

Lage fast übereinstimmt. Um eine Verunreinigung mit Fuchsin, wie solche jetzt sehr häufig vorkommt, zu erkennen, ist man deshalb genöthigt, solches von dem Saft zu trennen. Hierzu eignet sich der zuerst von Romöi zu ähnlichen Zwecken benutzte Amylalkohol. Bei neuerdings mit verschiedenen Sorten Himbeersyrup angestellten Versuchen bemerkte ich aber, dass ein Theil des natürlichen Himbeersfarbstoffes bei anhaltendem Schütteln in Amylalkohol übergeht und einen fuchsinähnlichen Absorptionsstreif liefert. Daraus entspringende Verwechslungen lassen sich jedoch sehr leicht vermeiden, wenn man den verdünnten Himbeersyrup mit einem Tropfen officineller Salpetersäure für je 2 Cc. versetzt. Diese vernichtet den Absorptionsstreif des Himbeersaftes und lässt nur eine verwaschene Auslöschung des Grüns zwischen *D* und *F* zurück, die Fuchsinreaction wird aber dadurch nicht gestört und lässt sich dieses dann leicht nach dem Ausziehen mit Amylalkohol erkennen.

Berlin, im Juli 1877.

366. G. Lunge: Ueber die Denitrirung von nitrosen Schwefelsäure durch schweflige Säure.

(Eingegangen am 26. Juli.)

Bekanntlich ist seit einigen Jahren die Denitrirung der in dem Gay-Lussac'schen Thurme der Schwefelsäure-Fabriken gewonnenen Lösung von „Kammerkrystallen“ in ziemlich concentrirter Schwefelsäure, welche früher nur durch Verdünnung derselben mit heissem Wasser oder Dampf stattfand, durch die Wirkung der schwefligen Säure, nämlich der Pyrit-Röstgase, erzielt worden, und der dazu dienende Apparat hat sich unter dem Namen seines Erfinders als „Glover-Thurm“ in den meisten Schwefelsäurefabriken eingebürgert. Nach den Behauptungen aller Praktiker, welche sich dieses Apparates bedienen, wird bei Anwendung desselben durchaus nicht mehr Salpeter zum Betrieb der Kammern consumirt, als bei dem alten Verdünnungsverfahren; man konnte daraus indirect schliessen, dass in dem Gloverthurme kein Verlust durch Reduction von Stickstoffoxyden bis zu Stickoxydul oder Stickstoff stattfindet, da ja bei dem Verdünnungsverfahren an einen solchen Vorgang nicht zu denken ist, und man eben mit dem Gloverthurm erfahrungsgemäss ebenso gut in Bezug auf Salpeterverbrauch arbeitet. Die einzigen direct dahin zielenden Versuche, den Vorgang im Gloverthurm im Laboratorium zu verfolgen, sind von Kuhlmann und Vorster angestellt worden, und haben merkwürdigerweise beide Chemiker zu dem Schlusse geführt, dass allerdings in dem Gloverthurm eine bedeutende Reduction von Stickstoffoxyden bis zu N_2O oder N stattfindet und dass deshalb dieser

Apparat nur zum Concentriren von Kammersäure, aber nicht zum Denitriren der Nitrose aus dem Gay-Lussac-Thurme gebraucht werden solle. Obwohl die Fabrikpraxis sich um dieses ihren Erfahrungen ganz und gar zuwiderlaufende Resultat wenig gekümmert hat, so schien doch ein Versuch zur Aufklärung dieses Widerspruches höchst wünschenswerth, umsomehr, als noch öfters in der Literatur auf die Angaben von Kuhlmann und Vorster als gültig Bezug genommen wird. Ich habe deshalb eine dahin bezügliche Untersuchung angestellt und erlaube mir die Resultate derselben in kurzem Auszuge der Gesellschaft vorzulegen.

Kuhlmann's Versuche kann ich nirgends im einzelnen beschrieben finden; ich kenne darüber nur die fast wörtlich gleichlautenden Berichte in Beilstein's „Chemische Grossindustrie auf der Welt-Ausstellung in Wien“ S. 41 und in Hofmann's „Bericht über die Entw. der chem. Ind.“ I, 174. Es geht daraus hervor, dass Kuhlmann nur die Einwirkung von SO_2 auf Stickoxyd (NO) bei Abschluss von Luft studirt hat, ohne dabei den Beobachtungen Früherer (Pelouze, Weber, Winkler etc.) etwas für die Schwefelsäurefabrikation Wesentliches hinzuzufügen; daraus aber, dass sich dabei N_2O oder N bildet, einen Schluss auf den Vorgang im Gloverthurm zu ziehen, wie er es thut, dazu fehlt ihm alle und jede Berechtigung, denn es ist klar, dass in diesem Apparate, wo ein grosser Sauerstoff-Ueberschuss vorhanden ist, die Reductionsvorgänge der Stickoxyde durch SO_2 anders sein werden, als in Kuhlmann's bei Luftabschluss vorgenommenen Versuchen. Letztere könnten ohnehin so lange keine Autorität beanspruchen, als man nicht mehr von ihren Einzelheiten weiss.

Durch die Untersuchungen von Weber (Pogg. Ann. CXXX, 229) und Frémy (Compt rend. LXX, 61) ist es übrigens erwiesen, dass nicht nur NO , sondern auch N_2O_3 durch einen Ueberschuss von SO_2 zu N_2O reducirt wird; aber auch diese Untersuchungen treffen für den Gloverthurm noch nicht zu, da eben der grosse Sauerstoffüberschuss in Letzterem die Reaction modificiren und die zu weit gehende Reduction der N_2O_3 verhindern kann.

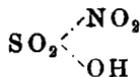
In dieser Beziehung sind namentlich auch die Versuche von Cl. A. Winkler zu beachten (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensations-Apparaten der Schwefelsäurefabriken; Freiberg 1867). Nach diesen geben zwar Dämpfe von salpetriger Säure mit überschüssiger schwefliger Säure und Wasser bei Ausschluss von Sauerstoffgas durchaus keine Kammerkrystalle, sondern entfärben sich unter Bildung von Stickoxyd und Schwefelsäure; bei Zutritt von Sauerstoff (oder Luft) entstehen aber augenblicklich die Kammerkrystalle, ebenso, wenn Untersalpetersäure bei Gegenwart von Wasser mit schwefliger Säure zusammen kommt. Winkler gründet gerade hierauf ein Unterscheidungsmittel zwischen

N_2O_3 und NO_2 . Die Reaction wird also durch die Gegenwart von Sauerstoff über N_2O_3 hinaus in entscheidender Weise beeinflusst.

Eine Untersuchung, welche es sich ganz speciell zum Ziele setzte, die Vorgänge im Gloverthurme zu studiren und zwar unter solchen Bedingungen, welche der Praxis möglichst nahe kommen, ist von Vorster angestellt worden (Dingler's Journ. CCXIII, 411 u. 506). Dieser Chemiker wollte durch seine Laboratoriums-Versuche nachgewiesen haben, dass im Gloverthurme 40 bis 70 pCt. der salpetrigen Gase zu Stickstoff reducirt würden und warnte dementsprechend vor dessen Gebrauch zur Denitrirung. Ich zeigte schon damals (Dingl. Journ. CCXV, 56), dass Vorster in seiner eigenen Arbeit unbewusstermassen den mathematischen Gegenbeweis gegen die Richtigkeit oder Möglichkeit seiner Resultate geliefert habe (vgl. weiter dass. Journ. CCXV, 558 und CCXVI, 179), aber ich konnte es damals nicht unternehmen, Vorster's Arbeit einer eingehenden positiven Kritik und einer experimentellen Controle zu unterwerfen. Beides habe ich jetzt gethan und werde an anderem Orte (in Dingler's Journal) ausführlich zeigen, warum Vorsters Versuche von vornherein als nichts für die Vorgänge im Gloverthurm beweisend verworfen werden müssen. An diesem Orte gehe ich nur auf meine eigenen Versuche über diesen Gegenstand ein.

Der am meisten beweisende Theil meiner Versuche war in der Art angestellt, dass bestimmte Mengen von SO_2 (aus einem Quecksilbergasometer) und von atmosphärischer Luft (aus einem gewöhnlichen Wasser-Gasometer) und zwar in ähnlichem Verhältniss wie in Pyrit-Röstgasen, in einem Schenkelrohr vereinigt und durch eine bestimmte Menge von „Nitrose“ geleitet wurden, welche auf höhere Temperatur (bis 200^0) erhitzt war. Im Gloverthurme wird die Säure nie heisser als $120-130^0$ und sie kommt auch erst dann auf diese Temperatur, wenn sie schon fast oder ganz denitrirt ist, nämlich ganz unten im Thurme; es war also das Verhältniss bei meinen Versuchen ungünstiger als im Grossen, da nach allen Chemikern eine höhere Temperatur die weitergehende Reduction der Stickstoffoxyde befördert. Aus dem Denitrirungs-Apparate wurden die Gase in einen grossen Kolben geleitet, auf dessen Boden sich reine Schwefelsäure mit 30 pCt. Wasser verdünnt befand; in diesem Kolben sollte, analog der Bleikammer, die schweflige Säure mit Hülfe der salpetrigen Gase und des überschüssigen Sauerstoffs in Schwefelsäure verwandelt werden. Die Gase wurden dann durch eine Reihe von Absorptionsapparaten (Mitscherlich'sche Kugelapparate) geleitet, in welchen sie ihre N_2O_3 (oder NO_2 , wenn solche vorhanden war) an concentrirte reine Schwefelsäure abgeben mussten, dann noch durch eine bestimmte Menge titrirte Chamäleonlösung und schliesslich, zur Controle des Entweichens von NO oder N_2O_3 , durch mit der Luft in Berührung befindliche

Jodkalium-Stärkelösung geführt. Der bei weitem grösste Theil der $N_2 O_3$ wurde stets durch die concentrirte Schwefelsäure absorbtirt; ein kleiner Theil gelangte meist bis in das Chamaeleon, wurde dort zurückgehalten und durch Rücktitriren des nicht reducirten Chamaeleons mit Nitrose bestimmt. Schweflige Säure konnte bis in das Chamaeleon nicht gelangen, da vorher erst die $N_2 O_3$ aus den mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Absorptionsapparaten hätte ausgetrieben werden müssen, was selbstredend nicht der Fall war; bei regelmässiger Arbeit musste fast sämtliche SO_2 schon in dem grossen Kolben, und der letzte Rest davon in dem ersten Absorptionsapparate, wo sie durch neugebildete Nitrose durchstrich, zu Schwefelsäure oxydirt werden. Abgesehen also von der kleinen Menge der bis in das Chamaeleon gelangenden $N_2 O_3$ wurden die aus der Nitrose angewendeten salpetrigen Gase am Ende des Versuches genau in derselben Gestalt wiedergewonnen, in der sie von vornherein angewendet worden waren, nämlich als eine Auflösung in concentrirter Schwefelsäure. (Der Einfachheit wegen behandle ich hier die „Nitrose“ oder Auflösung der Nitrosulfonsäure



immer als eine solche von $N_2 O_3$ in überschüssiger Schwefelsäure, als welche sie sich in allen analytischen und practischen Beziehungen verhält.) Diese Art und Weise des Operirens stimmt nicht allein mit dem Bleikammerprocesse überein, sondern gewährt auch den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass man das Ausgangsmaterial und das Schlussprodukt nach ganz derselben analytischen Methode untersuchen kann. Ich benützte dazu das Titriren mit Kaliumpermanganat in derjenigen Modification, welche ich in diesen Berichten (X, 1074) als die allein völlig zuverlässige nachgewiesen habe, nämlich Auslaufenlassen der Nitrose aus einer Bürette (mit Geissler'schem hohlem Glashahn) in eine gemessene Menge mit Wasser stark verdünnter Halbnormal-Chamaeleonlösung bis zur Entfärbung. Dass die mit dieser genauen und einfachen Methode erhaltenen Resultate überzeugender sind als das Auffangen der Gase in Natronlauge und Bestimmung der Stickstoffsäuren darin durch Siewert's Methode (wie es Vorster gethan hat) wird kaum bestritten werden können. Man beginnt den Versuch mit einer Nitrose von genau bestimmten Chamäleon-Titre, und erhält schliesslich eine andere Nitrose, deren Titre in genau derselben Weise ermittelt wird wie derjenige des Ausgangsmateriales; eine Tauschung ist hier kaum denkbar. Freilich musste die im Denitrirungs-Apparate zurückgebliebene Säure auch immer wieder, aber ganz nach derselben Methode, auf $N_2 O_3$ titrirt werden, da die Versuchsbedingungen es nicht zuliessen, dass die SO_2 bis zur völligen Denitrirung

der Säure eingeleitet würde; dann hätte man den grossen Ueberschuss der SO_2 mit den letzten Resten der salpetrigen Gase nicht mehr oxydiren können und sie hätte die N_2O_3 aus den Absorptions-Apparaten selbst wieder verdrängt. Der Einfachheit wegen wurde erst gar keine Berechnung der Analysen auf N_2O_3 und dergl. angestellt, sondern immer nur verglichen, wie vielen Cc. Halbnormal-Chamaeleonlösung die ursprünglich angewendete Nitrose entsprach und wie viel Cc. des Chamaeleons nach der Operation in der Rückstands-Säure und den Absorptions-Apparaten zusammengenommen vertreten waren.

Als Ausgangsmaterial diente die in diesen Berichten X, 1078 beschriebene Nitrose aus der Schwefelsäurefabrik zu Uctikon; zur Absorption wurde die chemisch reine Schwefelsäure von Rössler in Frankfurt verwendet, welche mit Diphenylamin und mit Jodkalium-Stärke absolut keine Reaction auf N_2O_3 giebt. Auf Salpetersäure brauchten sich meine analytischen Methoden nicht zu erstrecken, da ich a. a. O. nachgewiesen habe, dass sich solche in der Fabrik-Nitrose gar nicht findet und auch beim Auffangen einer aus Stärke und Salpetersäure bereiteten, mit Wasser gewaschenen salpetrigen Säure in reiner Schwefelsäure keine Spur von Salpetersäure in der entstandenen Lösung auf quantitativem Wege nach der a. a. O. beschriebenen Methode nachzuweisen war.

Erster Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 170° ; durchgeleitet 420 Cc. SO_2 , 5500 Luft.

Zurückerhalten:

a. Rückstand im Denitrirungsapparate, mit reiner Schwefelsäure nachgewaschen und damit auf 100 Cc. gebracht, entsprechen an Chamäleon	44.8 Cc. Cham.
b. Absorptionssäure, nach Auswaschen des grossen Kolbens und der Kugelapparate auf 200 Cc. (später auf 250 Cc.) gebracht	42.6 - -
c. Das zuletzt vorgeschlagene Chamäleon war unverändert	0.0 - -
	Zurückerhalten 87.4 Cc. Cham.

Zweiter Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 150 bis 170° ; durchgeleitet 500 Cc. SO_2 und 5000 Luft.

Zurückerhalten.

a. im Rückstande	45.5 Cc. Cham.
b. in der Absorptionssäure	39.1 - -
c. Zuletzt vorgeschlagenes Chamäleon gänzlich entfärbt	1.0 - -
	85.6 Cc. Cham.

Der hier gefundene Verlust von 1.4 Cc. vermindert sich dadurch,

dass am Schlusse des Versuches die vorgelegte Menge Chamäleon (1.0 Cc. mit 50 Wasser verdünnt) sich gänzlich entfärbt hatte, also eine, wenn auch nur kleine Menge der N_2O_3 der Absorption entgangen war. Beim Denitriren konnte also auch hier kein merklicher Verlust entstanden sein.

Dritter Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 140 bis 160°; durchgeleitet 420 SO_2 und 2000 Luft.

Wiedererhalten:

a. im Rückstande	62.5 Cc. Cham.
b. in der Absorptionssäure	22.7 - -
c. Zu Ende vorgeschlagen 5.0 Chamäleon, davon durch Rücktitriren als verbraucht ermittelt .	1.0 - -
	<hr/> 86.2 Cc. Cham.

Vierter Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 200°; durchgeleitet zuerst 470 SO_2 + 4200 Luft; dann Absorptionssäure gewechselt und wiederum 450 SO_2 + 3700 Luft durchgeleitet.

Wiedererhalten:

a. im Rückstande	29.1 Cc. Cham.
b. in der ersten Absorptionssäure	40.5 - -
c. in der zweiten Absorptionssäure	13.3 - -
d. Zu Ende vorgelegte 5 Chamäleon grade im letzten Augenblicke entfärbt	5.0 - -
	<hr/> 87.9 Cc. Cham.

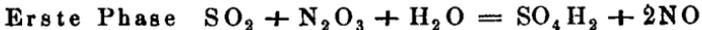
Diese vier Versuche erweisen mit Bestimmtheit, dass bei dem Durchleiten von schwefliger Säure, gemischt mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft, wie in den Pyritöfen, durch „Nitrose“, die Letztere in der Weise denitrirt wird, dass man sämmtliche aus ihr ausgetriebene Salpetergase durch Absorption in concentrirter Schwefelsäure wiedergewinnen kann, selbst wenn die Nitrose dabei bis auf 200° erhitzt wird. Es ist also ausgeschlossen, dass unter diesen Umständen durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Nitrose Stickoxydul oder Stickstoff entstehe. Damit ist der gegentheilige Schluss hinfällig geworden, welcher von Kuhlmann, freilich nur auf Grund von ganz irrelevanten Versuchen, und von Vorster, auf Grund von entschieden in unrichtiger Weise angestellten und durch eine unsichere analytische Methode verfolgten Versuchen aufgestellt worden war. Keiner von beiden hat mit dem Glover-Thurm selbst Versuche angestellt, was auch kaum möglich ist, aber auch bei den Laboratoriums-Versuchen, auf welche man hier beschränkt ist, weichen ihre Bedingungen viel mehr von denjenigen des Glover-Thurmes ab, als die meinigen, obwohl auch ich

unter erheblich ungünstigeren Umständen arbeiten musste, als das im Grossen der Fall ist; das Resultat meiner Versuche, dass kein Verlust an N_2O und N zu constatiren war, trifft daher *a fortiori* auf den Glover-Thurm zu, was mit der practischen Erfahrung in vollem Einklang steht.

Die Ursache davon, dass in meinen Versuchen, und in der Gross-Praxis, keine Reduction bis zu N_2O oder N stattfindet, ist augenscheinlich in dem Sauerstoff-Ueberschuss zu suchen. Es ist vollkommen constatirt, dass bei Einwirkung von SO_2 auf NO in Gegenwart von Wasser N_2O entsteht (Pelouze, Weber), nach der Gleichung:



Es ist auch leicht erklärlich, warum bei dem Zusammentreffen von überschüssigem SO_2 mit N_2O_3 eine ähnliche Reduction stattfindet, nämlich:



Diese Reaction findet jedoch schon langsamer statt und wird nur durch Hitze (Frémy), oder Verdünnung mit Wasser (Weber) begünstigt. Ganz anders stellt es sich aber, wenn freier Sauerstoff im Ueberschusse zugegen ist, wie es im Glover-Thurme der Fall ist, da die Röstgase neben SO_2 stets ein ihr Volum noch übertreffendes Quantum von freiem O enthaltenden. Dann wird sich vielleicht die erste Phase wie oben beschrieben abwickeln; die zweite kann aber nicht eintreten, weil das NO im Entstehungsmomente durch den freien O zu N_2O_3 oder NO_2 oxydirt wird und also in der ganzen Atmosphäre des Apparates eigentlich nie freies NO mehr als momentan anzutreffen ist. Die oben berührten Versuche von Cl. A. Winkler stimmen mit dieser Auffassung völlig überein.

Um diesem Gegenstande näher zu treten, stellte ich folgende Versuche an. Es wurde zunächst in demselben Apparat wie früher gearbeitet, aber nicht eine Mischung von SO_2 und Luft, sondern reine SO_2 in die erhitzte Nitrose eingeleitet und erst später, in dem grossen Kolben, durch Zuführung von Luft die Oxydation des entstehenden NO zu N_2O_3 etc., behufs seiner Absorption in Schwefelsäure, bewirkt. Bei dem ersten Versuche wurde in 20 Cc. Nitrose (= 87.0. Chamäleon), welche auf 130° erhitzt war, 450 Cc. SO_2 eingeleitet; es wurden dann

im Rückstande gefunden N_2O_3	82.3 Chamäleon
in der Absorptionssäure etc.	4.3
	zusammen 86.6 Chamäleon

also so gut wie gar kein Verlust, aber sehr schlechte Denitrirung; warum, weiss ich nicht, da der dritte, sonst ganz ähnliche Versuch, anders verlief.

Bei dem zweiten Versuch war die Nitrose (= 87.0 Chamäleon) auf 190 bis 210° erhitzt; es wurden 410 Cc. SO₂ durchgeleitet und wieder erhalten:

a. im Rückstande	46.5 Chamäleon
b. in der Absorptionssäure	26.7 -
	73.2 Chamäleon
also diesmal ein Verlust von	13.8 -

Dritter Versuch. 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 110—120°, reine SO₂ wie früher durchgeleitet. Wiedererhalten

a. im Rückstande	40.1 Chamäleon
b. in der Absorptionssäure u. dem vorgelegten Chamäleon	47.5 -
	87.6 Chamäleon.

Es war also bei dem ersten und dritten Versuche, wo reine SO₂, ohne freien O, durch Nitrose von 110 bis 130° geleitet wurde, und das gebildete NO erst nachträglich durch Luft weiter oxydirt wurde, kein Verlust als N₂O oder N zu constatiren, dagegen trat ein erheblicher Verlust ein, wenn die Nitrose auf 200° erhitzt war.

Es wurden schliesslich noch einige directe Versuche über die Reactionen der hier vorkommenden Gase auf einander angestellt, indem dieselben in feuchtem Zustande zusammengebracht und durch ein langes Porzellanrohr geleitet wurden, welches beliebig erhitzt werden konnte; sie passirten dann Absorptionsmittel für die Säuren, für NO und für O, und wurden schliesslich über Wasser aufgefangen und weiter untersucht. Wenn man salpetrige Säure (aus Stärke und Salpetersäure bereitet; auf eine kleine Beimischung von NO₂ konnte es hier nicht ankommen) mit schwefliger Säure bei Abwesenheit von O in feuchtem Zustande zusammenbrachte, so trat schon in der Kälte, aber in bedeutend stärkerem Maassstabe, wenn das Porzellanrohr erhitzt war, eine erhebliche Bildung von N₂O ein; nach Absorption der Gase durch Natronlauge und Eisenvitriollösung entflammte sich ein glimmender Span augenblicklich in dem Rückstande. Dies stimmt ganz mit den Beobachtungen von Weber und Frémy. In allen Versuchen dagegen, bei welchen den obigen Gasen noch eine erhebliche Menge von Sauerstoffgas beigemischt wurde, konnte eine Bildung von N₂O durchaus nicht wahrgenommen werden, weder in der Kälte, noch wenn das Porzellanrohr so weit erhitzt war, dass man das aus dem Ofen herausragende Stück nur einen Augenblick anrühren konnte. Nach völliger Absorption durch Natronlauge und Kalium-Pyrogallat blieb allerdings noch ein unbedeutender Gasrückstand; in diesem verlöschte aber ein glimmender Span stets augenblicklich; es konnte also kein N₂O, wenigstens in irgend erheblicher Menge, sondern wahr-

scheinlich nur N, oder vielleicht theilweise CO, herrührend von der Wirkung des Sauerstoffs auf Kaliumpyrogallat (zur eudiometrischen Untersuchung war die Gasmenge zu klein) sein. Dieses Residuum konnte vielleicht schon von unvollkommener Austreibung der atmosphärischer Luft aus dem sehr complicirten Apparate herrühren; es gelang mir aber schon von vorher ein, ein Sauerstoffgas darzustellen, welches mit gewöhnlichem Wasser abgesperrt (und an Quecksilber war bei den vielen Litern, welcher jeder Versuch erforderte, nicht zu denken) vollkommen von Kalium-Pyrogallat absorbiert worden wäre. In Folge dessen fielen freilich diese Versuche nicht so exact beweisend aus, als wenn überhaupt gar kein Gas-Residuum nach Absorption durch Natronlauge und Pyrogallat gefunden worden wäre. Aber die Annahme, dass das Gas-Residuum Stickstoff sei, welcher von Reduction der salpetrigen Säure herrühre, ist ganz ausgeschlossen; wenn schon bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff die Reduction der salpetrigen Säure durch SO_2 immer wesentlich oder ganz unter Bildung von N_2O stattfindet, wie es alle früheren Beobachter, und ich selbst in meinen früheren Versuchen, gefunden hatten, so streitet es doch wider alle Vernunft, anzunehmen, dass bei Anwesenheit von viel freiem Sauerstoff sich zwar fast oder gar kein N_2O gebildet habe, aber die Reduction der N_2O_2 gleich bis zu N gegangen sei. Es stimmt also das Resultat dieser Versuche mit Einwirkung der Gase ganz zu denjenigen mit Nitrose, nämlich dass die schweflige Säure bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff aus salpetriger Säure kein Stickoxydul und a fortiori keinen Stickstoff bildet. Dass eine solche Reduction bei noch höherer Temperatur, als bei der von mir beschriebenen, eintrete, ist freilich möglich, kommt aber nicht in Betracht, da in der Schwefelsäurefabrikation die Gasmischung eine so hohe Temperatur unter normalen Umständen nie erreichen kann.

Bei der Ausführung der beschriebenen Untersuchung bin ich von Hrn. Th. Reinhart in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechnikums.

367. A. Freiherr v. Grote und B. Tollens: Einiges über Levulinsäure.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Seit lange ist es unsere Absicht, die Untersuchung über Levulinsäure, deren erste Resultate wir vor einigen Jahren mitgetheilt haben¹⁾, durch neue Versuche zu vervollständigen, besonders die Constitution

¹⁾ Diese Berichte VI, 309. — Annalen der Chemie 175, S. 181.