gloverturms dagegen wird, wenigstens im Anfangsstadium, durch Spaltung von Nitrosulfosäure unter dem Einfluß der Wärme und des dadurch gebildeten Wasserdampfes erzeugt. Der Gloverturm ist demnach nichts anderes, als eine Kombination der alten Kochtrommel, in welcher man früher die Nitrose durch Wasserdampf zu denitrieren suchte, mit einer Bleikammer. In der Kochtrommel verlief die Denitrierung außerordentlich langsam, weil jedes einmal freigemachte Molekül salpetriger Säure verzögernd auf das Freiwerden des nächsten wirkte; durch die Kombination mit dem Kammerprozeß, also durch Zuleiten der Röstgase, wird bewirkt, daß alle salpetrige Säure,

³⁶⁾ Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation Braunschweig 1903, 554.

³⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 1904, 85, 108.

³⁸⁾ Diese Z. 1904, 1779.

³⁹⁾ Diese Z. 1905, 66.

welche frei wird, schnellstens durch Nitroso- und Nitrosisulfosäure hindurch in Stickoxyd übergeführt wird; daher wirkt nichts mehr dem Freiwerden weiterer Mengen von salpetriger Säure entgegen, und die Denitrierung verläuft außerordentlich schnell.

Man muß also Gloverturm, erste Kammer, zweite Kammer usw. als ein einheitliches System zur Überführung von schwefliger Säure in Schwefelsäure betrachten, in dessen erstem Gliede, dem Gloverturm, die Gase am konzentriertesten sind, am lebhaftesten aufeinander wirken, daher auch die höchste Temperatur zeigen, und am meisten Schwefelsäure von der größten Stärke abscheiden. Damit stimmt vollkommen der von Lunge⁴⁰⁾ geführte Nachweis überein, daß ein Kubikmeter Gloverturmraum etwa 200mal soviel Schwefelsäure produziert, als ein Kubikmeter Kammerraum. Und die erste Kammer ist nicht das erste Glied im Produktionssystem, als welche man sie bisher in der Regel betrachtete, sondern das zweite. Sie arbeitet mit wesentlich niedrigeren Temperaturen als der Gloverturm; daher geht in ihr sowohl die Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure als auch die Zerlegung der Nitrosisulfosäure in Stickoxyd und Schwefelsäure ganz erheblich langsamer vor sich. Kann man auch ihre Leistung durch enorme Zufuhr von Salpeter und von Wasser, wie es im modernen Intensivbetrieb geschieht, der, bis zu 12 kg H_2SO_4 für den Kubikmeter Kammerraum liefert (früher war 1—2 kg das Normale) wesentlich erhöhen, so ist doch nicht daran zu denken, daß man mit ihr die Produktionskraft des Gloverturms jemals erreicht. Und noch verdünnter sind die Gase in der zweiten, dritten usw. Kammer; die Reaktionstemperatur fällt also mit dem Fortschreiten des Prozesses ab, die Kammern werden immer kälter, und sie liefern immer weniger und schwächere Schwefelsäure.

In diesen Sätzen scheint ein Widerspruch zu liegen mit der alten Erfahrung, daß eine Bleikammer um so mehr Schwefelsäure zu liefern imstande ist, je stärker man sie kühlt. Es unterliegt ja keinem Zweifel mehr, daß die Ersetzung der Dampfzufuhr durch Einspritzen von Wasser die Produktionskraft der Kammern bedeutend gehoben hat, und das Wesentliche bei diesem Ersatz ist ja, daß man der Kammer weniger Wärme zuführt, als früher, indem man ihr die latente Wärme des Dampfes erspart. Auch sind die Praktiker darin einig, daß im Winter in einem gegebenen Kammerraum mehr Schwefelsäure hergestellt werden kann als im

Sommer; und mehrfach hat man sogar versucht, durch Einbau besonderer Kühlvorrichtungen den Kammerprozeß intensiver zu gestalten, offenbar nicht ohne Erfolg. Man sollte also meinen, durch Herabdrücken der Reaktionstemperatur könne man den Kammergang forzieren, während ich oben gerade das Gegenteil gesagt und behauptet habe, je heißer das Reaktionsgemisch wird, desto mehr Schwefelsäure liefert es.

Aber dieser Widerspruch ist nur ein scheinbarer. Nehmen wir z. B. ein Kammer-system, in welchem, von vorn bis hinten gleichmäßig verteilt, 5 Thermometer angebracht sind, a, b, c, d, e, welche im Sommer die Temperaturen 80°, 70°, 60°, 50° und 40° zeigen mögen. Im Winter kann man der Kammer größere Mengen von Röstgasen zur Verarbeitung zumuten, und die 5 Thermometer zeigen 70°, 60°, 50°, 40° und 30°. Diese Zahlen würden aber nicht so erklärt werden müssen, daß man sagt, in der Umgebung des Thermometers c wird im Winter bei 50° mehr Schwefelsäure produziert, als im Sommer bei 60°, sondern man muß aufstellen, daß dasselbe Gasgemisch, welches bei 50° reagiert, im Sommer erst in der Nähe des Thermometers d, im Winter aber, weil vorher stärkere Kondensation stattgefunden hat, schon bei Thermometer c auftritt. Ich nehme in der Tat an, daß es durch Kühlung überhaupt unmöglich ist, die Reaktionstemperatur des aus Luft, Stickoxyd, salpetriger Säure, Wasserdampf und schwefliger Säure bestehenden Gasgemisches zu beeinflussen, wohl aber kann man dadurch die Menge Schwefelsäure, welche sich in ihm niederschlägt, erhöhen, und kann dadurch die Zusammensetzung des Gasgemisches erheblich ändern, so daß es eine neue, niedrigere Reaktionstemperatur erhält. Und diese liest man am Thermometer ab und meint dann, man habe die Reaktionstemperatur herabgedrückt. In Wirklichkeit hat jedes Gasgemisch nur eine einzige bestimmte Reaktionstemperatur, so wie ein bestimmtes Wasserstoffluftgemisch nur eine Verbrennungstemperatur und wie der Wasserdampf nur einen Siedepunkt hat. Man mag einen Wasserdampfstrom in einer Kühlschlange mit viel oder wenig Wasser kühlen, was an Dampf übrig bleibt, hat immer noch 100°.

Überhaupt ist der Vergleich einer Schwefelsäurefabrik mit einem Destillierapparate gar nicht ungeeignet, die hier aufgeworfenen Fragen dem Verständnis näher zu bringen. Die Leistung eines Destillierapparates, der mit gegebener Kühlschlange, Feuerung und Kühlwassermenge eine bestimmte Menge Destillat liefert, kann ich in gewissem Maße

⁴⁰⁾ Handbuch S. 594.

erhöhen, wenn ich stärker feue. Denn dadurch steigt der Druck im Apparat, die Temperatur im Dampf und in der Kühlschlange; und das Kühlwasser wird, weil zwischen innen und außen ein stärkerer Temperaturabfall zustande kommt, als früher, besser ausgenutzt. Noch mehr aber kann ich die Destillatmenge erhöhen, wenn ich zugleich die Kühlwassermenge vergrößere. Ganz ähnlich muß in einer Schwefelsäurefabrik die Wärmemenge, welche bei der Reaktion entsteht, auf irgend eine Weise abgeführt werden, und der einzige, allgemein angewandte Weg dazu ist die Ausstrahlung durch die Kammerwände. Erhöhe ich die Menge abgerösteten Kiesel, Sorge ferner durch reichliche Zufuhr von Salpeter dafür, daß das Gasmisch aus Stickoxyd, salpetriger Säure, schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft eine höhere Reaktionstemperatur bekommt, so zeigen die Kammern eine höhere Innentemperatur, die Bleiwände werden ebenfalls heißer und strahlen also mehr Wärme aus. Die Folge ist größere Schwefelsäureproduktion trotz höherer Temperatur. Noch mehr aber werde ich die Produktion steigern können, wenn ich die Kammern künstlich kühle. Scheinbar drücke ich dadurch die Reaktionstemperatur herab; in Wirklichkeit ändere ich dadurch das Reaktionsgemisch so ab, daß gleiche Gemische jetzt dem Kiesel so viel näher auftreten als früher.

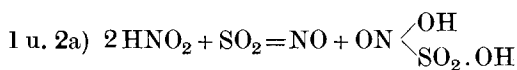
Aber warum muß die Reaktionswärme abgeführt werden? Könnte man sie nicht bei dem Reaktionsprodukt, der Schwefelsäure, lassen und diese meinetwegen recht heiß abfließen lassen? Wenn es richtig sein soll, daß bei höherer Temperatur mehr Schwefelsäure gebildet wird, als bei niedriger, so möchte man annehmen, daß es nur gut sein kann, wenn man das Reaktionsprodukt recht heiß läßt und damit auch dem ganzen Kammerinhalt hohe Temperatur zusichert!

Aus diesem Widerspruch kommen wir nur heraus, wenn wir annehmen, daß in der Kammer keineswegs Gase und Flüssigkeiten (in Nebel- oder Dunstform) miteinander reagieren, wie bisher allgemein angenommen wird, sondern ausschließlich Gase, und daß die Nebelbildung, welche man wirklich beobachtet, nicht von den aufeinander reagierenden Körpern, sondern vom Reaktionsprodukt, der Schwefelsäure, herrührt. Und wenn wir ferner annehmen, daß die Reaktion eine umkehrbare ist, daher nur dann fortschreitet, wenn man ihr Produkt, die Schwefelsäure, stetig fort schafft. Für beide Annahmen finden sich viele Wahrscheinlichkeitsbeweise. Daß ein Wasserdampfstrahl

und auch ein Strahl von Wasserstaub, wie man ihn jetzt in der Regel zur Befeuchtung des Kammerinneren anwendet, sich schon in Luft von mittlerer Temperatur und normalem Feuchtigkeitsgehalt in kurzer Entfernung von der Eintrittsstelle zu unsichtbarem Dampf auflöst, lehrt der Augenschein. Warum soll es in der Bleikammer anders sein, wo die Luft warm und durch einen Regen von mittelstarker Schwefelsäure getrocknet ist? Daß schweflige Säure an der Luft keine Nebel bildet, weiß man; daß salpetrige Säure sich ebenso verhält, habe ich bei den zahllosen Oxydationsversuchen mit Stickoxyd, welche im Abschnitt III dieser Abhandlung beschrieben sind, gesehen. Warum soll ein Gemisch aller dieser Körper nicht mehr ein Gasmisch sein, sondern Dunstform annehmen? Allerdings scheidet es Flüssigkeitströpfchen aus, aber aller Wahrscheinlichkeit nach nicht vor der Reaktion, sondern nach derselben, zum mindesten nach der ersten Phase, der Bildung der Nitrososulfosäure. Lunge hat freilich für seine Theorie die Existenz von wasserärmeren und wasserreicheren Stellen des Reaktionsgemisches nötig; in jenen soll sich die Nitrososulfosäure bilden und in diesen wieder spalten. Er kommt daher nicht gut ohne die Annahme von Nebeln und Dünsten, die anders zusammengesetzt sind, aus. Wir brauchen diese Annahmen, welche ohnehin der inneren Wahrscheinlichkeit entbehren, nicht mehr; wir brauchen nur noch den Nachweis, daß die Reaktion zwischen salpetriger und schwefliger Säure unter Bleikammerbedingungen umkehrbar ist. Bei Gegenwart von Wasser und sehr verdünnter Schwefelsäure ist sie es, wie wir ja wissen, nicht; es ist ja früher eingehend nachgewiesen worden, daß aus den beiden Nitrososulfosäure entsteht, daß diese aber zerfällt in Schwefelsäure und Stickoxydul bzw. Nitroxyl. Aber die Reaktion wird zu einer umkehrbaren, wenn sie sich bei Gegenwart von Schwefelsäure von 1,55 spez. Gew. vollzieht; das geht aus der Tatsache hervor, daß sie in solcher Schwefelsäure niemals vollständig verläuft. Schon Lunge⁴¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß geringe Mengen von schwefliger Säure und salpetriger Säure zusammen in Kammer-säure vorkommen können, was als Beweis dafür anzusehen ist, daß die Reaktion zwischen beiden nie ganz zu Ende geht. Ich kann diese Angabe bestätigen, wenn auch der bestimmte Nachweis gar nicht so leicht zu führen ist. Er gelingt aber in folgender Weise: Unter 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. schwef-

41) Diese Z. 1905, 65.

lige Säure in Schwefelsäure von 1,55 spez. Gew. schichtet man 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Nitrosulfosäure und gießt das Ganze einige Male um, damit beide Flüssigkeiten sich gut miteinander mischen. Man erhält unter heftiger Stickoxydentbindung eine rötlich gefärbte Säure, welche noch so große Mengen von Nitrosulfosäure enthält, daß sie nicht nur durch Schichten über Kupfersulfatschwefelsäure den violetten Ring zeigt, sondern, direkt mit einigen Tropfen wässriger Kupfersulfatlösung gemischt, sich violett färbt. Die Mengenverhältnisse sind in diesem Fall so gewählt, daß sie der summarischen Gleichung



entsprechen würden; doch kann man die Reaktion nie genau in den Rahmen dieser Gleichung zwingen, weil das entweichende Stickoxydgas stets etwas schweflige Säure mitreißt. Die rötliche Säure enthält demnach in viel Schwefelsäure ein wenig Nitrosulfosäure und etwas salpetrige Säure gelöst; schweflige Säure ist in ihr nicht nach zuweisen. Man fügt daher auf 100 ccm noch etwa 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. SO_2 (in Schwefelsäure 1,55 spez. Gew.) hinzu und schüttelt um. In der Regel wird man jetzt den Nachweis führen können, daß schweflige Säure vorhanden ist. Man gibt dazu in 200 ccm Wasser etwa 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von essigsaurem Natrium, etwas Stärkelösung und färbt durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung blau. Gießt man 10 ccm unserer rötlichen Schwefelsäure hinein und rührt um, so entfärbt sich die Flüssigkeit; nach einigen Sekunden allerdings wird sie wieder blau, weil nun die salpetrige Säure, welche noch darin ist, ebenso auch die aus Stickoxyd (von der Zersetzung der Nitrosulfosäure her) frisch entstehende auf den Jodwasserstoff wirkt und aus ihm Jod in Freiheit setzt. Ohne den Zusatz von essigsaurem Natrium tritt in der stark mineral-sauren Lösung letztere Reaktion, die Blaufärbung, fast so schnell ein, wie die Entfärbung; man kann also diese kaum beobachten. Ersetzt man die Schwefelsäure durch Essigsäure, so wird dadurch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff stark verzögert, die Entfärbung des Jods durch schweflige Säure aber nicht; man gewinnt also zwischen den beiden Reaktionen Zeit, und die Entfärbung hebt sich deutlich heraus.

Ist sie gelungen, so kann man den Nachweis führen, daß in der rötlichen Säure noch salpetrige Säure enthalten ist. Man gießt sie zur Lösung einiger Körnchen Diphenyl-

amin in wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure und erhält die für salpetrige Säure typische intensive Blaufärbung. Jetzt muß nur noch der Nachweis geführt werden, daß die Diphenylaminreaktion mit Nitrosulfosäure nicht eintritt. Zu dem Behufe schüttelt man einige Tropfen Eisenvitriollösung, in viel konz. Schwefelsäure mit einigen Tropfen Nitrosulfosäure versetzt, mit Quecksilber. Es entsteht eine bordeauxrot gefärbte Lösung von nitrosulfosaurem Eisen. Gibt man hierzu ein wenig Diphenylamin in konz. Schwefelsäure, so entsteht keine Blaufärbung, außer an der Oberfläche der Flüssigkeit, wo ein wenig Stickoxyd abdunstet und sogleich in salpetrige Säure übergeht.

Nitrosulfosäure färbt also Diphenylamin nicht. Wir haben aber in einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,55, welche notorisch schweflige Säure und Nitrosulfosäure enthielt, die Diphenylaminreaktion bekommen. Also muß auch noch salpetrige Säure dagewesen sein. Diese kann demnach in einer derart starken Schwefelsäure neben schwefliger Säure bestehen; d. h. die Reaktion zwischen den beiden ist umkehrbar.

Damit, daß diese Reaktion umkehrbar wird in dem Maße, wie man von verdünnter Schwefelsäure als Lösungsmittel zu stärkerer fortschreitet, stimmt auch gut überein, daß sie in noch stärkerer Schwefelsäure gar nicht mehr eintritt. Wir haben ja schon im Abschnitt IV gesehen, daß die Lösung von salpetriger Säure in konz. Schwefelsäure, die Nitrosulfosäure, auf schweflige Säure überhaupt nicht wirkt. Und noch etwas anderes findet damit seine Erklärung; der Umstand nämlich, daß Stickoxydul im Bleikammerprozeß nicht entsteht. Ich war früher der Ansicht⁴²⁾, daß diejenigen Moleküle von Nitrosulfosäure, welche keine Gelegenheit haben, mit salpetriger Säure zusammenzutreffen und weiter zu reagieren, in Stickoxydul und Schwefelsäure zerfallen müßten, und daß man auf diese Weise gut die Stickstoffverluste im Bleikammerprozeß erklären könne. Das geht jetzt nicht mehr an. Wenn der Prozeß umkehrbar ist, so zerfällt der Teil der Nitrosulfosäure, welcher nicht im Sinne der Gleichung 2a weiter reagiert, in salpetrige Säure und schweflige Säure zurück. In der Tat hat J. K. H. Inglis⁴³⁾, welcher vor kurzem die eine Bleikammer verlassenden Gase durch sehr starke Abkühlung verflüssigt und dann fraktioniert hat, Stickoxydul in denselben nur in Spuren auffinden können.

⁴²⁾ Liebigs Ann. 241, 247.

⁴³⁾ Journ. Chem. Soc. Ind. 1904, 643.

Aber der wichtigste Schluß, den wir aus der Umkehrbarkeit der Bleikammerreaktion ziehen müssen, ist, daß sie nur fortschreiten kann, wenn man ihr das Reaktionsprodukt, die Schwefelsäure, stetig entzieht. Und das ist nur dadurch möglich, daß man die Schwefelsäure in flüssiger Form durch Abkühlung niederschlägt. Ein Bleikammerprozeß, dem alle in der Reaktion auftretende Wärme erhalten bliebe, ist also undenkbar; denn bei ihm würde die Schwefelsäure aus den gasförmigen Reagenzien in Gasform entstehen, und die Anwesenheit nur geringer Mengen davon würde sogleich die umgekehrte Reaktion auslösen, den Prozeß also zum Stillstand bringen. Denkbar aber wäre es, die Bleikammer so wenig zu kühlen, daß damit die Verdampfungswärme der Schwefelsäure ausgeglichen wird, und sie sich flüssig niederschlagen kann, daß aber doch die Temperatur, bei welcher sie niederschlägt, so hoch ist, daß weit stärkere Säure entsteht, wie bisher üblich. In die Praxis übersetzt haben wir diesen Fall im Gloverturn, aus dem direkt eine Schwefelsäure von 1,75 spez. Gew. entsprechend 80% H_2SO_4 abfließt. Auf dem Weg in dieser Richtung befindet sich auch der moderne Intensivbetrieb der Bleikammer, mit dem man nicht nur mehr Schwefelsäure im gleichen Kammerraum erhält, wie früher, sondern infolge der höheren Temperaturen auch stärkere. Indessen ist doch zu betonen, daß allen Bemühungen, in diesem Sinne noch weiter zu schreiten, ein natürliches Hindernis sich entgegenstellt in der Eigenschaft einigermaßen konz. Säure, sich mit salpetriger Säure zu Nitrosulfosäure, den Bleikammerkristallen zu verbinden, und dadurch sofort das Reaktionsgemisch erheblich abzuschwächen. So weit darf man also das Bestreben, zu konzentrierteren Säuren im Kammerprozeß zu gelangen, nicht treiben. Nun nimmt die Beständigkeit der Nitrosulfosäure und damit die Möglichkeit ihrer Bildung nicht allein zu mit der Stärke der Schwefelsäure, sondern auch ab mit der Erhöhung der Temperatur; dieselbe Schwefelsäure von 60° Bé., welche im kalten Gay-Lussac'schen Turm salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosulfosäure aufnimmt, gibt sie im Gloverturn bei einer um 100° höheren Temperatur wieder ab. Man kann also dem Schaden, welcher droht durch Nitrosulfosäurebildung infolge allzu starker Konzentration der niederfallenden Schwefelsäure, einigermaßen entgegenarbeiten durch hohe Temperatur. Und da wir ferner gesehen haben, daß hohe Temperatur auch die Reaktion beschleunigt, also die Produktion erhöht, so kommen wir zu dem Schluß, daß ein Kammer-

betrieb in der Regel um so rationeller sein wird, je höhere Temperatur er ausweist; indem er dann sowohl viel als auch starke Schwefelsäure zu liefern imstande ist. Eine obere Grenze ist der Temperatur nur dadurch gesetzt, daß, wenn die Schwefelsäure allzu stark wird, sie salpetrige Säure aus dem Reaktionsgemisch aufnimmt und Nitrosulfosäure bildet. Da jedoch der Prozeß unter Gloverturnbedingungen noch ganz glatt verläuft, so wird man ohne großen Fehler sagen können, daß die höchst mögliche Temperatur, bei welcher der Kammerprozeß noch gut verläuft, 130°, und die höchste Konzentration der niederfallenden Schwefelsäure mit 80% H_2SO_4 gleich 61° Bé. gegeben ist.

Leider aber wird dieses Ideal nur im Gloverturn erreicht. Durch die Säureproduktion in ihm ist das Gasgemisch schon so verschlechtert worden, daß bei dieser hohen Temperatur und hohen Schwefelsäurekonzentration der stationäre Zustand des umkehrbaren Kammerprozesses, wo Reaktion und Gegenreaktion einander das Gleichgewicht halten, mit dem Austritt der Gase aus dem Gloverturn erreicht ist. Der Prozeß kommt also zum Stillstand; um ihn wieder zu beleben, muß man die Temperatur etwas abfallen lassen. Das geschieht ganz von selbst beim Übertritt der Gase in die erste Kammer infolge der starken Wärmeabstrahlung durch die Bleiwände. Aber da zeigt sich ein anderer Übelstand; der Kammerprozeß kommt zwar wieder in Gang, aber da die Feuchtigkeitsverhältnisse des Gasgemisches noch auf Bildung sehr starker Säure (von 60—61° Bé.) stimmen, so schlägt sich auch in der Kammer diese Säure nieder. Sie nimmt aber jetzt, was sie bei der höheren Temperatur im Gloverturn nicht konnte, salpetrige Säure auf; es entstehen Bleikammerkristalle, und dadurch wird in kurzer Frist das Reaktionsgemisch weiter verschlechtert, bis es schließlich kaum mehr Stickstoff enthält, also auch keine Schwefelsäure mehr bilden kann. Dagegen gibt es nur ein Mittel, Zufuhr von Wasser. In dem Maße, wie die Kammergase durch Schwefelsäureabscheidung schlechtere Zusammensetzung annehmen, fällt also auch die Temperatur, bei welcher die Reaktion eben noch eintritt, und im selben Maß muß man durch Wasserzufuhr die niederfallende Schwefelsäure so weit abschwächen, daß die Nitrosulfosäurebildung eben hintangehalten wird. Es ist also eine Forderung der Theorie, welche mit der Praxis im vollen Einklang steht, daß der Bleikammerprozeß, je mehr er fortschreitet, desto schwächere Säure liefert. Aber es ist auf der anderen Seite eine Forderung der Technik, daß der Schwe-

felsäurefabrikant möglichst hochgrädige Säure herstelle, und zwar mit einer gegebenen Einrichtung möglichst viel davon, also möglichst billig.

Das Mittel dazu hat sich im modernen Intensivbetrieb gefunden. Man ändert die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches so ab, daß es eine höhere Reaktionstemperatur bekommt. Und das geschieht, da man am Verhältnis von schwefliger Säure zu Stickstoff und Sauerstoff kaum etwas ändern kann, und die Wassermenge, wie wir soeben gesehen haben, sich durch den Konzentrationsgrad, welchen die niederfallende Schwefelsäure höchstens haben darf, von selbst ergibt, ausschließlich durch Vermehrung des Gehaltes an Stickoxyd und damit an salpetriger Säure, also durch reichliche Salpeterzufuhr. Man sorgt im Intensivbetrieb dafür, daß im gleichen Kammerraum stets erheblich größere Salpetermengen im Umlauf sind, als früher üblich war. Unter dem Druck dieser größeren Mengen erfolgt das Zusammentreffen von Schwefligsäuremolekülen mit solchen von salpetriger Säure häufiger, als ohne ihn; die Reaktionswärme nimmt zu; die Reaktionstemperatur erhöht sich; die Produktion an Schwefelsäure für den Kubikmeter Kammerraum steigt. Alles andere ergibt sich dann von selbst; infolge der erhöhten Produktion am Anfang des Kammer-systems hat das Ende nichts mehr zu tun und wird kalt; um auch ihm Arbeit zu geben, wird man die Kiesöfen forzieren oder neue dazu stellen. Dem vermehrten Salpeterumlauf gegenüber erweisen sich Gay-Lussac und Glover zu klein, man wird sie also vergrößern. Nur eins bleibt beim alten; die Bleikammer selbst, also gerade der Teil, welcher am meisten Platz und Anlagekapital beansprucht. Sie leistet aber jetzt bis zum Zehnfachen dessen, was sie früher produzieren konnte.

Aber der Intensivbetrieb und der Übergang zu ihm hat auch seine Schattenseiten. Nicht selten wird es vorkommen, daß der gesteigerten Produktionskraft der Kammer die Leistung der Kiesöfen nicht folgen kann. Infolge von zu kleiner Ofenanlage oder von Störungen im Ofenbetrieb wird oft genug alle schweflige Säure schon vor Ende des Kammer-systems in Schwefelsäure übergeführt sein; der Rest des Systems liegt dann aber keineswegs nur unbenutzt da, sondern er wirkt dazu in einer Weise schädlich, wie man es bisher nicht allgemein geglaubt und den wenigen, die es geglaubt haben, immer wieder abgestritten hat. In ihm verwandelt sich selbstverständlich die salpetrige Säure teilweise oder ganz in Stickstoffdioxyd.

Nach den Versuchen in Abschnitt III über Oxydation von Stickoxyd mit Stickstoffluftgemisch (enthaltend 10% O) sollte man annehmen, daß in den Abgasen einer Bleikammer, wo man nur mit etwa 6% O, aber mit etwas wärmeren Gasen zu tun hat, die Überführung der salpetrigen Säure in Stickstoffdioxyd nach etwa 5 Minuten vollständig ist. Das wäre nun weiter nicht schlimm, wenn dieses Stickstoffdioxyd im Gay-Lussac vollständig und glatt zu salpetriger Säure und Salpetersäure absorbiert würde. Erfahrene Praktiker auf dem Gebiete des Bleikammerbetriebes haben dies aber von jeher bestritten und haben aufgestellt, NO_2 löse sich schlechter in Schwefelsäure als N_2O_3 . *Lunge*⁴⁴⁾ ist diesen Ansichten stets entgegengetreten und hat sie als irrtümlich hingestellt. Wir wissen aber jetzt aus den Untersuchungen in Abschnitt III, daß sie dies nicht sind, und daß die Praktiker hier ganz Recht haben. NO_2 löst sich sogar in konz. Schwefelsäure nicht so leicht als N_2O_3 , und zu dem mechanischen Verlust durch schlechtere Löslichkeit kommt sogar noch ein chemischer Verlust durch die ebenfalls im Abschnitt III nachgewiesene Zersetzung. In der schwächeren Säure, mit welcher der Gay-Lussac-Turm gespeist wird, dürfte der Unterschied zwischen N_2O_3 und NO_2 daher eher noch größer sein.

Ein Gay-Lussac, der für den regelmäßigen Betrieb eines Kammer-systems, wo also am Ende der letzten Kammer gerade alle schweflige Säure oxydiert ist, eben groß genug ist (und größer wird man ihn ja aus ökonomischen Gründen nie bauen) erweist sich also zu klein, wenn das System schwächer beansprucht wird, sein Ende tot liegt und der salpetrigen Säure Gelegenheit gibt, zu Stickstoffdioxyd überzugehen. Er wird dann auf seiner ganzen Länge von roten Dämpfen erfüllt sein und solche am Ende in die Luft treten lassen. Das sind aber nur die sichtbaren Stickstoffverluste; zu ihnen kommen noch die unsichtbaren durch Zerfall des NO_2 in chemisch wertlose Gase, vermutlich Stickstoff und Sauerstoff oder Ozon.

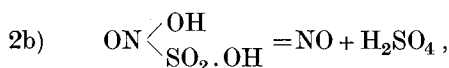
Der Vorschlag von *Benker*⁴⁵⁾, um solche NO_2 -Bildung in der letzten Kammer hintanzuhalten, ihr noch einmal frische Röstgase zuzuführen, ist daher nicht so sehr von der Hand zu weisen, wie dies *Lunge* tut. Er wird sich nicht überall empfehlen, aber in Fällen, wo die Ofeneinrichtung für die Kammeranlage zu klein ausgefallen ist, mag er wohl angebracht sein.

⁴⁴⁾ Handbuch S. 552.

⁴⁵⁾ Handbuch S. 553.

Besser ist es natürlich, wenn Kammer- und Ofenanlage genau in dem Größenverhältnis zu einander stehen, daß bei normalem Gang gerade alle schweflige Säure am Ende des Systems in Schwefelsäure übergeführt ist. Da sich jedoch Störungen nie ganz vermeiden lassen und sich gerade bei Intensivbetrieb, wo die Röstgase unter Umständen schon in 20 Minuten die ganze Fabrikation durchwandert haben (früher rechnete man dafür 3—5 Stunden), schnell durch die ganze Einrichtung fortpflanzen, so wird sich auch die Stickstoffdioxydbildung und damit der geschilderte Stickstoffverlust nicht mit Sicherheit und auf die Dauer verhindern lassen.

Ein Mittel gäbe es freilich dagegen: Man verfälle in das andere Extrem und baue die Kammeranlage so klein, bzw. man betreibe sie so intensiv, daß an ihrem Ende selbst bei normalem Gang immer noch etwas schweflige Säure und damit auch Stickoxyd vorhanden ist. Dann wird sie bei allfällig vorkommender geringerer Zufuhr von Röstgasen immer noch vor der Stickstoffdioxydbildung geschützt sein. Aber eine solche Kammer würde bei normalem Gange das zeigen, was man bisher mit Recht als fehlerhaft betrachtet: der Kammerprozeß setzt sich im Gay-Lussac-Turm fort; weil dieser aber kalt gehalten wird, bleibt Reaktion



die Spaltung der Nitrosisulfosäure in Stickoxyd und Schwefelsäure, aus; und die Säure fließt aus dem Turm rot, schäumend von Stickoxyd, ab (Purple acid der Engländer.). Bis sie auf den Glover gebracht ist, hat sie schon erheblich Stickoxyd, das unwiederbringlich verloren ist, abgegeben. Aber auch im Gay-Lussac-Turm selbst mag sich ein Teil der Nitrosisulfosäure unter Entwicklung von Stickoxyd spalten. Dieses findet aber bei der Geschwindigkeit des Gasstromes nicht die etwa 5 Sekunden, welche nötig sind, um es bei der Sauerstoffarmut des Gases vollständig zu oxydieren; es entweicht aus dem Turm als Stickoxyd und bildet, wenn es mit der sauerstoffreicheren atmosphärischen Luft zusammenkommt, schnell rote Dämpfe. Hier haben wir also den Stickstoffverlust in Gestalt von Stickoxyd, im vorigen Falle geschah der Verlust in Form von Stickstoffdioxyd. Hier haben wir ein farbloses Gas, welches den Gay-Lussac durchzieht und erst an der Luft gelb wird; dort ist der Turm ganz von gelbem Gas erfüllt, welches sich in der Säure nicht lösen will. Hier ist der Kammerprozeß

zu langsam gegangen, dort zu schnell; hier ist schweflige Säure übrig geblieben, dort wurde sie zu früh vollständig oxydiert. Hier war die Kammer zu klein; dort war sie zu groß. Nach außen hin ist die Erscheinung dieselbe; der Gay-Lussac entläßt gelbe Dämpfe, erst die genauere Betrachtung lehrt, daß diese aus zwei voneinander ganz verschiedenen Ursachen auftreten können.

Fehler bedeuten sie beide, und der Mittelweg, wo am Ende der Kammer eben alle schweflige Säure verschwunden ist, und der Gay-Lussac keine gelben Dämpfe gibt, ist natürlich der beste. Aber das Ende der Kammer ist nun einmal die Achillesferse des ganzen Systems; und es wird nicht gelingen, dauernd und ohne Schwanken diesen Mittelweg genau zu verfolgen. Es ist daher die Frage angebracht, welcher von den beiden Fehlern, wenn solche doch einmal unausbleiblich sind, der kleinere ist? Soll man die Kammer lieber etwas zu groß nehmen auf die Gefahr hin, daß etwas NO_2 entweicht, oder zu klein und mit der Möglichkeit rechnen, daß ein wenig NO verloren geht?

Ich halte das letztere für richtiger. Einmal entspricht es dem modernen Zuge der Technik, mit möglichst kleinen Anlagemitteln die höchsten Ergebnisse zu erzielen, dann aber scheinen die Praktiker bereits in diesem Sinne entschieden zu haben. Denn Lunge⁴⁶⁾ sagt: „Notorisch zeigen gerade in den bestgeführten Werken die aus dem Gay-Lussac-Turm direkt in die Luft austretenden Gase eine schwach orangegelbe Farbe, jedenfalls hauptsächlich herrührend von Stickoxyd. Die meisten Fabrikanten halten es für ein schlechtes Zeichen, wenn diese gelben Dämpfe gar nicht mehr auftreten.“ In der Tat kann das Verschwinden ein schlechtes Zeichen sein, indem es andeutet, daß der Kammergang sich verändert von dem kleineren Fehler, der durch Stickoxydverlust gekennzeichnet ist, nach dem Mittelweg zu. Denn bald wird der Mittelweg überschritten sein, und der große Fehler tritt ein; es entsteht NO_2 , und dieses wird im Gay-Lussac-Turm schlecht absorbiert; vor allem aber läuft man Gefahr, daß es sich schon in der letzten Kammer mit der hier recht schwachen Bodensäure zu salpetriger Säure und Salpetersäure umsetzt. Die letztere ist aber, wenn diese Säure nicht etwa auf den Gloverturn kommt, für den Kammerprozeß verloren.

Der kleine Fehler wird dem Praktiker immer lieber sein, als der große. Aber vielleicht läßt auch er sich vermeiden; und ich möchte mir zum Schlusse dieser

⁴⁶⁾ Handbuch S. 555.

langen theoretischen Erörterungen, damit sie nicht ganz ohne Folgerungen für die Praxis ausgehen, erlauben, einen dahinzielenden Vorschlag zu machen. Wie wäre es, wenn man, genau wie es jetzt bereits in den „bestgeführten Werken“ zu geschehen scheint, einen Rest von schwefliger Säure und damit auch von Stickoxyd in den Gay-Lussac treten ließe, ihn aber dort in der Weise zugute machte, daß man die frische Salpetersäure, welche man ohnehin zur Deckung der Salpeterverluste dem System ständig zuführen muß, nicht in den Gloverturn gibt, wie jetzt allgemein üblich, sondern vorher mit der Absorptionssäure den Gay-Lussac passieren läßt? Im Abschnitt IV haben wir ja gesehen, daß die Nitrosulfosäure, die „purple acid“, welche unter diesen Verhältnissen leicht auftritt, und infolge ihrer Zersetzlichkeit Verluste bedingt, durch Salpetersäure in stark schwefelsaurer Lösung glatt zur beständigen Nitrosulfosäure oxydiert wird. Die Salpetersäure selbst geht dabei auch in Nitrosulfosäure über, eine Umwandlung, welche sie im Gloverturn, bevor sie in Wirksamkeit treten kann, ohnehin durchmachen muß. Sogar diejenigen Reste von schwefliger Säure, welche selbst im Gay-Lussac keine Gelegenheit mehr finden, mit salpetriger Säure zu reagieren, würden hier zur Absorption kommen, denn auch schweflige Säure tritt in stark schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure leicht zu Nitrosulfosäure zusammen.

Der Vorschlag hat jedenfalls das für sich, daß er leicht und ohne wesentliche Umänderungen von jedem Schwefelsäurefabrikanten ausgeführt werden kann. Vielleicht bringt er der Theorie die Bestätigung durch die Praxis.

Bei der Ausführung der beschriebenen, zum Teil sehr schwierigen Versuche hat mich Herr Dr. M. K ö b n e r mit großer Ausdauer und vielem Verständnis unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Aus vorstehenden Untersuchungen ergibt sich folgendes:

1. Stickoxyd geht beim Zusammenreffen mit Sauerstoff schnell in das Anhydrid der salpetrigen Säure N_2O_3 über, und dieses oxydiert sich langsam weiter zu Stickstoffdioxyd NO_2 bzw. N_2O_4 . Die beiden Reaktionszeiten verhalten sich zueinander etwa wie 1 : 100.

2. In der sauerstoffarmen Luft der Bleikammer gebraucht das Stickoxyd schon

für die Oxydation bis zur salpetrigen Säure eine Zeit von etwa 3 Sekunden; zur Weiteroxydation zum Stickstoffdioxyd würden demnach rund 5 Minuten nötig sein. Da es unwahrscheinlich ist, daß in der Bleikammer N_2O_3 und SO_2 -Moleküle so selten zusammentreffen sollten, daß erstere Zeit zur Weiteroxydation zum N_2O_4 gewännen, so muß man annehmen, daß dasjenige Stickoxyd, welches in der Bleikammer mit schwefliger Säure reagiert, das Trioxyd, N_2O_3 , ist.

3. Zum selben Schluß kommt man, wenn man beobachtet, wie sich N_2O_4 und N_2O_3 bei Gegenwart von Wasser zu SO_2 verhalten. N_2O_4 wirkt gar nicht darauf ein, sondern löst sich zu HNO_3 und HNO_2 auf, von denen nur letztere mit SO_2 in Reaktion tritt. N_2O_3 dagegen tritt direkt mit schwefliger Säure zusammen. Man kann daher mit Hilfe von 1 Mol. N_2O_3 mehr schweflige Säure in Schwefelsäure überführen, als durch 1 Mol. des sauerstoffreicheren N_2O_4 .

4. N_2O_3 oder nitrose Gase, welche ihm nahestehen, lösen sich leicht und fehlerlos in starker Schwefelsäure auf, aus deren Analyse man demnach mit Sicherheit auf ihre Zusammensetzung schließen kann. Von Natronlauge dagegen wird N_2O_3 nicht so leicht aufgenommen, ebenso schlecht auch von Wasser; und beim Lösen entsteht kein reines Nitrit bzw. nicht ausschließlich salpetrige Säure, sondern ein Teil des N_2O_3 spaltet sich dabei in NO und NO_2 , von denen ersteres unabsorbiert entweicht, letzteres sich zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat löst.

Der so entstehende Fehler in der Analyse beträgt bei reinem N_2O_3 15–20 %; fällt aber bei Anwesenheit von indifferenten Gasen bis auf 5 %.

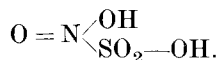
5. Dagegen lösen sich N_2O_4 oder ihm nahestehende nitrose Gase leicht und glatt in Natronlauge zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat, und ihre Zusammensetzung kann durch Analyse dieses Gemisches genau ermittelt werden. Schwer und unter Zersetzung löst sich N_2O_4 in Schwefelsäure. Dabei wird etwas Sauerstoff abgespalten, aber außerdem treten auch Stickstoffverluste ein.

6. Die beim Lösen von N_2O_3 in Schwefelsäure entstehende Verbindung, von altersher unter dem Namen der Bleikammerkristalle bekannt, hat nicht die Konstitution einer Nitrosylschwefelsäure $O=N-O-SO_2-OH$, wie man jetzt ziemlich allgemein annimmt, sondern sie ist Nitrosulfosäure $O \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N-SO_2-OH$.

Sie enthält also Schwefel an Stickstoff ge-

bunden und gehört in die Klasse der Schwefelstickstoffsäuren.

7. Bei Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Nitrosulfosäure tritt ein Atom Wasserstoff in dieselbe ein, und es entsteht die Nitrosulfosäure



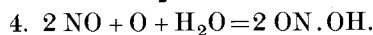
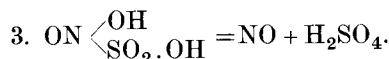
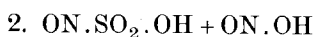
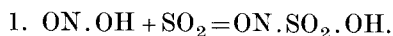
Sie ist in konzentrierter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löslich; in schwächeren Schwefelsäuren zeigt sie eine geringfügige Rotfärbung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen Kupfersulfatlösung in ein lebhaftes Violett übergeht. Nitrosulfosäure ist außerordentlich zersetzlich und spaltet sich dabei in NO und H₂SO₄. Auf ihrer Bildung und Zersetzung beruht die Stickstoffbestimmung im Lungeischen Nitrometer.

8. Die Nitrosulfosäure geht mit Kupfer und Eisen salzartige Verbindungen ein, welche eine etwas höhere Beständigkeit besitzen. Im Gegensatz zur freien Nitrosulfosäure spalten diese Salze beim Schütteln der Lösung in starker Schwefelsäure kein Stickoxyd ab. In kupfer- und eisenhaltigen Substanzen kann man daher den Stickstoff mittels des Nitrometers nicht bestimmen.

9. Nitrosulfosäure entsteht auch, wenn schweflige Säure mit Nitrosulfosäure zusammenkommt, doch nur, wenn diese sich vorher hat in salpetrige Säure und Schwefelsäure spalten können. Ihre Bildung beruht hier also nicht auf einer Reduktion der Nitrosulfosäure, sondern darauf, daß die primär aus einem Mol. salpetriger Säure und einem Mol. schwefliger Säure gebildete Nitrosulfosäure, ONSO₃H, sich sofort mit einem zweiten Mol. salpetriger Säure zu Stickoxyd und Nitrosulfosäure umsetzt.

10. Auf genau dieselbe Weise entsteht im Gloverturn aus Nitrosulfosäure zuerst salpetrige Säure, dann Nitroso- und Nitrosulfosäure und schließlich Stickoxyd und Schwefelsäure. Das Stickoxyd oxydiert sich wieder zu salpetriger Säure, welche erneut mit schwefliger Säure zusammentritt, um als Endprodukt wiederum Stickoxyd und Schwefelsäure zu liefern usw.

11. In der Bleikammer setzt sich dieser selbe Kreislauf fort. Der Kammerprozeß wie auch die Schwefelsäurebildung im Gloverturn findet daher in folgenden 4 Gleichungen seinen Ausdruck:



Von diesen Reaktionen ist die erste umkehrbar. Ist sie einmal eingetreten, so folgt ihr die zweite sofort nach. Die dritte verläuft um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei Störungen des Kammerganges, namentlich wenn die Reaktionen 1 und 2 sich bis in den kalten Gay-Lussacturm fortsetzen, kann sie ganz oder teilweise ausbleiben; dann fließt die Gay-Lussacsäure rot ab. Die vierte verlangt bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit von 3 Sekunden, um vollständig zu verlaufen; bei der höheren Temperatur der Kammer verläuft sie vermutlich ein wenig schneller.

12. Die ganze Theorie stimmt im wesentlichen mit dem überein, was ich vor 18 Jahren aufgestellt und im Jahre 1904 frisch begründet habe. Der einzige Unterschied besteht darin, daß meine frühere Gleichung 2, der ich selbst noch eine gewisse Unsicherheit beimessen mußte⁴⁷⁾, nunmehr in zwei Einzgleichungen, 2 und 3, aufgelöst ist, von denen jede für sich als richtig bewiesen wurde.

Analyse eines Buebschen Cyanschlamms.

Von H. OST und C. KIRSCHTEN.

(Eingeg. 25./7. 1905.)

A. Hand¹⁾ hat in der Fabrik Kunheim & Co. zahlreiche Proben des Buebschen Cyanschlamms untersucht und gefunden, daß das darin enthaltene unlösliche Eisencyanammium nicht, wie bisher angenommen wurde, nach der Formel (NH₄)₂Fe.FeCy₆ mit 1 NH₃:3 CN zusammengesetzt ist, sondern daß es auf 1 Äq. NH₃ 2 Äq. CN enthält; seine Zusammensetzung wird durch die einfachste Formel (NH₄)₂FeCy₄ wiedergegeben, und man kann es auffassen als ein Doppelsalz: 2 NH₄Cy + FeCy₂, oder als ein Ferrocyanid, (NH₄)₆Fe.(FeCy₆)₂. Abweichend von W. Feld findet A. Hand, daß dieses unlösliche Eisencyanammium eine gut charakterisierte, einheitliche Substanz ist, die jedoch im Schlamm häufig wasserlösliches Ferrocyanammium, (NH₄)₄.FeCy₆, beigemengt enthält, wenn nämlich die Masse zu lange in den Wäschern verbleibt, oder wenn die angewandte Eisenvitriollösung zu verdünnt ist.

Wir haben im Winter 1904/1905 einen Schlamm der Gasanstalt Hannover analysiert, einen fertigen, nicht aufgekochten Rohschlamm, und haben außer Cyan und Ammoniak auch die übrigen Bestandteile darin bestimmt. Wir können danach den Befund A. Hand's bestätigen und teilen im folgenden unsere Ergebnisse mit. Es wurden bestimmt a) die Bestandteile des Gesamtschlammes:

⁴⁷⁾ Die Z. 1904, 1415.

¹⁾ Diese Z. 1905, S. 1098.