

Die Dimethylaminverbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in prachtvollen, scharlachrothen Nadeln, welche bei 85° schmelzen. Die Diaethylverbindung ist harzig und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Diese Verbindungen, sowie die Methyl- und Aethylverbindung sollen noch genauer, namentlich in Bezug auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht werden. Mit Diphenylamin konnte keine Verbindung, auch nicht bei Gegenwart von Salzsäure, erhalten werden; das Dichlornaphtochinon verhält sich also in dieser Beziehung anders als das Naphtochinon, welches, wie Plimpton fand, bei Gegenwart von Salzsäure mit Diphenylamin eine schöne, blaue Verbindung giebt.

95. G. Lunge: Ueber das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure und über das Verfahren von Lasne und Benker in der Schwefelsäurefabrikation.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Widerspruche mit einigen früheren Angaben hatte ich gefunden, dass die Untersalpetersäure (wie ich das Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , dem gewöhnlicheren Sprachgebrauche gemäss nennen will) in Schwefelsäure nicht als solche löslich ist, sondern sich sofort mit dieser zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure spaltet, nach der Gleichung:



Eine grosse Menge von Versuchen hatten stets dieses Resultat ergeben, und zwar nicht nur für Gemenge von N_2O_4 mit stärkster (66grädiger) Schwefelsäure, sondern auch mit schwächeren Säuren bis unter 1.7 spec. Gew. hinab. In dem kurzen Auszuge meiner Schlussfolgerungen, welchen ich damals der Gesellschaft vorlegte, (Berichte XII, 1058) habe ich allerdings letzteren Umstand nicht besonders betont, obwohl er in den Sätzen No. 2 und 3 jener Mittheilung involvirt ist; dagegen geht er um so bestimmter aus meiner ausführlichen Beschreibung (Dinglers's Journ. CCXXXIII, 155 ff.), namentlich aus den Versuchsreihen No. 4—10 hervor. Es ist dort gezeigt, wie Mischungen von reiner, destillirter Untersalpetersäure mit Schwefelsäuren bis zu 1.65 spec. Gew. herab sich nicht nur quantitativ als Lösungen von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure verhalten, sondern auch bei längerem Erwärmen im Wasserbade bei Säuren bis zu 1.75 spec. Gew. gar keinen Verlust, bei 1.65 nur einen ganz geringen Verlust an Stickstoffverbindungen erleiden; erst bei längerem Kochen entweicht ein Theil der letzteren; es bleibt aber weit mehr Nitrosyl-

schwefelsäure zurück als Salpetersäure, indem letztere unter Sauerstoffverlust in erstere übergeht. Von einer Anwesenheit von freier Untersalpetersäure oder »loser Bindung« derselben kann also keine Rede sein. Genau dasselbe Resultat erhielt ich stets, wenn ich Dämpfe von N_2O_4 durch Schwefelsäure absorbiren liess.

Trotzdem ist es augenscheinlich noch nicht allgemein bekannt, dass die früher angenommene schwache Verwandtschaft der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure, und die leichte Austreibbarkeit der ersteren aus der letzteren nicht existiren. Auf dieser irrigen Annahme beruht ein vor kurzem von Lasne und Benker patentirtes Verfahren, welches nach den Angaben der Erfinder enorme Ersparnisse im Salpeterverbrauche und im Kammerraume bei der Schwefelsäurefabrikation bewirken soll. Lasne und Benker haben ihr Verfahren und dessen theoretische Begründung in den Comptes rendus Bd. 92, S. 191 ff. beschrieben. Sie nehmen an, weil die aus den Kammern austretenden Gase mindestens 5 pCt. Sauerstoff enthielten, so müssten die in denselben vorkommenden salpetrigen Verbindungen sämmtlich im Zustande von Untersalpetersäure vorhanden sein. Schon diese Annahme ist rein willkürlich; meine einschlägigen Untersuchungen (auszüglich Ber. XII, 357, ausführlich Dingler's Journal CCXXIII, S. 63) haben gezeigt, das selbst bei Gegenwart eines sehr grossen Luftüberschusses noch salpetrige Säure, N_2O_3 , im Dampfzustande besteht. Ich hatte dieses schon vor Anstellung bestimmter Versuche daraus geschlossen, dass notorisch bei richtigem Gange der Fabrikation die aus dem Gay-Lussac-Thurm abfliessende »Nitrose« fast ausschliesslich N_2O_3 (nämlich Nitrosylschwefelsäure) enthält, also in den Kammern wesentlich letzteres Gas vorhanden sein muss. Lasne und Benker constatiren ebenfalls die erwähnte Beschaffenheit der Nitrose als »anerkannt« und durch viele eigene Versuche bewiesen, ziehen aber daraus, im Zusammenhange mit ihrer irrigen Ansicht über das Verhalten von N_2O_4 in der Kammeratmosphäre, den noch entschiedener irrigen Schluss, die Nitrose enthalte nur darum keine Untersalpetersäure, weil diese mit Schwefelsäure von 62^0 B. (= 1.75 spec. Gew.) nur eine ganz lose Verbindung eingehe, aus welcher sie durch einen Strom von Luft oder trockener Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch besser bei etwas erhöhter Temperatur, vollständig ausgetrieben werden könne (direkte Versuche hierüber führen sie nicht an); aus diesem Grunde werde im Gay-Lussac-Thume die N_2O_4 gar nicht absorbirt, sondern gehe in die Luft und verursache den hauptsächlichen Verlust an Stickstoffverbindungen in der Schwefelsäurefabrikation. Nach ihrer (ebenfalls durch keinerlei Versuche gestützten) Annahme, dass alle diese Stickstoffverbindungen ursprünglich im Zustande von N_2O_4 vorhanden seien, können sie die notorische Wirkung des Gay-Lussac-Thurmes, nämlich die Zurückhaltung der grössten Menge Stickstoff-

verbindungen als N_2O_3 , nur dadurch erklären, dass stets ein wenig schweflige Säure mit vorhanden sei, welche im Thurme selbst die lose gebundene N_2O_4 in die fest (als Nitrosylschwefelsäure) gebundene N_2O_3 verwandle. Sie behaupten geradezu, dass das Gewicht der zurückgehaltenen nitrosen Verbindungen der in den Gasen bei ihrem Eintritt in den Gay-Lussac-Thurm enthaltenen schwefligen Säure proportionell sei. Ihre Erfindung besteht nun eben darin, dieses Verhältniss nicht dem Zufall zu überlassen, sondern den Gasen am Fusse des Gay-Lussac-Thurmes so viel Schwefligsäure und Wasserdampf beizumengen, dass alle N_2O_4 zu N_2O_3 reducirt und $SO_2(OH)(ONO)$ gebildet wird. Hierdurch könne man den Salpeterverlust auf ein Drittel des bisher in den besten Fabriken beobachteten herabsetzen, und zugleich auf denselben Kammerraum bedeutend mehr Schwefel verbrennen.

Ob dieser Vorschlag wirklich den angegebenen Erfolg hat, will ich für jetzt dahingestellt sein lassen. Wohl aber kann ich behaupten, dass derselbe auf eine falsche Theorie gestützt ist und dass, wenn wirklich irgend etwas daran ist, der Grund davon ganz sicher nicht da liegt, wo ihn Lasne und Benker suchen. Ich habe schon bemerkt, dass von ihren beiden Fundamentalannahmen, nämlich der Existenz der Stickstoffverbindungen im Kammerngas ausschliesslich im Zustande von Untersalpetersäure und der »losen« Verbindung der letzteren mit Schwefelsäure von 62^o B., die erste unbewiesen und höchst unwahrscheinlich, die zweite entschieden falsch ist. Um aber diesen Gegenstand hoffentlich endgiltig aufzuklären, habe ich einige Versuche angestellt, welche den speziellen Zweck hatten zu prüfen, ob wirklich die Untersalpetersäure nicht leicht und vollständig von Schwefelsäure absorbirt wird, und welchen Grad von Beständigkeit die resultirende Lösung hat.

Zur Darstellung von Untersalpetersäure benutzte ich, wie gewöhnlich, die Erhitzung von Bleinitrat, wobei man, wie allbekannt und auch wieder durch meine Versuche (Dingler a. a. O.) bewiesen, ein der Zusammensetzung N_2O_4 sehr nahe kommendes Gas erhält. Das aus einer Retorte entwickelte Gas wurde durch zwei Drehselsche Waschflaschen geleitet, in denen es aus einer 5 mm weiten Oeffnung durch eine von dieser bis zum Spiegel der Flüssigkeit 10 cm hohe Schicht von 60grädiger Schwefelsäure streichen musste. Ich wählte Säure von dieser Stärke = 1.71 spec. Gew., weil es die schwächste im Gay-Lussac-Thurme verwendete ist, und nach allgemeiner Uebereinstimmung die Verwandtschaft der Stickstoffsäuren zu Schwefelsäure mit der Concentration der letzteren steigt und fällt. Das Gas wurde in mässig raschem Strome, ca. 2 Blasen per Secunde, zugeleitet. Man wird zugeben, dass hier eine äusserst rohe, an Wirksamkeit der Kokessäule in einen Gay-Lussac-Thurm nicht entfernt zu ver-

gleichende, Absorptionsvorrichtung vorliegt; die Berührung des Gases mit der Säure ist eine nur momentane und die Blasen des ersteren sind sehr grosse. Trotzdem zeigte schon der Augenschein, dass fast alle N_2O_4 in der ersten Flasche absorbiert wurde, da das über der Säure stehende Gas nur ganz schwach gelblich war; das aus der zweiten Flasche entweichende Sauerstoffgas enthielt nicht einmal so viel N_2O_4 , dass der Geruch oder Jodkaliumstärkepapiere es angezeigt hätten.

Der Inhalt beider Flaschen wurde für sich analysirt und zwar 1) der Gesamt-Stickstoff durch Behandlung mit Quecksilber im Nitrometer in Form von NO; 2) der oxydable Stickstoff durch Filtriren mit Chamäleon bestimmt, beides nach den von mir früher angewendeten und genau beschriebenen (Berichte XI, 1074 und XI, 434), seither auch in vielen Schwefelsäurefabriken eingeführten Methoden. Ich fand:

1. Säure der ersten Flasche.

a) 2 ccm im Nitrometer giebt 13.00—13.00 ccm NO von 0° und 760 mm, also 1 ccm 4.0755 mg Total-Stickstoff.

b) 20 ccm eines Chamäleons, wovon 1 ccm = 0.008003 g Eisen = 0.001143 g Sauerstoff war, also 0.00100 g Stickstoff als N_2O_3 anzeigte, brauchten zur Entfärbung 9.2—9.2 ccm der Säure; daher 1 ccm der letzteren = 2.17 mg Stickstoff als N_2O_3 .

Mithin war ein wenig mehr als die Hälfte des Stickstoffs als N_2O_3 , die andere Hälfte als NO_3H vorhanden, oder in anderen Worten, die Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen war sehr nahezu = N_2O_4 gewesen.

2. Säure der zweiten Flasche.

Von dieser verbrauchte ein einziger Cubikcentimeter Chamäleon 66.0 ccm, also 1 ccm der Säure = 0.0015 mg Stickstoff als N_2O_3 ; d. h. die zweite Flasche hatte nur $\frac{1}{150}$ so viel Stickstoffverbindungen, wie die erste absorbiert, indem schon die erste Flasche so gut wie alle diese zurückgehalten hatte.

Nun wurde, um zu prüfen, ob in der ersten Flasche wirklich nur »lose« gebundene Untersalpetersäure vorhanden war, deren Inhalt im Wasserbade eine Stunde lang erwärmt; nach dem Erkalten ergaben 2 ccm im Nitrometer wiederum 13.09 ccm NO, gegen 13.00 des ersten Versuches; also war absolut kein Verlust eingetreten.

Nun wurde, um zu sehen, ob man durch absichtliche Uebertreibung nicht auf den von Lasne und Benker angenommenen Punkt käme, in die erste Flasche von neuem Untersalpetersäure eingeleitet, diesmal aber nur durch eine $7\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht und in doppelt so schnellem Ströme; die zweite Flasche wurde mit frischer Säure von 60° beschickt. Bei dieser absichtlich ganz abnorm gemachten Operation

entwich allerdings aus der zweiten Flasche eine Spur von Stickstoffverbindungen, wie sich durch ganz schwach gelbliche Farbe, schwachen Geruch und Bläuung der Jodkaliumstärke zeigte; aber auch hier, wo eine für den Fabrikbetrieb abnorm starke Nitrose in der ersten Flasche entstand, zeigte die zweite nur eine ganz unbedeutende Menge von Stickstoffverbindungen.

1. Säure der ersten Flasche.

a) 2 ccm = 33.22—32.14 ccm NO; also 1 ccm = 10.40 mg Totalstickstoff.

b) 20 Chamäleon = 3.68 ccm; 40 Chamäleon = 7.30 ccm Säure, also 1 ccm der letzteren = 5.48 mg Stickstoff in Form von N_2O_3 , mithin in ganz ähnlichen Verhältnissen wie das erstemal.

2. Säure der zweiten Flasche.

1 ccm Chamäleon beansprucht 15.8 ccm Säure zur Entfärbung, also 1 ccm der letzteren = 0.0063 mg Stickstoff als N_2O_3 , d. i. $\frac{1}{90}$ von der Säure der ersten Flasche.

Im Nitrometer gaben 2 ccm der Säure circa 0.3 ccm NO; genau messen kann man in diesem Instrumente erst von 0.5 an; immerhin stimmt dies Resultat mit dem vorigen.

Nun wurde die starke Nitrose der ersten Flasche $1\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade erwärmt, wobei ganz wenig röthliche Dämpfe aufstiegen, die beim Erkalten wieder verschwanden. 2 ccm ergaben im Nitrometer 33.06 ccm NO, also 1 ccm Säure = 10.36 mg Gesamtstickstoff. Diese, schon in die Versuchsfehler fallende, Abnahme gegenüber 10.40 ist jedenfalls als verschwindend klein zu betrachten.

Nunmehr wurde mehrere Stunden lang mittelst der Wasserluftpumpe ein sehr heftiger Luftstrom durch eine hohe und enge Säule der Säure gesaugt. Hierauf ergaben 2 ccm derselben 32,85 ccm NO, also 1 ccm = 10.30 g Stickstoff. Dieser, ebenfalls ganz minimale, Verlust ist genügend durch die Verdünnung der Säure durch die nicht entfernte Feuchtigkeit der Luft zu erklären.

Alles dies stimmt in allen Einzelheiten mit meinen früheren Versuchen, und es scheint mir unmöglich einen klareren Beweis für folgende Sätze zu führen:

1) Untersalpetersäure (N_2O_4) wird von Schwefelsäure von 60° Baumé mit grösster Leichtigkeit und Vollständigkeit absorbiert.

2) Die resultirende farblose Lösung verändert sich weder durch längere Erwärmung auf nahezu 100°, noch durch anhaltendes Durchsaugen von Luft, enthält also nicht unveränderte oder »lose gebundene« Untersalpetersäure, sondern verhält sich genau wie ein Gemisch von

Schwefelsäure, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Dies gilt wenigstens bis zu dem beobachteten Gehalte von 10 mg Stickstoff pro ccm der Säure, welches schon eine sehr starke Fabrik-Nitrose vorstellt.

Mithin muss ich die Theorie von Lasne und Benker, und selbstredend alle auf diese gebauten Schlüsse, für durchaus falsch erklären. Dies involviret freilich eine Erörterung, woher es kommt, dass jene beiden Beobachter, deren guten Glauben man nicht in Zweifel ziehen kann, annehmen konnten, eine wirkliche grosse Verbesserung des Schwefelsäureprocesses gefunden zu haben, welche sie durch Patententnahme und thätige Propaganda in allen Industrieländern zu verbreiten gesucht haben. Auch ist in der That unter den theilhaftigen Fachkreisen diesem Gegenstande grosses Interesse entgegengebracht worden; das neue Verfahren ist in verschiedenen Fabriken eingeführt, in einigen allerdings schon wieder verlassen worden.

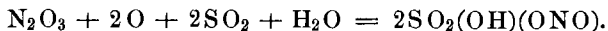
Zuerst wäre zu bemerken, dass das Princip jenes Verfahrens, nämlich die Reduktion von Untersalpetersäure durch schweflige Säure zu salpetriger Säure, nicht neu ist. Dasselbe findet sich schon erwähnt in Schwarzenberg's Werk (Bolley, Handb. d. chem. Technologie, 2. Bd, 1. Gruppe, S. 396), und zwar gestützt auf dieselbe, von mir widerlegte, Anschauung von der geringen Verwandtschaft der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure, welche die beiden französischen Techniker auf ihr Verfahren geführt hat. Schon längere Zeit vor Veröffentlichung desselben haben in der That einige deutsche Fabrikanten am Ende des Kammer-systems wieder etwas schweflige Säure eingeführt, vermuthlich gerade durch jene Stelle in Schwarzenberg's Werk veranlasst. An der Erfindung von Lasne und Benker ist also nur das neu, dass sie die Einführung von schwefliger Säure und Wasserdampf (ob letzteres wesentlich ist, steht dahin, da ohnehin die Gase meist feucht genug sind) in einem besonderen Apparate und mit speciellen Regulirungsvorrichtungen vornehmen. An sich wäre nach meiner Ansicht diese Verbesserung eine nicht unwichtige, wenn das Verfahren überhaupt brauchbar ist, und ist mithin allerdings patentfähig. Für so unrichtig ich nun nach den obigen Ausführungen die von Schwarzenberg sowohl als von Lasne und Benker gegebene theoretische Begründung halten muss, so ist die Annahme nicht ausgeschlossen, dass die Einführung von schwefliger Säure an jener Stelle aus ganz anderen, bisher übersehenen, Ursachen von Nutzen ist. Ich glaube jedoch kaum, dass dies bei regelmässigem Kammergange und durchaus zweckmässigen Apparaten der Fall ist. Hiergegen spricht schon der Umstand, dass die Fabriken, welche das Verfahren schon früher ausgeübt haben, notorisch keine besseren Erträge aufzuweisen haben, als andere gut geleitete Fabriken. Ich vermute, dass die günstigen Erfolge des Lasne und Benker'schen Verfahrens, welches in verschiedenen Fabriken anfänglich beobachtet worden sein

sollen, wesentlich daher stammen, dass man in diesen Fabriken nicht ganz zweckmässige Apparate besass oder auch nicht mit genügender Aufmerksamkeit auf die richtige Mischung der Gase geachtet hatte und erst durch Einführung jenes Verfahrens gezwungen wurde, derselben grössere Aufmerksamkeit zu schenken.

Wenn man z. B. mit einem zu grossen Luftüberschuss arbeitet oder zu geringen Absorptionsraum im Gay-Lussachthurm besitzt oder beides, in welchen Fällen viel salpetrige Gase unabsorbirt fortgehen können, da wird die Einführung von Schwefligsäure vielleicht nützlich gewirkt haben, indem ein Theil des Kammerprocesses sich in den Gay-Lussachthurm verlegte und dadurch zugleich eine gewisse, aber sicher nicht sehr bedeutende, Mehrproduktion von Schwefelsäure erzielt wurde. Bei richtiger Gasmischung, genügendem Kammer- und Gay-Lussacraum wird aber kaum ein Vortheil entstehen. Ja man darf nicht übersehen, dass umgekehrt auch grosse Nachtheile aus dem Lasne-Benker'schen Verfahren entspringen können. Dasselbe verlangt eine unausgesetzte Controle darüber, dass genau so viel Schwefligsäure und Wasserdampf eingeführt werde, um mit N_2O_4 die Nitrosylschwefelsäure zu bilden. Bei schlecht geführten Kammern (und nach meiner Ansicht nur bei solchen) kann allerdings in den Austrittsgasen N_2O_4 vorhanden sein und bis zu dieser Grenze wird jenes Verfahren mindestens unschädlich sein. Wenn aber (und dies kann eintreten, unmittelbar nachdem der controlirende Chemiker sich entfernt hat) Schwefligsäure und Wasser im Ueberschusse sind, so werden diese denitrirend auf die Nitrosylschwefelsäure wirken; es wird die blauviolette Lösung entstehen, welche ich einer unbeständigen, zwischen NO und N_2O_3 stehenden Verbindung zuschreiben zu sollen glaube (diese Berichte XII, 1060) und Stickoxydgas wird in die Luft entweichen. Alsdann wird also erheblicher Verlust an Stickstoffverbindungen eintreten, und es ist mithin bei der Ausführung des Lasne-Benker'schen Verfahrens jedenfalls die grösste Vorsicht und erhöhte Betriebscontrole unbedingt nothwendig, damit dasselbe nicht weit mehr Schaden als Nutzen stiftet. In der Praxis scheint dies meist dadurch vermieden zu werden, dass man die Ausströmungsöffnung für die schweflige Säure und den Wasserdampf sehr klein nimmt (auf einen grossen Gay-Lussachthurm etwa 2 cm), also ein Ueberschuss derselben nicht leicht vorkommen kann.

Es ist übrigens noch eine andere Erklärung für die zu Zeiten günstige Wirkung der schwefligen Säure denkbar. In dem Gay-Lussachthurme ist es kaum möglich, das Gas in so vollständige Berührung mit der Absorptionssäure zu bringen, dass alle Moleküle des schliesslich in grösster Verdünnung befindlichen salpetrigen Gases mit der Säure zusammentreffen. Dies wird um so schwerer sein, je grösser die Weite des Thurmes ist, welche überhaupt öfters zu gross genommen wird. Im letzteren Falle werden nicht unbedeutende Mengen von salpetrigen

Gasen zwischen der heruntertropfenden Säure hindurch entweichen. Wenn aber nun schweflige Säure eingeblasen wird, so muss diese sich natürlich dieselben Kanäle wie die anderen Gase suchen, mischt sich während der Passage durch den Thurm gründlich mit diesen durch und hält diejenigen salpetrigen Verbindungen zurück, welche in diesen Kanälen der Berührung mit der flüssigen Säure entgangen sind. Da stets eine Menge von Sauerstoff im Ueberschusse zugegen ist, so wird nicht nur Untersalpetersäure, sondern auch salpetrige Säure reagiren, nämlich:



So lange also nicht schweflige Säure im Ueberschuss ist, wird kein Stickoxyd entstehen, und kann also auf diesem Wege der Verlust an Stickstoffverbindungen verringert werden. Bei ganz normal gebauten und fungirenden Gay-Lüssacsthürmen wird aber eine solche Correction gar nicht nöthig sein.

Im Vorstehenden glaube ich gezeigt zu haben, dass Lasne und Benker's Theorie allerdings durchaus falsch ist, dass aber ihr Verfahren aus anderen, als den von ihnen angenommenen Gründen unter Umständen nützlich sein kann.

Zürich, Februar 1882.

96. G. Lunge: Ueber die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Anschlusse an vorstehende Abhandlung über das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure möchte ich mir erlauben, darauf hinzuweisen, dass darin ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht von der Existenz des Moleküles N_2O_3 im Dampfzustande enthalten ist (vergleiche Berichte XII, 357; ausführlich Dingler's Journal CCXXX, S. 63 ff.). O. N. Witt (Berichte XII, 2188) hat zur Widerlegung meiner Ansicht angeführt, dass die sogenannte salpetrige Säure, N_2O_3 , sich beim Einleiten in eine Lösung von Anilin und Benzol genau wie ein Gemenge von NO und N_2O_4 verhält, indem Diazobenzolnitrat entsteht und farbloses Stickoxyd entweicht. Ich vermag aber keine grössere Schwierigkeit in der Annahme zu sehen, dass in diesem Falle wirklich existirendes N_2O_3 sich momentan in folgender Weise spaltet:



als in der von mir einmal über das anderemal und jetzt von neuem constatirten Thatsache, dass N_2O_4 bei der Berührung mit Schwefelsäure