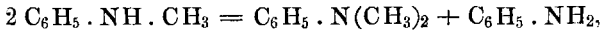


diesem 10 g der krystallinischen Verbindung $C_8H_7NS_2$ neben Methenylamidophenylmercaptan, Anilin und unverändertem Monomethylanilin gewonnen.

Obwohl dieses Ergebniss obige Fragestellung nicht entschieden widerlegt, so ist es der in ihr enthaltenen Annahme doch auch nicht günstig, denn die Bildung des Körpers $C_8H_7NS_2$ ist nur bei Anwesenheit von Dimethylanilin möglich. Dieses aber kann man sich aus zwei Molekülen Monomethylanilin neben Anilin gebildet denken.



und der übrige Process verläuft alsdann in vorstehend erörtertem Sinne.

Schliesslich sei erwähnt, dass Diäthylanilin von Schwefel zwar unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan angegriffen wird, dass aber das vermuthete Auftreten von Aethenylamidophenylmercaptan nicht beobachtet werden konnte.

Von theoretischem Interesse ist der von uns erbrachte Nachweis, dass, wenn im Anilinmolekül das eine oder beide Amidwasserstoffe durch Methyl ersetzt sind, der Schwefel auf dasselbe unter Bildung thiazolartiger Verbindungen einwirkt, und dass derselbe A. W. Hofmann's Untersuchungen gemäss zum Stickstoff in die Orthostellung tritt.

Dresden, den 7. Januar 1888.

Organisches Laboratorium des Polytechnicums.

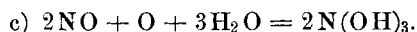
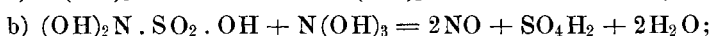
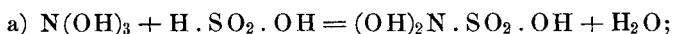
15. G. Lunge: Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl auf den ersten Blick wenige chemische Prozesse so einfach scheinen, wie derjenige der Bildung von Schwefelsäure in dem Bleikammersystem, so beweist doch schon die weitschichtige Literatur dieses Gegenstandes, dass man darüber verschiedener Ansicht sein kann. Immerhin hatten bis auf die neueste Zeit alle Forscher, welche über die Theorie des Bleikammerprocesses arbeiteten, stets angenommen, dass hierbei nur diejenigen Körper in Betracht zu ziehen seien, welche in der Bleikammer wirklich gefunden werden, also die Oxyde des Stickstoffs und die Nitrosylschwefelsäure, die »Bleikammerkrystalles«.

In neuester Zeit ist nun aber von Raschig (Ann. Chem. Pharm. 241, S. 242) eine ganz eigenartige Theorie aufgestellt worden,

wobei die Vermittelung eines Körpers, der Dihydroxylaminsulfonsäure, in Anspruch genommen wird, »von dessen Existenz man bisher nichts wusste, und der sich im freien Zustande auch kaum wird fassen lassen« (a. a. O. S. 250). Dieser Körper soll entstehen, indem salpetrige und schweflige Säure zusammentreten, soll sich aber im Augenblicke des Entstehens in Berührung mit mehr salpetriger Säure in Stickoxyd, Schwefelsäure oder Wasser spalten; das Stickoxyd soll dann mit Sauerstoff und Wasser wieder salpetrige Säure geben:



So verdienstvoll auch Raschig's Arbeit in ihrem experimentellen Theile ist, so scheint es mir doch ganz unmöglich, seine theoretischen Betrachtungen über den Bleikammerprocess zu billigen. Die Untersuchungen, welche ihn auf die Annahme einer (von ihm nur als basisches Salz erhaltenen) Dihydroxylaminsulfonsäure führen, sind ausschliesslich mit Lösungen von Salzen der salpetrigen und schwefligen Säure angestellt, und sollen hier nicht bestritten werden, thun aber auch nichts zur Sache. Sehr indirect glaubt dann Raschig die vorübergehende Bildung von Dihydroxylaminsulfonsäure auch bei der Einwirkung von wässrigen Lösungen von salpetriger und schwefliger Säure auf einander annehmen zu dürfen; er bekommt jedoch nur Amidosulfonsäure, und zwar nur beim strengen Einhalten gewisser Bedingungen, nämlich wenn man eine mit Eis gekühlte, 4procentige Lösung von Kaliumnitrit in eine 5procentige wässrige Lösung von schwefliger Säure, welche durch Eisstücke beständig gekühlt wird, einfliessen lässt. Wenn man mit concentrirteren Lösungen arbeitet, oder die Eiskühlung fortlässt, entsteht sofort eine kräftige Entwicklung von Stickoxydul. Das ist sehr interessant, aber nicht für den Bleikammerprocess, bei dem wahrlich ganz andere Bedingungen vorhanden sind; vor allem die, dass alle auf einander wirkenden Körper sich im Gas- oder Dampfzustand oder theilweise in dem des feinsten Nebels befinden. Raschig macht es (S. 236) den Forschern, welche über den letzteren Process gearbeitet haben, beinahe zum Vorwurf, dass sie die Reagentien im gasförmigen Zustande auf einander hätten einwirken lassen, mit der mir völlig unverständlichen und auch ohne Motivirung gelassenen Bemerkung: »ohne dass jedoch die Resultate solcher Versuche den Erwartungen gerade entsprochen hätten.«

Unvermittelt und unmotivirt überträgt nun Raschig seine unter völlig abweichenden Versuchsbedingungen gewonnenen Anschauungen auf den Bleikammerprocess. Sehr bezeichnend ist es da nun, dass er, welcher sonst überall mit sehr aner kennenswerthem Scharfsinn jede mögliche Reaction zwischen den in Frage kommenden Körpern be-

spricht, über jene Reaction, welche die Lehrer der Chemie ihren Schülern viel tausendmal vordemonstrirt haben, und welche sich in den Bleikammern im colossalsten Maassstabe vollzieht, mit fast absolutem Stillschweigen hinweggeht, nämlich die Bildung der Nitrosylschwefelsäure, $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix} \text{NO}$. In seiner Abhandlung von 94 Seiten findet sich weder dieses Wort noch diese Formel; nur einmal heisst es (S. 244): »Sobald wesentlich weniger Dampf eingeleitet wird, als diesem Verdünnungsgrade [64 pCt. H_2SO_4] entspricht, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, deren Auftreten immer eine Störung des Processes bedeutet«. Letzteres gilt nur dann, wenn grössere Ansammlungen von festen Bleikammerkrystallen vorkommen; aber die von Raschig sonst völlig ignorirte Bildung der Nitrosylschwefelsäure an sich (warum vermeidet Raschig in diesem einzigen Falle die Anwendung eines wissenschaftlichen Namens?) tritt uns, wie wir sehen werden, immer und immer wieder als normale Reaction und als unbedingt immer zu beobachtende Thatsache entgegen, wenn wir die Bedingungen einhalten, wie sie zwar nicht bei Raschig's Versuchen, aber in jeder Schwefelsäurekammer existiren, vor allem auch einen Ueberschuss an Sauerstoff.

Schon die erste der von Raschig aufgestellten Gleichungen, a), ist also unrichtig, da der Beweis aussteht, dass unter den Bedingungen, wie sie in der Bleikammer existiren, d. h. bei der dort herrschenden Temperatur, der dortigen Zusammensetzung der Gase u. s. w. auch nur eine Spur Dihydroxylaminsulfonsäure entstehen kann, während kein Wort einer Erwähnung oder erst gar einer Erklärung darüber gefunden wird, warum sich nicht, da stets grosser Sauerstoffüberschuss vorhanden ist, Nitrosylschwefelsäure bildet, oder was aus ihr wird. Aber auch die zweite Gleichung, b), ist nach Raschig's eigenen Untersuchungen in der Bleikammer fast vollständig ausgeschlossen. Die Dihydroxylaminsulfonsäure wird nämlich nach ihm im Augenblicke ihres Entstehens jedenfalls wieder gespalten, aber nur dann in der Art, dass Stickoxyd auftritt, wenn sie sofort mit einem Ueberschusse von salpetriger Säure zusammenkommt, während sie sonst in Schwefelsäure, Wasser und Stickoxydul zerfällt. Da nun unbedingt die salpetrige Säure nicht überall und in jedem Zeitmoment in genügender Menge gegenwärtig ist, das N_2O aber, einmal gebildet, durchaus beständig ist, so müsste letzteres in den Bleikammern sicherlich in ganz erheblichen Mengen vorkommen. Das ist aber glücklicherweise für die Schwefelsäurefabrikation durchaus nicht der Fall. Ein positiver Nachweis von Stickoxydul in einer Bleikammer ist meines Wissens bisher überhaupt nicht gelungen, und die Menge desselben, die möglicherweise vorhanden sein könnte, ist, wie wir noch sehen werden, äusserst gering.

Auch die dritte Gleichung Raschig's, c), trifft nicht zu. Wie ich in Uebereinstimmung mit allen früheren Forschern nachgewiesen habe¹⁾, entsteht aus Stickoxyd, überschüssigem Sauerstoff und Wasser nur Salpetersäure, bei Abwesenheit von Wasser aber Untersalpetersäure. Den Fall, das Stickoxyd mit weniger Sauerstoff als im Verhältniss $\text{NO}:\text{O}$ zusammenkomme, brauchen wir hier nicht in Betracht zu ziehen. Nur wenn Stickoxyd und Sauerstoff in unmittelbarer Berührung mit Schwefelsäure zusammentreten, vereinigen sie sich im Verhältnisse N_2 zu O_3 , geben aber im selben Augenblicke Nitrosylschwefelsäure.

Wir haben hiermit gesehen, dass die Theorie von Raschig auf unhaltbaren Voraussetzungen beruht. Er glaubt dieselbe allerdings auch noch auf einen indirecten, »ziemlich handgreiflichen«, Beweis stützen zu können; aber auch dieser steht auf sehr schwachen Füßen. Raschig konnte nämlich, während alle gewöhnlichen Kammersäuren sich völlig ammoniakfrei zeigten, ausnahmsweise in einer zufällig einen Ueberschuss von Schwefelsäure enthaltenden Kammersäure sehr kleine Mengen von Ammoniak nachweisen, welches letztere das Endproduct der von ihm angenommenen Stufenleiter von Reactionen sein soll. Dabei ist es nicht einmal ganz sicher, ob die von ihm aufgefundenen Spuren von Ammoniak (0.0028—0.0138 pCt.) nicht ganz oder doch theilweise aus der grossen Menge der verwendeten Natronlauge stammten, welche bekanntlich häufig ein wenig Ammoniak beim Kochen abgibt; jedenfalls hätte dieser Einwand durch einen Controlversuch mit der Natronlauge für sich abgeschnitten werden sollen. Noch weniger ist erwiesen, dass das Ammoniak gerade nach dem von Raschig aufgestellten complicirten Reactionsschema, unter Mitwirkung von fast ausschliesslich von ihm zuerst aufgefundenen oder auch nur vermutheten Verbindungen, entstanden war, während man sich doch seine (längst bekannte und analytisch allgemein verwendete) Entstehung bei der Reduction von Stickstoffoxyden weit einfacher vorstellen kann, und früher immer vorgestellt hat. Wenn man aber auch alle anderen schweren Bedenken gegen Raschig's Annahmen beiseite setzen wollte, so könnte doch die ausnahmsweise, oder eventuell selbst die häufigere Auffindung einer so winzigen Menge von Ammoniak höchstens dafür sprechen, dass in der Bleikammer Nebenreactionen in ganz geringem Betrage stattfinden, durch die das Ammoniak entsteht, möglicherweise nach dem Raschig'schen Reactionsschema. Ja er selbst giebt dies unmittelbar vorher (S. 247) zu, indem er sagt, es »könne vorkommen«, dass dieser Reactionsverlauf in der Bleikammer, »wenn auch nur von einem sehr kleinen Theil der Moleküle«, durchgemacht werde.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1387.

Durchaus unbegründet sind die Ausstellungen, welche Raschig den bisherigen Anschauungen macht. Diese sollen nicht erklären können (S. 245), weshalb die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Schwefeldioxyd nur bei Gegenwart von Wasser, und zwar von relativ viel Wasser stattfindet. Es ist unbegreiflich, wie Raschig übersehen konnte, dass auch nach den »bisherigen Anschauungen« in der Bleikammer nicht Schwefelsäureanhydrid, sondern Schwefelsäure entsteht, und dass auch nach diesen Anschauungen relativ viel Wasser vorhanden sein muss, um zu verhüten, dass nicht die salpetrige Säure von der sonst entstehenden concentrirten Schwefelsäure aufgelöst und weggeführt wird — sicherlich eine der bekanntesten Thatsachen auf diesem Gebiete. Ebenso ist seine äusserst künstliche Erklärung des Verlustes an Stickstoffverbindungen durch Zersetzung rein hypothetischer Körper wahrlich nicht »mindestens ebensogut, zum Theil sogar noch besser«, als die bekannte, einfache, auf positive Versuche gestützte der Reduction von NO zu N_2O durch SO_2 bei Gegenwart von viel Wasser.

Alles in allem kommt es mir widersinnig vor, dass man die Entstehung des Schwefelsäure in der Bleikammer nicht mit Hülfe der wirklich in dieser massenhaft vorhandenen Körper, sondern mit Hineinziehung solcher Verbindungen erklären soll, welche noch Niemand geschaut oder früher auch nur vermuthet hat, und denen ihr eigener Autor die Existenzfähigkeit im freien Zustande abspricht, auf Grund von Reactionen, die zum Theil gar nicht existiren, zum Theil nur unter Umständen eintreten, die von denen der Bleikammer enorm verschieden sind, und die nach Raschig's eigenem Zugeständniss nur als minimale Nebenreactionen gelten können, aber auch auf anderem einfacherem Wege erklärt werden können.

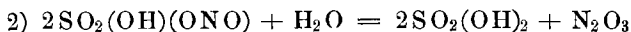
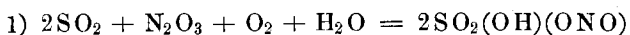
Ich glaube mithin, dass man seiner überaus künstlichen neuen Theorie des Bleikammerprocesses durchaus die Berechtigung absprechen muss. Nach meiner Ansicht ist es nicht nöthig, unsere bisherigen Anschauungen vollständig zu revolutioniren; aber ich glaube allerdings, dass dieselben einigermaassen modificirt werden sollten. Hierbei stütze ich mich auf lauter Beobachtungen, theils am Betriebsapparate selbst, theils im Laboratorium, ohne Annahme eines einzigen nicht massenhaft in der Kammer nachgewiesenen Körpers, oder einer einzigen nicht für diese Verhältnisse völlig sicher gestellten Reaction.

Zur Entwicklung meiner Anschauungen, wie sie sich allmählich aus dem Beobachtungsmateriale herausgebildet haben, möge es mir gestattet sein, an eine frühere kurze Aeusserung von mir (Diese Berichte XVIII, S. 1391) anzuknüpfen, welche im wesentlichen noch heut meine Ansicht über den Schwefelsäure-Bildungsprocess ist, aber nicht nur der damals schon angedeuteten Erweiterungen bedarf,

sondern auch einer Modification fähig ist, welche sie aus dem Bereich der Controverse über die Existenzfähigkeit des Stickstofftrioxyds im Gaszustande heraushebt. Ich hatte damals wörtlich gesagt:

»Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern vielmehr das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungirt.«

Ich hatte darauf hingewiesen, dass der von mir angenommene Vorgang, welchen ich durch die Gleichungen:



versinnlichte, durch locale Umstände in der Bleikammer zum Theil modificirt wird, und hatte bemerkt, dass ich auf diese Punkte später in einer speciellen Arbeit eingehen würde. Ich wünschte für diese die Resultate von neuen Versuchen an einem wirklichen Kammer-systeme abzuwarten, ähnlich den von Naef und mir zu Uetikon und einigen später von Naef allein in Widnes angestellten¹⁾. Es war mir nämlich in Aussicht gestellt worden, dass anderwärts solche Versuche in steter Föhlung mit mir durchgeföhrt werden würden. Dies scheint aber nicht möglich gewesen zu sein; die dazu nöthige Aufopferung von Seiten einer Fabriksleitung, nämlich mehrmonatliche Ueberlassung der Föhrung eines ganzen Kammer-systemes und der Zeit eines tüchtigen Chemikers, wie sie damals von der Firma Gebrüder Schnorf zu Uetikon bei Zürich geboten wurde, wird sich nicht so leicht wiederholen lassen. Bis jetzt bleiben also die Untersuchungen von Naef und mir die einzigen praktisch grundlegenden, mit einem wirklichen Betriebsapparat angestellten und in allen Einzelheiten durchgeföhrt, und müssen die folgenden Betrachtungen wieder von ihnen ausgehen. Ergänzt werden dieselben durch meine sehr zahlreichen früheren und späteren Laboratoriumsuntersuchungen auf diesem Gebiete, auf welche im Folgenden zum Theil verwiesen werden wird.

Es war bekanntlich von Naef und mir erwiesen worden, dass in keinem Theile eines normal arbeitenden Bleikammer-systemes die

¹⁾ Chemische Industrie 1884, 5.

Zusammensetzung der Stickstoffoxyde zu der Annahme des Vorhandenseins von Untersalpetersäure passt; vielmehr kann in der ersten Kammer Stickoxyd neben Stickstofftrioxyd, späterhin nur das letztere nachgewiesen werden. Untersalpetersäure tritt nur dann auf, wenn der Kammergang abnorm ist, nämlich bei unnöthigem Ueberschuss von Salpetergasen im letzten Theile des Systems, wo die Schwefelsäurebildung so gut wie ganz aufgehört hat. Ein Mehr oder Weniger von Sauerstoff ist ganz ohne Einfluss auf die Frage, ob sich N_2O_3 oder NO_2 ¹⁾ bildet. Indem wir nun festhalten, dass bei normalem Gange die empirische Zusammensetzung der Stickstoffoxyde in dem grösseren Theile des Kammersystems, gerade auch hinten, wo wenig Schwefligsäure mehr vorhanden ist, der Analyse nach = N_2O_3 ist, werden wir auch die dabei noch immer denkbare Annahme abweisen müssen, dass diese Stickstoffoxyde doch nur ein Gemenge von NO und NO_2 seien. Dies würde nämlich nur unter zwei so gut wie unmöglichen Bedingungen denkbar sein, erstens, dass das Stickoxyd sich trotz des langen Weges durch die Kammern und des enormen Sauerstoffüberschusses sich nicht höher oxydire, zweitens, dass bei unseren zahlreichen Analysen von normalen Kammergasen der hinteren Bleikammern ganz zufällig immer genau 1 Molekül Stickoxyd auf 1 Molekül NO_2 nie mehr von letzterem vorhanden gewesen sei.

Unsere Versuche sind nie widerlegt oder öffentlich bestritten worden. Von privater Seite hat man eingewendet, es könne doch NO_2 vorhanden gewesen sein, welche bei der Absorption in unserem analytischen Apparate durch die gleichzeitig vorhandene Schwefligsäure zu N_2O_3 reducirt worden sei. Aber ein Blick auf unsere Analysen (a. a. O. S. 8, 10, 12) zeigt, dass in den hinteren Kammern eine sehr kleine Menge von Schwefligsäure im Verhältniss zu der anwesenden Menge der Salpetergase vorhanden war, welche nur sehr wenig NO_2 hätte reduciren können; aber da ausserdem diese Schwefligsäure mit einer enormen Menge von Sauerstoff und Stickstoff verdünnt war, so konnte ihre Reductionswirkung während des augenblicklichen Durchstreichens durch unsere Absorptionsröhren nur so unbedeutend sein, dass kein merklicher Analysenfehler daraus entstehen konnte.

Eher möchte dies für die Analysen der Gase im vorderen Theile der Kammer gelten, wo noch sehr viel Schwefligsäure vorhanden ist, und wodurch die Bestimmung des dort gefundenen Stickoxyds zu hoch ausgefallen wäre, was um so besser zu meiner Theorie passt.

Obige Erwägungen führten uns zu der Folgerung, dass in einer normal arbeitenden Kammer wesentlich Stickstofftrioxyd vorkomme,

¹⁾ Der Einfachheit wegen behalte ich den Ausdruck Untersalpetersäure bei, und schreibe deren Formel immer = NO_2 , obwohl natürlich je nach der Temperatur mehr oder weniger N_2O_4 -Moleküle daneben vorhanden sind

und dass daneben Untersalpetersäure sicher nur in ganz kleinen, nur bei abnormem Gange in grösseren Mengen, und zwar auch dann stets nur am Ende des Systems auftrete, während umgekehrt im Anfang des Systems neben N_2O_3 auch Stickoxyd gefunden wurde.

Gegen diesen Schluss könnte man einwenden, dass die Existenz des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids im gasförmigen Zustande nicht feststehe. Ich habe zwar früher¹⁾ Beweise dafür gegeben, dass N_2O_3 auch als Dampf existenzfähig ist, und habe die hiergegen von Ramsay und Cundall erhobenen Einwendungen²⁾ als nicht zutreffend nachgewiesen³⁾. Diese Forscher haben jedoch in einer weiteren Arbeit⁴⁾, welche übrigens meine Argumente gegen die Gültigkeit ihrer früheren Versuche nicht ernstlich zu widerlegen unternimmt, neue, wesentlich auf Bestimmung von Dampfdichten gegründete Versuche und weitere Gründe gegeben, welche die Existenz von N_2O_3 als Dampf widerlegen sollen. Wenn ich auch zugebe, dass diese neuen Gründe mehr Gewicht als die früheren besitzen, so sind auch ihre letzten Versuche keineswegs einwurfsfrei, und da sie es nicht einmal unternehmen, meinen früheren experimentellen Beweisen für die Existenz von N_2O_3 im Dampfzustande, zu denen ich damals⁵⁾ noch neue hinzugefügt hatte, ihrerseits Versuche entgegenzustellen, welche die Unrichtigkeit der meinigen direct erweisen, so müssen meine Resultate noch immer als thatsächlich unangefochten gelten.

Die leichte Dissociation des N_2O_3 , auf die ich ja bei meinen früheren Arbeiten selbst hingewiesen habe, ist selbstredend auch bei den Versuchen von Ramsay und Cundall im Spiele gewesen; aber für diese Dissociation ist auch die Function der Zeit nicht ausser Acht zu lassen. Wenn das N_2O_3 nach seiner Ausscheidung auch nur eine kurze Zeit als solches besteht, so ist dies für alle meine Beweisführungen ausreichend, und ein kurzes Bestehen dieser Art ist auch mit den Versuchen von Ramsay und Cundall ganz vereinbar.

Indem ich also auch noch jetzt, im weiteren gerade auch gestützt auf die Analysen der Bleikammerngase, an der Annahme der Existenzfähigkeit von Stickstofftrioxyd im Gaszustande und dessen wirklichen Vorhandenseins in der Bleikammer festhalten zu müssen glaube, möchte ich doch eine frühere Aeusserung⁶⁾ zurückziehen, wonach die

¹⁾ Diese Berichte XI, 1232; XII, 357; XV, 495.

²⁾ Journal of the Chemical Society, vol. 47 p. 187.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1376.

⁴⁾ Journal of the Chemical Society vol. 47 p. 672.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1386.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 1376.

von mir entwickelten Ansichten über den Bleikammerprocess nicht haltbar seien, wenn salpetrige Säure oder deren Anhydrid als nicht existenzfähig im Dampfzustand betrachtet werden müssten. Man könnte selbst dann noch annehmen, dass in der Bleikammer die salpetrige Säure, HNO_2 , aufgenommen von den als Nebel vorhandenen Wassertröpfchen, zur Wirkung käme. Auch Raschig, der die Existenz von N_2O_3 als Dampf für eine offene Frage hält, operirt fortwährend mit salpetriger Säure als Hydrat, als einem unentbehrlichen Gliede in der Kette seiner Reactionen. Will man dies thun, so setzt man in obiger Gleichung 1 für $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ einfach 2NOOH . Dagegen würde ich nicht, wie das nahe liegt, auch die Gleichung 2 durch Einführung eines weiteren Moleküls Wasser auf 2NOOH bringen. Denn da notorisch die Kammer mit gelbrothen Dämpfen erfüllt ist, so muss man entweder, wie ich dies noch immer thue, annehmen, dass diese Dämpfe aus N_2O_3 bestehen, oder andernfalls, dass zwar das N_2O_3 sofort in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt, dass aber diese beiden Körper stets wieder im Augenblicke mit Wasser und Schwefelsäure in Reaction treten, und zwar so schnell, dass die Oxydation des Stickoxyds vollkommen verhütet wird. Ich muss gestehen, dass mir letzteres sehr unwahrscheinlich vorkommt. Wenn die gelbrothen Dämpfe eine Mischung von Stickoxyd und Untersalpetersäure enthielten und ihre Farbe nur der Untersalpetersäure verdankten, so würde diese Mischung nur einen Zeitmoment unverändert bestehen, der lang genug wäre, um die Farbe der Untersalpetersäure hervortreten zu lassen, aber zu kurz, um auch nur eine theilweise Oxydation

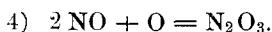
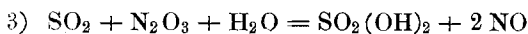
Stickoxyds durch den allgegenwärtigen Sauerstoff zu ermöglichen. Viel ungezwungener als etwas der Art scheint es mir anzunehmen, dass die gelbrothen Dämpfe wirklich aus Molekülen von Stickstofftrioxyd bestehen, welche sich zwar nach einiger Zeit in Stickoxyd und Untersalpetersäure dissociiren würden, welche aber schon vorher wieder nach Gleichung 1 mit Sauerstoff und Schwefligsäure in Reaction treten, um gleich darauf nach Gleichung 2 durch frisch ausgeschiedene Moleküle von N_2O_3 ersetzt zu werden.

Ich glaube sogar, noch ein weiteres Argument dafür beibringen zu können, dass die, empirisch sicher die Zusammensetzung N_2O_3 besitzenden, Kammergase nicht aus einem Gemisch von gleichviel Molekülen Stickoxyd und Untersalpetersäure bestehen. In der Kammeratmosphäre schweben eine Menge Theilchen von Schwefelsäure und von Wasser, beide im flüssigen Zustande (als Nebel) das Wasser auch als Dampf. Die Schwefelsäure giebt mit Untersalpetersäure ein Gemisch von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, wie ich in vielen früheren Arbeiten nachgewiesen habe, und wie es niemals bestritten worden ist. Aber noch weit mehr Salpetersäure müsste in Folge der Gegenwart des Wassers aus dem

Stickoxyd und dem gleichzeitig vorhandenen Sauerstoff entstehen; denn, wie längst bekannt und von mir neuerdings bestätigt¹⁾, diese Körper reagiren schnell und vollständig in der Weise aufeinander, dass alles Stickoxyd in Salpetersäure übergeht. Wo bleibt nun alle diese Salpetersäure, die massenhaft in der Bleikammer auftreten müsste, aber notorisch nur bei ganz schlechtem Betriebe vorkommt? An eine einigermaassen vollständige Reduction desselben durch weiteres Stickoxyd ist nicht zu denken, denn dies geht langsam und unvollständig vor sich²⁾.

Ebensowenig kann man hierbei an eine vollständige Reduction durch Schwefligsäure lenken, denn diese wirkt bei der Temperatur der hinteren Kammer und nur langsam und unvollkommen auf die in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure ein. Wäre es anders, so müsste bei schlechtem Kammergange, wo hinten noch viel Schwefligsäure übrig bleibt, dort keine Salpetersäure vorzufinden sein, während sie doch im Gegentheil gerade dann in der Kammersäure auftritt, im Gegensatz zu der gleichzeitig zurücktretenden Nitrosylschwefelsäure. Hier wie späterhin müssen wir festhalten, dass die Reactionen in verschiedenen Theilen des Kammersystems sehr verschieden, und sogar geradezu umgekehrte sein können, entsprechend den Verschiebungen in der Temperatur und in dem Vorwalten oder Zurücktreten der einzelnen Agentien.

Obiges sind meine Gründe für die Annahme, dass die rothgelben Dämpfe in einer normal arbeitenden Kammer wenigstens im wesentlichen aus Stickstofftrioxyd bestehen. Dies würde zu der von Berzelius schon aufgestellten, in der bekannten ausgezeichneten Arbeit von R. Weber aufgenommenen, und auch von mir früher acceptirten Theorie passen, wonach die Reactionen des Bleikammerprocesses durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Diese Anschauung vermag ich aber jetzt nicht mehr zu theilen, und zwar aus folgenden Gründen. Erstens sollten dann überall, wo Schwefelsäure gebildet wird, also auch im hinteren Theile des Kammersystems, neben den Molekülen von N_2O_3 eine grosse Anzahl von Stickoxydmolekülen gefunden werden, während die Analyse der Gase im grösseren Theile des Systemes nur N_2O_3 zeigte. Zweitens habe ich nachgewiesen³⁾, dass Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1377.

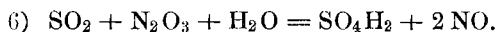
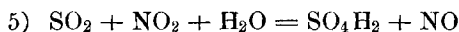
²⁾ Ebenda S. 1386.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1388—89.

in dem nicht unmittelbar mit flüssigen Schwefelsäuretheilchen erfüllten Raume (und dieser muss immerhin den grössten Theil des Kammer-raumes ausmachen) nicht zu N_2O_3 zusammentreten, sondern bei Abwesenheit von Wasser NO_2 , bei Anwesenheit desselben NO_3H bilden, was beides, wie oben nachgewiesen, in der Kammer nicht eintritt. Mithin kann die Reaction 4) überhaupt gar nicht stattfinden, wie ich schon oben gegenüber Raschig betont habe. Man wird demnach in dem hinteren, mit gelben Gasen erfüllten Theile des Kammersystems auch das nur augenblickliche Vorhandensein von Stickoxyd bei normalem Betriebe nicht annehmen dürfen, wegen der relativen Stabilität der sonst unvermeidlich entstehenden Salpetersäure, und fällt damit die durch die Gleichungen 3) und 4) repräsentirte Theorie der Schwefelsäurebildung dahin. Dies bewog mich eben schon 1885 zu dem Schlusse, dass alle bis dahin aufgestellten Theorien der Schwefelsäurebildung, welche auf der Reduction der Salpetergase zu Stickoxyd fussen, zu verwerfen seien, und dass vielmehr N_2O_3 mit Sauerstoff und Schwefligsäure direct zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten, nach Gleichung 1), während letzteres gleich darauf durch Wasser zersetzt wird und nach Gleichung 2) Schwefelsäure giebt, unter Rückbildung von N_2O_3 . Für diese Theorie ist es an sich gleichgiltig, ob man salpetrige Säure als Hydrat, $NOOH$, oder aber ihr Anhydrid zusammen mit Wasser in die Reaction 1) anführt; obwohl ich letzteres für entschieden richtiger halten muss, so würde die Theorie ihrem Wesen nach bestehen bleiben, auch wenn die Nichtexistenz des Stickstofftrioxyds im Gaszustande nachgewiesen wäre.

Für meine Theorie ist es wichtig zu beachten, dass Schwefelsäure von der Stärke gewöhnlicher Kammersäure (1.50 — 1.55 spec. Gew.) zwar bei gewöhnlicher Temperatur noch recht merkliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure aufgelöst enthalten kann, aber diese beim Erwärmen schnell und fast vollständig abgiebt; hierauf beruht ja die früher allgemeine Methode des »Denitrirens der Nitrose« mit Wasserdampf in der »Kochtrommel«. Bei der Temperatur in der Bleikammer, und der äusserst feinen, die Reaction ungemein begünstigenden Vertheilung der Agentien in Nebelform muss mithin fast alle Nitrosylschwefelsäure unmittelbar nach ihrem Entstehen durch das in der Kammer schwebende Wasser zersetzt werden. Nur die unmittelbar über der Bodensäure gebildete Nitrosylschwefelsäure wird zum Theil in die erstere übergehen können, was auch im hinteren Theil des Systems wirklich geschieht, während im vorderen Theile, wo die denitrirenden Einflüsse der höheren Temperatur und des Ueberschusses von Schwefligsäure zusammenwirken, die Bodensäure sich fast oder (seltener) ganz frei von »Salpeter« zeigt.

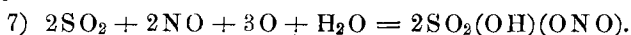
Die soeben ausgeführten Ansichten erklären jedoch noch nicht den ganzen Kammerprocess; für den vorderen, undurchsichtig weissen Theil der Kammer, in welchem Naef und ich viel Stickoxyd nachgewiesen haben, müssen sie modificirt werden. Hier, wo die Ausgangssubstanzen: Schwefeldioxyd, Salpetergase, Sauerstoff und Wasser, im concentrirtesten Zustand zusammentreten, herrscht die höchste Temperatur, was schon anzeigt, dass die Reaction hier am lebhaftesten ist, wie es auch durch die energische Bildung von Schwefelsäure bestätigt wird. An dieser Stelle zeigt die Analyse stets weniger Sauerstoff in den Stickstoffoxyden, als der Formel N_2O_3 entspricht, und muss man daher Stickoxyd neben N_2O_3 annehmen. Zwar ist vermuthlich die in den Gasen wirklich vorhandene Menge von Stickoxyd erheblich kleiner als die in den Analysen gefundene, vor allem darum, weil beim Durchsaugen des Gasgemenges durch die Absorptionsflüssigkeit die hier noch so reichlich vorhandene Schwefligsäure reducierend auf N_2O_3 wirken wird, aber man wird nicht umhin können, an dieser Stelle noch viel Stickoxyd anzunehmen, schon wegen der Farbe des Gasgemisches. Hier wäre es also auf den ersten Blick denkbar, dass die Schwefligsäure durch den Sauerstoff der frisch eingeführten Salpetergase direct oxydirt, und letztere dabei zu Stickoxyd reducirt würden, nach dem Schema:



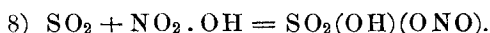
Das Stickoxyd muss natürlich unmittelbar darauf durch den Luft-sauerstoff wieder höher oxydirt werden; aber man müsste dann annehmen, dass an dieser Stelle in einem gegebenen Zeitmoment mehr Moleküle von Stickoxyd als von den höheren Oxyden vorhanden seien, und deshalb die gelbe Farbe der letzteren nicht zur Geltung komme — um so mehr, als sie sich grösstentheils sofort in der grade hier als Nebel äusserst reichlich vorhandenen Schwefelsäure auflösen müssen. Während diese Nebel heruntersinken, was nach allen neueren Untersuchungen ein langsamer Process ist, werden sie von der hier ja im grossem Ueberschuss vorhandenen Schwefligsäure denitrirt und daraus erklärt es sich, dass die Bodensäure dieses Kammertheiles wenig oder keine Salpeterreaction, zuweilen sogar aufgelöste Schwefligsäure zeigt, während die »Tropfsäure«, welche sich weiter oben beim Anprall des Nebels an die »Säuretische« zu Regen condensirt, stets noch salpetrig ist, und sein soll. Jene dicken, weissen Nebel bestehen jedenfalls aus einem Gemisch von Schwefelsäure, von fester Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen), von einer Auflösung der letzteren in Schwefelsäure und von Wassertröpfchen.

Ich sagte soeben, dass das Stickoxyd an dieser Stelle unmittelbar nach seiner Bildung höher oxydirt werden müsse. Was wird dann

entstehen? Wenn wir für den Augenblick die Mitwirkung der Schwefligsäure ausser Acht lassen wollen, so müssen wir annehmen, dass das Stickoxyd da, wo es neben dem Sauerstoff zugleich Schwefelsäure antrifft, nur Nitrosylschwefelsäure giebt, da aber, wo es Wasser antrifft, nur Salpetersäure geben kann. Gerade Untersalpetersäure kann hier nicht entstehen, weil dazu trockenes Stickoxyd mit trockenem Sauerstoff zusammenkommen muss, welche Bedingung in einer mit Dampf übersättigten Kammeratmosphäre von 60—80^o nirgends vorhanden ist. Wäre nicht auch Schwefligsäure hier massenhaft vorhanden, so müsste hier viel Salpetersäure gebildet werden; aber an dieser Stelle lässt das die Schwefligsäure nicht zu, im Gegensatz zu dem Ende des Kammersystems. Das Stickoxyd wird nämlich grösstentheils schon mit Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser direct zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten:



Wenn aber durch lokalen Ueberschuss von Wasser aus dem Stickoxyd etwas Salpetersäure entstanden ist, so wird diese, welche bei der hier herrschenden Temperatur grösstentheils dampfförmig sein muss, durch die Schwefligsäure ebenfalls in Nitrosylschwefelsäure verwandelt werden:



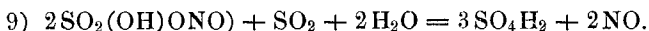
Genau dasselbe gilt von der frisch in den Process eingeführten Salpetersäure, wenn diese nicht schon auf ihrem früherem Wege, z. B. durch den Gloverthurm, reducirt worden ist, während, wie wir oben sahen, bei den ganz anderen Bedingungen im hinteren Theile des Kammersystemes die Salpetersäure überhaupt nicht mehr, oder doch nicht vollständig, reducirt werden kann.

Es ist also unmöglich, dass gerade in dem vorderen Theile des Kammersystems überhaupt Untersalpetersäure entstehen kann, und die Theorie des Kammerprocesses wird also auch für diesen Theil desselben von der Hereinziehung der Untersalpetersäure durchaus absehen müssen.

Die directen Reactionen 5) und 6) werden mithin jedenfalls eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Sie sind von vornherein beschränkt auf die neu anlangenden Salpetergase, welche ja nur einen kleinen Theil des in der Kammer arbeitenden Kapitals von Stickstoffoxyden ausmachen; aber auch von diesen wird ein grosser Theil gleich zu den Reactionen 1) und 8) verwendet werden. Ueberhaupt hat es ja eine Theorie des Kammerprocesses viel weniger mit der erstmaligen Function der frisch eingeführten Salpetergase, als mit der immer erneuten Wirkung derselben zu thun, und diese muss auch im vordersten Theile des Systems wesentlich auf der Bildung von Nitrosylschwefelsäure und deren Wiederzersetzung beruhen.

Wie lässt sich nun aber mit dem eben Gesagten die gerade von Naef und mir so bestimmt constatirte Thatsache vereinigen, dass im vorderen Kammertheile thatsächlich erhebliche Mengen von Stickoxyd vorkommen?

Dies ist jedenfalls hauptsächlich auf eine secundäre Reaction zurückzuführen, die unter den gegebenen Umständen eintreten muss, nämlich auf die Denitrirung von Nitrosylschwefelsäure durch Schwefeldioxyd:



Dies ist dieselbe Reaction, welcher unmittelbar vorher im Gloverthurm die vom Gay-Lussacthurm herkommende Nitrose unterzogen worden ist, und die ganz ebenso bei der am Anfange des Kammerystems neugebildeten Nitrosylschwefelsäure eintreten muss, da ja ganz genau dieselben Bedingungen vorhanden sind: Ueberschuss von Schwefligsäure, von Wasser und eine eher noch höhere Temperatur, als die im obersten Theile des Gloverthurms herrschende, wo sie durch die einflussende kalte Säure herabgestimmt wird. Auf diesem Wege also entsteht hier noch mehr Stickoxyd, als durch die Reaction 7) wieder sofort aufgenommen werden kann; daher das Auftreten von Stickoxyd in Folge der secundären Reaction 9). Es wäre also gar nicht einmal nöthig, die primären Reactionen 5) und 6) als wirklich vor sich gehend zu betrachten; doch soll nicht geleugnet werden, dass sie als locale Nebenreactionen auftreten können, ohne dass man sie deshalb in eine die Hauptreaction umfassende Theorie aufzunehmen brauchte.

Letztere werden wir nunmehr folgendermassen formuliren können. Die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer beruht der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Diese tritt aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und salpetriger Säure zusammen (Gleichung 1), und wird gleich darauf, indem sie auf überschüssiges Wasser trifft, in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt (Gleichung 2), das mit Wasser zusammen von neuem salpetrige Säure bildet und den Process von vorn beginnen lässt. Dabei ist es nicht absolut nöthig anzunehmen, dass N_2O_3 als Gas existiren könne; will man jedoch das Gegentheil annehmen, so zwingen freilich die Kammergas-Analysen bei meiner, wie bei jeder anderen Theorie, zu der nicht sehr wahrscheinlichen Annahme, dass gar kein Theil des durch den Zerfall von N_2O_3 entstehenden Stickoxyds Zeit finde, sich durch den in ungeheurem Ueberschuss vorhandenen Sauerstoff zu oxydiren, ehe es von neuem mit Schwefligsäure in Reaction tritt. Bei der geringen Wahrscheinlichkeit hiervon ist die Annahme vorzuziehen, dass das N_2O_3 auch in Gasform existirt, und die bekannte gelbrothe Farbe des Kammergases bewirkt. — Für den vorderen Theil des Kammerystems muss diese Theorie noch dahin erweitert werden, dass hier

ein Theil der Nitrosylschwefelsäure durch Schwefligsäure denitrirt wird (Gleichung 9), und dass das auf diesem Wege gebildete Stickoxyd mit Sauerstoff, Schwefligsäure und Wasser direct Nitrosylschwefelsäure bildet (Gleichung 7). Als Nebenreaction kann letztere auch noch durch Einwirkung von (ursprünglich eingeführter oder frisch gebildeter) Salpetersäure auf Schwefeldioxyd entstehen (Gleichung 8); die directe Bildung von Schwefelsäure aus Schwefligsäure durch Reduction von NO_2 und N_2O_3 (Gleichung 5 und 6) geht gewiss nur in unbedeutendem Grade vor sich, obwohl man in neuerer Zeit fast allgemein diese Reactionen für die eigentlichen Hauptreactionen gehalten hat. Um so mehr muss hervorgehoben werden, dass schon 1812 H. Davy die Bildung der Kammerkrystalle als ein nothwendiges Zwischenglied des Bleikammerprocesses aufgefasst hat, dass ihm darin verschiedene ältere Chemiker, z. B. L. Gmelin, und zuletzt kein geringerer Kenner des Schwefelsäureprocesses als Cl. Winkler gefolgt sind¹⁾; aber seitdem war man fast durchgängig wieder davon abgegangen. Meine eigenen jetzigen Ansichten über den Haupttheil des Kammerprocesses weichen von denen der genannten Forscher nur in einem, allerdings wesentlichen, Stücke ab. Während sie nämlich alle als weiteres Zwischenglied des Processes die Bildung von Stickoxyd und Untersalpetersäure annehmen, und das Stickoxyd sich durch Luft-sauerstoff zu Untersalpetersäure oxydiren lassen, habe ich nachgewiesen, dass diese Annahme nicht nur überflüssig, sondern ganz auszuschliessen ist. Untersalpetersäure kommt im normalen Kammerprocess gar nicht vor, und Stickoxyd tritt nur anfangs durch eine secundäre Reaction auf, um darauf in die directe Condensationsreaction 7) einzutreten. Ich fasse eben den Kammerprocess nicht als eine abwechselnde Reduction und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Condensation der salpetrigen Säure, oder auch des Stickoxydes, mit Schwefligsäure und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure, und Wiederabspaltung der salpetrigen Säure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser. Dabei darf ich aber nicht unterlassen hervorzuheben, dass die meiner Theorie zu Grunde liegende Reaction 1), die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus salpetriger Säure, Sauerstoff und Schwefeldioxyd, gerade durch Cl. Winkler's klassische »Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken« (Freiburg 1867) zuerst vollständig aufgeklärt worden ist.

Eine kurze Betrachtung wird nunmehr genügen, um die abnormen Erscheinungen zu erklären, welche zuweilen im Kammerprocess auf-

¹⁾ Vergl. mein Handbuch der Sodaindustrie, I, 416—420.

treten. Bekanntlich entsteht unter gewissen Umständen Stickoxydul als Reactionsproduct von Schwefligsäure auf salpetrige Säure. Diesem Vorgange wird wohl allgemein der »chemische« Verlust von Salpeter bei der Schwefelsäurefabrikation zugeschrieben, gegenüber den »mechanischen« Verlusten durch unvollständige Absorption im Gay-Lussachthurm, durch den Stickstoffgehalt der Kammersäure etc. Dass die Reduction des Stickoxyds unter sehr ungünstigen Umständen sogar bis zu Stickstoff gehen kann, ist theoretisch nicht zu leugnen, für die Praxis aber ganz unerwiesen. Zuerst von R. Weber, dann von mir ¹⁾ ist bestimmt nachgewiesen worden, dass die Reduction von Stickoxyd durch Schwefligsäure zu N_2O nur bei Gegenwart von Wasser oder einer verdünnteren Schwefelsäure eintritt, als sie in der Bleikammer vorkommt. Daher kann in dieser eine Bildung von N_2O nur an solchen Stellen geschehen, wo ein localer Ueberschuss von Wasser vorhanden ist; dies ist aber nur an wenigen Stellen der Fall, und bei guter Arbeit ist der »chemische« Verlust an Salpeter sehr gering, wahrscheinlich unter 0.5 Th. Salpeter auf 100 Schwefel ²⁾. Die Erklärung der Stickoxydulbildung von Raschig ³⁾ muss ebenfalls zufälliges Fehlen von salpetriger Säure oder Ueberschuss von Schwefligsäure an gewissen Stellen annehmen; sie leidet aber an dem Fehler, dass die von ihm herangezogene hypothetische Dihydroxylaminsulfonsäure grade durch freie Schwefelsäure zur Entwicklung von N_2O gebracht werden soll, was nicht mit der von Weber und mir genau festgestellten Thatsache stimmt, dass die Reduction von Stickoxyd zu N_2O durch Schwefligsäure bei Gegenwart von mässig concentrirter Schwefelsäure gar nicht eintritt. Unter keinen Umständen könnte, wie er will, eine so unbedeutende Nebenreaction einen Beleg für seine Theorie im Ganzen liefern.

In der Praxis führt eine andere schon berührte abnorme Reaction häufig zu weit mehr Salpeterverlusten, nämlich die Bildung von Untersalpetersäure im letzten Theile des Kammersystems. Diese bewirkt das Auftreten von Salpetersäure in der Bodensäure der letzten Kammer, aber nicht, oder nur sehr selten, in der »Nitrose« des Gay-Lussachthurms, weil sie hier durch den Koks, vielleicht auch unter Mitwirkung der letzten Spuren von Schwefligsäure reducirt wird ⁴⁾. In der Praxis will man unter solchen Umständen auch wahrnehmen, dass aus dem Gay-Lussachthurm unabsorbirte rothe Dämpfe entweichen. Die Bedingungen der Bildung von Untersalpetersäure und deren Verhütung sind von Naef und mir ⁵⁾ genauer studirt

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2196.

²⁾ Chemische Industrie 1884, 11.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 247.

⁴⁾ Lunge, Chem. Industrie 1885, 2.

⁵⁾ Chem. Industrie 1884, 8.

worden. Wir haben gezeigt, dass die Bildung von NO_2 ganz unabhängig von der Menge des anwesenden Sauerstoffs ist, und dass sie sowohl bei abnorm niedrigem, wie bei normalem und bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt auftritt. Ihr Auftreten wird nur verursacht durch eine abnorm grosse Zufuhr von Salpeter. Alsdann ist der Schwefelsäurebildungsprocess beendet, noch ehe die Gase die Kammern verlassen haben; im letzten Theile des Systems ist kein Nebel von Schwefelsäure, noch auch eine merkliche Menge von Schwefligsäure mehr vorhanden. Jetzt fehlen also die Bedingungen, wie sie oben für den normalen Process entwickelt worden sind. Die salpetrige Säure, welche jetzt keine Körper mehr antrifft, mit denen sie stabile Verbindungen eingehen kann, dissociirt sich nun allmählich in dem grossen Luftüberschusse und oxydirt sich in demselben theilweise zu NO_2 , wie ich ja selbst nachgewiesen habe ¹⁾. Das NO_2 tritt in Reaction mit der Bodensäure und giebt mit dieser gleiche Moleküle Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Ein anderer Theil des NO_2 geht natürlich mit den Austrittsgasen in den Gay-Lussachthurm, und man hat früher behauptet, dass sie hier von der Schwefelsäure nicht absorbirt werde. Dies ist zwar durch meine vielen directen Versuche als durchaus irrig erwiesen worden; aber es ist leicht zu verstehen, dass der für gewöhnlich ausreichende Koksthurm gerade unter solchen Umständen nicht genügend functionirt, weil ja jetzt ein Ueberschuss von Salpetergasen da ist, auf den er nicht berechnet ist, weshalb etwas Salpetergas in die Luft gehen wird ²⁾. Das wäre also der abnorme Kammergang bei Ueberschuss von Salpetergasen.

Viel ungünstiger ist der Verlauf des Kammerprocesses bei ungenügender Zufuhr von Salpeter, sei es, dass man von vorn herein zu wenig davon anwendete, oder dass in Folge von nicht ausreichender Dimension des Gay-Lussachthurms die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure zu unvollständig von statten geht. Alsdann wird die Bildung von Schwefelsäure im hinteren Theile des Systemes ebenfalls stocken, aber nicht, wie im vorigen Falle, weil die Schwefligsäure schon erschöpft wäre, sondern weil noch zu viel davon vorhanden ist. Jetzt muss also an dieser unrichtigen Stelle eine Denitrirung der Nitrosyl-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 357.

²⁾ Naef (priv. Mitth.) hält obige Erklärung für nicht ausreichend, weil zu Uetikon die Absorptionseinrichtungen sehr gut seien, aber trotzdem bei stark gelben Kammern aus dem Thurm rothe Dämpfe entweichen, und dabei doch weniger Salpeter verbraucht wird, als bei »hellen« Kammern, das heisst bei ungenügender Zufuhr von Stickstoffoxyden. Man kann dies aber wohl daraus erklären, dass im letzteren Falle, wie gleich anzuführen, die Verlustquellen noch grösser sind. Eine anderweitige Erklärung vermag Naef zur Zeit ebensowenig zu geben.

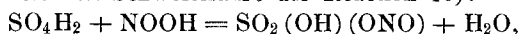
schwefelsäure nach Gleichung 9) vor sich gehen, und es wird viel Stickoxyd gebildet, wodurch die Kammeratmosphäre ihre gelbrothe Farbe theilweise, in ganz schlimmen Fällen vollständig, einbüsst. In allen Fällen sinkt hier zugleich die Temperatur weit unter die für ein Kammer-system normale, d. h. für den Schwefelsäureprocess günstige; daher wird trotz der Anwesenheit von viel Sauerstoff die Verbindung in Stickoxyd und Schwefligsäure nur träge stattfinden. Oft wird daher auch noch Wasser im Ueberschuss in der Kammerluft sein, und es ist dann gar kein Grund mehr vorhanden, warum nicht das Stickoxyd mit Sauerstoff und dem Wasser Salpetersäure bilden sollte, welche, da hier die Temperatur viel niedriger und denn doch viel weniger Schwefligsäure als im vorderen Theile des Kammer-systems vorhanden ist, theilweise unreducirt in die Bodensäure gelangt und damit die Kammeratmosphäre noch ärmer macht. Trotzdem ist die Bodensäure nicht »salpetrig« im Sinne des Fabrikanten, d. h. sie entwickelt mit warmem Wasser keine rothen Dämpfe, weil es an Nitrosylschwefelsäure fehlt. Ebenso wird, da jetzt Schwefligsäure vorherrscht und in der Kammerluft fast gar keine Schwefelsäure, sondern nur noch Wasser vorhanden ist, die Bildung von Stickoxydul in hohem Grade eintreten müssen. Dies bedeutet natürlich einen totalen Verlust von Salpeter; aber ebenso verloren ist die in der Bodensäure enthaltene Salpetersäure, wenn man die Säure direct verbraucht, und das noch unverändert in den Gay-Lussachthurm gelangende Stickoxyd. Zwar trifft dieses hier noch immer mit Sauerstoff zusammen; aber nicht allein ist dessen Menge relativ geringer als sonst, sondern die ja noch überschüssige Schwefligsäure wirkt hier am unrechten Orte denitrirend und kann selbst schon vorhandene Nitrosylschwefelsäure noch zerstören. Das aus dem Thurm entweichende Stickoxyd bildet beim Austritt an die Luft rothe Dämpfe, während die »Laterne« des Thurmes weiss ist, wie man oft beobachten kann. Alles zusammen führt nicht nur zu grossem Verlust an Schwefligsäure, also schlechtem Ausbringen an Schwefelsäure, sondern auch zu grossem Verlust an Salpeter und potenzirt fortschreitender Verarmung der Kammern an ihrem Kapital von Sauerstoffüberträgern. Daher die bekannte, neuerdings von Eschellmann wieder sehr bestimmt festgestellte¹⁾ Erscheinung, dass, wenn man zu sehr am Salpeter gespart hat und obige »Krankheit« der Bleikammern eingetreten ist, man ein Mehrfaches des »ersparten« Salpeters zugeben muss, um auf einen normalen Zustand zurückzukommen.

Wesentlich ist es bei den soeben geschilderten Vorgängen, dass sie sich am Ende des Kammer-systems abspielen. Dies erklärt, warum das Stickoxyd nicht die Reaction 7) eingeht, obwohl selbst

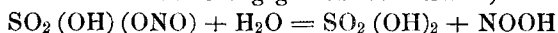
¹⁾ Journal of the Society of Chemical Industry 1884, 136.

bei schlechtem Kammergange wohl fast immer noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, um die Schwefligsäure in SO_4H_2 überzuführen. Aber erstens ist hier die Temperatur schon zu niedrig, vermuthlich weit unter dem Optimum, da ja die Hauptreaction sich gerade an der heissesten Stelle des Systemes vollzieht; zweitens ist jetzt nicht mehr Zeit genug dafür gegeben, dass die nun in einer grossen Menge von Stickstoff vertheilten Moleküle von Sauerstoff in genügender Menge mit den übrigen Agentien zusammentreffen können; lange ehe der Sauerstoff ganz erschöpft ist, kommt das Gasgemenge am Ende des Systemes an und es entweichen daselbst Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, alle vertheilt in einem grossen Ueberschuss von Stickstoff, und daher unverbunden, in die äussere Luft. (Ich erinnere hier an das ganz analoge Nebeneinandervorkommen von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen und unverzehrtem Sauerstoff in schlechten Rauchgasen).

Nichts ist in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation bestimmter erwiesen, als dass der Process nur bei grossem Ueberschuss von Sauerstoff und von salpetriger Säure (welcher letztere im Gay-Lussacthurm grösstentheils wiedergewonnen wird) regelrecht von statten geht; bei geringerem Ueberschuss geht stets Schwefligsäure in die Luft. Selbst bei grösstem Ueberschuss von Sauerstoff ist eine absolut vollständige Oxydation der Schwefligsäure nicht möglich und scheint man an der praktisch besten Grenze angelangt, wenn die Austrittsgase etwa noch 0.5 pCt. der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure enthalten¹⁾. Wir haben es hier mit einer jener umkehrbaren Reactionen zu thun, deren Gang nur durch bestimmte äussere Bedingungen, namentlich durch Massenwirkung einer der Componenten, nach einer bestimmten Richtung hin gelenkt, aber selten auch dann absolut vollständig gemacht werden kann. Bei Ueberschuss von Sauerstoff und salpetriger Säure überwiegen die Condensationsreactionen 1) und 7), also das von mir als Hauptreaction des ganzen Processes bezeichnete Zusammentreten von SO_2 , N_2O_3 und O [resp. von SO_2 , NO und mehr O] und H_2O zu $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$; bei einem, wenn auch nur relativen Ueberschuss von Schwefligsäure dagegen überwiegt die Denitrirungsreaction 9), durch welche die Kammerkrystalle von Schwefligsäure wieder in SO_4H_2 und NO gespalten werden. Das Stickoxyd kann am Ende des Systems nicht weiter in Reaction treten und entweicht somit unbenutzt nach aussen, da der Gay-Lussacthurm es nicht zurückhalten kann. Diese umkehrbare Reaction ist ja das Analogon davon, dass bei Ueberschuss von Schwefelsäure der Reaction 10):

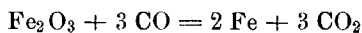


bei Ueberschuss des Wassers dagegen die Reaction 2):



¹⁾ Hurter, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 8, 52 u. s. w.

zu Stande kommt. Im Bleikammerprocess ist mithin ein relativ grosser Ueberschuss von Sauerstoff und salpetriger Säure ebenso nothwendig, wie im Hochofenprocess ein grosser Ueberschuss von Kohlenoxyd, damit von den beiden Reactionen:



die erstere Sieger bleibt.

Nun erklärt es sich, warum nach praktischer Erfahrung bis zu einem gewissen Grade grösserer Kammerraum und grössere Salpeterzufuhr einander ersetzen können. Wenn unter den übrigen Voraussetzungen des zuletzt geschilderten Kammerganges, mit ungenügender Salpeterzufuhr, der Kammerraum in einem Falle grösser als im anderen ist, so werden im ersteren Falle doch immer noch mehr Moleküle von Schwefligsäure mit den nöthigen Mengen von Sauerstoff und Stickstoffoxyden zusammentreffen können, als im letzteren, weil mehr Zeit zur Durchmischung gegeben ist; es wird also dann der erforderliche Ueberschuss der beiden letzteren Componenten ein kleinerer zu sein braucht. Bekanntlich muss man in der Praxis auch die Zufuhr des Sauerstoffs durch Herstellung des richtigen Zuges und Aenderung desselben je nach Aenderung der atmosphärischen Bedingungen aufs Genaueste reguliren. Ich muss es mir jedoch für heut versagen, auf das eben berührte, ebenfalls sehr wichtige Kapitel näher einzugehen.

Die Praxis der Schwefelsäurefabrikation kann heutzutage von der Theorie nicht viel lernen.

Man ist in der Ausnutzung des Schwefels schon fast oder ganz bis zu der äussersten Grenze gelangt, welche ihr durch die Umkehrung der Reaction gesetzt wird (s. o.), und der Verbrauch von Salpeter kann wohl auch kaum mehr irgend erheblich unter den kleinen Betrag verringert werden, mit dem heut die best eingerichteten und sorgfältigst geleiteten Fabriken arbeiten. Man könnte vielleicht auch noch das Verlangen aufstellen, in der Kammer selbst gleich zu concentrirter Säure zu gelangen; aber dem widersetzen sich Theorie und Praxis in gleicher Weise¹⁾ und es ist auch diesem Wunsche die Spitze abgebrochen, seitdem man allgemein im Gloverthurm oder anderweitig durch Benutzung von sonst verlорener Wärme auf Säure mit 80 pCt. Hydrat kommt. Nur in einer Beziehung scheint noch ein Fortschritt denkbar. Wie der Kammerprocess jetzt ausgeführt wird, beansprucht die Schwefelsäurebildung eine sehr lange Zeit und als directe Folge davon einen enormen

¹⁾ Vergl. auch die mathematische Theorie von Hurter, J. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 12.

Raum, eben das Bleikammersystem. Sollte es nicht möglich sein, diese beiden Factoren zu verringern? Es scheint nicht, als ob eine Verringerung an Zeit und Raum für die Schwefelsäurebildung durch irgend welche Abänderung der Temperatur zu erreichen sei. Dagegen liessen sich folgende Factoren vielleicht zu Gunsten dieser Verringerung abändern. Die Schwefelsäurebildung liesse sich vermuthlich sehr beschleunigen, wenn ein wirklich brauchbares System zur fortwährenden und gründlichen Mischung der Gase erfunden würde; wenn also das abwechselnde Spiel der Reactionen in weit kürzeren Intervallen eintrete. Noch mehr würde dies beschleunigt werden, wenn die Verdünnung der Gase mit Stickstoff fortfiere, wenn man also mit reinem Sauerstoff statt mit atmosphärischer Luft arbeiten könnte. Dann wäre auch eher als jetzt an höheren Druck zu denken, der wohl die Reaction intensiver und schneller machen würde. Leichter zu erfüllen wäre wohl die Bedingung, einen häufigen Anprall der Gase an feste Flächen zu verursachen, wodurch die als Nebel in der Kammeratmosphäre schwebenden Theilchen viel schneller zu einer Flüssigkeit verdichtet zu Boden sinken würden; die schnellere Entfernung des Reactionsproductes könnte die Vereinigung der übrigen Agentien begünstigen, und auch die Mischung der Gase würde dadurch augenscheinlich sehr befördert werden. Wie man durch einen solchen Anprall eine entsprechende condensirende Wirkung hervorbringen kann, haben u. A. Pelouze und Audouin in ihrem Apparate zur Abscheidung von Theer aus Gas, und ich selbst durch meinen Apparat zur Condensation von Gasen und Dämpfen durch Flüssigkeiten gezeigt. Ich möchte auch nicht unterlassen zu bemerken, dass merkwürdige Erfolge in der Vereinigung von Nebeln zu flüssigen Niederschlägen durch elektrische Entladungen erreicht worden sind und dass man sogar die Entstehung des Gewitterregens hierauf hat zurückführen wollen. — Es ist mir ja selbstverständlich bekannt, dass in denjenigen dieser Richtungen, welche bei dem heutigen Stande der Technik überhaupt zugänglich erscheinen, schon ziemlich viele Versuche, auch in grossem Maassstabe, gemacht worden sind, ohne dass bisher ein durchschlagender Erfolg erzielt worden wäre; wenn auch immer wieder verlautet, man habe grosse Fortschritte durch diese oder jene neue Erfindung gemacht, so fabricirt man doch bis zum heutigen Tage nach wie vor die Schwefelsäure in Kammern von derselben Grösse, und die Practiker, mit wenigen Ausnahmen, lächeln über Bestrebungen zur Abschaffung oder erheblichen Verkleinerung der Bleikammern. Mir aber erscheinen Bestrebungen der Art durchaus rationell, und ich hoffe es noch zu erleben, dass der richtige Weg gefunden wird, um zu dem Ziele zu gelangen.