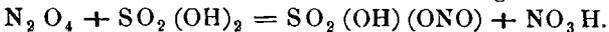


**257. G. Lunge: Ueber das Verhalten der Säuren des Stickstoffs zur Schwefelsäure.**

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

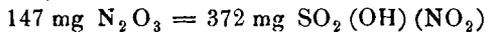
In Folgendem erlaube ich mir die Resultate einer Untersuchung zusammenzufassen, welche obigen Gegenstand an der Hand sehr zahlreicher quantitativer Analysen behandelt, und welche in Dingler's Polytechnischem Journale veröffentlicht werden wird. Die folgenden Sätze sind allerdings zum Theile nicht neu, sondern bestätigen insoweit nur die älteren, mehr qualitativen Arbeiten, namentlich diejenigen von Cl. Winkler und R. Weber; zum Theil aber ergänzen sie diese älteren Arbeiten durch neue Resultate, und klären zwischen ihnen vorhandene, anscheinende Widersprüche auf. Die Untersalpetersäure wurde stets in condensirtem Zustande und beinahe völlig rein angewendet, was, wie überhaupt alle übrigen Umstände, durch Analysen controlirt wurde.

1) Die Untersalpetersäure kann als solche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theile der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) giebt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst, nach folgender Gleichung:



2) Die Nitrosylschwefelsäure löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf; jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Diese Grenze ist z. B. für Säure von 1.84 V.-G. bei einem Gehalte von 55.34 mg  $\text{N}_2\text{O}_3 = 185$  mg  $(\text{SO}_2(\text{OH})(\text{NO}_2))$  auf 1 ccm noch nicht erreicht.

3) Ueber diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche natürlich bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei einem höheren Gehalte an Nitrosylschwefelsäure eintritt; dies war z. B. der Fall bei Säure von 1.887 V.-G. (aus reiner Schwefelsäure von 1.84 bereitet), welche auf 1 ccm



enthielt, aber auch schon bei Säure von 1.706 V.-G., welche auf 1 ccm nur 56.7 mg  $\text{N}_2\text{O}_3 = 190$  mg  $(\text{SO}_2(\text{OH})(\text{NO}_2))$  enthielt. Da auch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Ueberschuss von Nitrosylschwefelsäure einigermaßen lose gebunden zu sein; die Temperatur des Wasserbades scheint ihn jedoch noch nicht zu afficiren.

4) Der von Winkler beobachtete Zustand, wo eine Mischung von 66 grädiger Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte gelbrothe Farbe zeigte, rothe Dämpfe ausstieß und beim Erwärmen stürmische Entwicklung von Untersalpetersäure stattfand,

wo man also noch unveränderte Untersalpetersäure annehmen muss, kann augenscheinlich erst stattfinden, wenn das Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält, als das stärkste oben erwähnte, oder je in der Schwefelsäurefabrikation vorkommende. Viele Versuche mit längerem Erwärmen im Wasserbade beweisen mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Untersalpetersäure in allen untersuchten Fällen. In verdünnteren Säuren ist diese noch weniger anzunehmen, und es ist daher unstatthaft, sie bei Analysen aufzuführen.

5) Alle Nitrosen, d. i. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen) in Schwefelsäure, gleichgültig ob diese daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siedepunkte eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Diesen Farbenwechsel kann man beliebig oft wiederholen; er deutet kaum auf eine Lockerung der Verbindung hin, da ja diese auch bei viel höherer Temperatur grosse Beständigkeit zeigt, sondern lässt sich wohl eher mit der Intensitätserhöhung der Farbe von Eisenchlorid beim Erwärmen vergleichen.

6) Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkt der Schwefelsäure sehr gross, wenn die Concentration der letzteren nicht unter 1.70 V.-G. fällt. Es geht zwar beim Kochen stets Stickstoff verloren, und zwar um so mehr, je weniger concentrirt die Säure ist; aber wenn man in der Art kocht, dass die entweichenden Dämpfe sich nicht condensiren und zurückfliessen können, so findet man selbst bei Säure von 1.65 V.-G. noch Nitrosylschwefelsäure im Rückstand. Wenn aber die Dämpfe condensirt werden und zurückfliessen, so tritt bei Säuren von 1.80 an und in steigendem Maasse bei zunehmender Verdünnung, wo das Condensat höchst verdünnte Säure oder selbst reines Wasser ist, ein bedeutender Verlust durch Denitrirung ein.

7) Bis zu einer Concentration von 1.65 V.-G. herab ist die Verwandtschaft zu salpetriger Säure, d. h. die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure, so gross, dass die daneben vorhandene Salpetersäure, sei sie als solche zugesetzt oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure entstanden, unter Sauerstoffabgabe reducirt und zur Bildung von nitroser Schwefelsäure verwendet wird. Bei Säure von 1.71 V.-G. und stärkeren findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1.65 V.-G. nur noch unvollständig. Dies ist ein weiteres Argument gegen das Vorhandensein von Untersalpetersäure in der Lösung.

8) Unter 1.65 V.-G. ist die Nitrosylschwefelsäure schon so wenig beständig, dass z. B. aus Säure von 1.6 V.-G. etwas davon (allerdings nur wenige Procent) beim Erwärmen im Wasserbade, und das meiste, aber nicht alles, bei kurzem Kochen fortgeht. Bei Säure von

1.5 V.-G. tritt augenscheinlich schon in der Kälte theilweise Zersetzung der zugesetzten salpetrigen Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein, aber bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade bleiben doch noch erhebliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure unzersetzt, während ein anderer Theil in Salpetersäure übergegangen ist. Beim Kochen geht erstere völlig verloren. In Folge der sehr geringen Sättigungscapacität einer Schwefelsäure von 1.5 V.-G. für Nitrosylschwefelsäure ist neben dieser in der Kälte jedenfalls schon freie salpetrige Säure anwesend. Bei noch schwächeren Säuren tritt dies natürlich in erhöhtem Maasse ein; es ist jedoch wahrscheinlich, dass selbst sehr verdünnte Schwefelsäure in der Kälte ein wenig Nitrosylschwefelsäure enthalten kann, wenn reducirende Einflüsse abwesend sind.

9) Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnten Säuren (von 1.5 V.-G. und darunter) selbst bei längerem Kochen noch grossentheils in der Flüssigkeit zurück. Wenn also die Nitrosen aus dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthorne der Schwefelsäurefabriken durch fehlerhaften Betrieb neben salpetriger Säure auch Salpetersäure enthalten, so ist an eine vollständige Denitrirung derselben durch heisses Wasser oder Dampf, wobei man wohl nie unter  $48^{\circ} \text{B} = 1.5 \text{ V.-G.}$  geht, nicht zu denken; diese ist nur durch reducirende Agentien möglich, also im Grossen durch schweflige Säure im Gloverthurm, im Kleinen durch Quecksilber im Nitrometer. Man kann in letzterem recht deutlich sehen, wie viel schwieriger und langsamer auch hier die Denitrirung erfolgt, wenn Salpetersäure zugegen ist.

10) Die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so stark, dass selbst bei sehr grosser gleichzeitiger Zufuhr von Luft, also von Sauerstoff, während des Einleitens von salpetriger Säure, ebenso wie desjenigen von Stickoxyd, in Schwefelsäure sich keine Oxydation zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{NO}_3\text{H}$  wahrnehmen lässt.

11) Salpetrige Säure lässt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil dabei eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet.

12) Die violette Färbung, welche sich bei der Einwirkung reducirender Agentien auf nitrose Säure zeigt, rührt von einer Auflösung von Stickoxyd in solcher Säure her, und ist möglicherweise einer sehr unbeständigen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  steht, zuzuschreiben.

Das Nähere über diesen Gegenstand, sowie über die übrigen berührten Punkte, wird in der am Eingange erwähnten ausführlichen Abhandlung enthalten sein.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.