

428. W. Manchot (mit J. König und S. Reimlinger): Über eine Verbindung von Schwefelsäure-anhydrid mit Stickoxyd und die Theorie des Bleikammer-Prozesses.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1926.)

Darstellung der Verbindung $(\text{SO}_3)_2$, NO aus Schwefelsäure-anhydrid und Stickoxyd.

Meine Versuche über die Bindung von Kohlenoxyd durch in rauchender Schwefelsäure gelöstes Silbersulfat¹⁾ gaben Veranlassung, ähnliche Versuche mit Stickoxyd anzustellen. Hierbei wurde beobachtet, daß anhydridhaltige Schwefelsäure Stickoxyd mit großer Geschwindigkeit und in großer Menge aufnimmt. Benutzt man SO_3 selbst, so wird die Reaktion unter starker Wärme-Entwicklung noch intensiver. Immerhin ist der Umsatz, bezogen auf 1 Mol. SO_3 , verhältnismäßig gering, weil das Produkt einen Teil des Anhydrids alsbald umhüllt, was den Fortgang der Reaktion hemmt. Auch die Anwendung von Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel, wie es Oddo²⁾ für die Molekulargewichts-Bestimmung von SO_3 benutzt hat, brachte keinen besonderen Vorteil. Dagegen ließ sich der Effekt ganz bedeutend verbessern, wenn man die durch Erhitzen von SO_3 entstehenden Dämpfe mit NO zusammentreffen läßt. Auf diese Weise läßt sich das Einwirkungsprodukt in beliebiger Menge herstellen. Doch hat man auch hier dafür Sorge zu tragen, daß das gesamte Schwefeltrioxyd wirklich umgesetzt wird. Denn man erhält gewöhnlich ein Produkt, in welchem ungebundenes SO_3 vorhanden ist, das man durch nachträgliches Destillieren vertreiben kann.

Am einfachsten verfährt man so³⁾, daß man eine Anzahl an einander geschmolzener U-Rohre (Enten-Form) benutzt, von denen die am einen Ende befindliche einen nach Art eines Vorstoßes erweiterten Ansatz trägt, in den man mit Hilfe eines Korkstopfens eine Retorte mit Schwefeltrioxyd oder hochprozentigem Oleum einsetzen kann. Wenn eine genügende Menge SO_3 in der ersten Vorlage sich gesammelt hat, dessen Dampf auch die gesamte Luft alsbald verdrängt, entfernt man rasch die Retorte und verbindet mit einem Stickoxyd-Gasometer unter Einschaltung verschiedener Trockenmittel, zuerst Schwefelsäure, dann Phosphorpentoxyd.

Man erwärmt jetzt das SO_3 in der Glas-Ente auf 60° und beginnt mit dem Einleiten von Stickoxyd. Das verflüssigte Anhydrid nimmt große Mengen Stickoxyd auf, während zugleich starke SO_3 -Dämpfe fortgehen. Schließlich hört das Rauchen auf, ein Kennzeichen, daß die Hauptreaktion vorüber ist. Man erhitzt weiter — immer im NO-Strom — im Paraffinbad, wodurch die Flüssigkeit bei 120° fest wird, ohne daß weitere Dämpfe entweichen. Sie beginnt bei 180° mit gelblicher Farbe zu schmelzen, ist bis zu 200° völlig geschmolzen und wird bei 230° orangefarben. Bei 270° wird die Flüssigkeit intensiv braun und beginnt zu destillieren. Man destilliert sie dann durch Erhitzen mit der Flamme in die nächste und eventuell noch in eine dritte angeschmolzene Vorlage und läßt im NO-Strom erstarren, wobei die braune Farbe über orange und gelb wieder nach weiß zurückgeht

¹⁾ B. 57, 1157 [1924].

²⁾ G. 31, 159 [1901].

³⁾ Versuche mit J. König.

und eine harte, weiße, krystallinische Masse entsteht. Hierauf entfernt man das überstehende Stickoxyd durch trockne Kohlensäure und schmilzt die Ente zu. Das Produkt wurde analysiert.

Zur Orientierung über die bei verschiedenen Modifikationen der Darstellung erhaltenen Produkte wurde zunächst nur das Verhältnis $\text{SO}_3:\text{NO}$ bestimmt. Hierzu wurde die Substanz sofort nach dem Herausnehmen aus dem Apparat in alkalisches, mit Eisstücken versetztes Wasserstoffsperoxyd eingeworfen, welches sich in einer geräumigen Flasche befand, die sofort verschlossen wurde. Nach einigem Stehen, wobei jede Spur von gefärbtem Gas verschwunden war, wurde Salpetersäure mit Nitron bestimmt und im Filtrat Bariumsulfat gefällt.

0.5653 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HNO_3 , 0.6698 g BaSO_4 . — 0.4850 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HNO_3 , 0.6194 g BaSO_4 . — 0.4901 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HNO_3 , 0.6194 g BaSO_4 .

Ber. $\text{SO}_3:\text{NO} = 1:0.5$. Gef. $\text{SO}_3:\text{NO} = 1:0.52, 0.49, 0.49$.

Außerdem wurde die Analyse durch Zersetzung der Substanz mit Wasser ausgeführt. Hierzu wurde die Substanz in einer Kohlensäure-Atmosphäre in ein Röhrchen eingeschmolzen und dieses innerhalb eines Gefäßes zerbrochen, welches mit einer Gasbürette verbunden war, wobei die gesamte Apparatur mit einem indifferenten Gas (Kohlensäure) gefüllt war. Aus der Volumen-Vergrößerung bei der Zersetzung, wobei keinerlei Braunfärbung auftreten darf, ergibt sich die Menge des in der Substanz gebundenen Stickoxydes. Durch scharfes Evakuieren wurde das zur Zersetzung angewandte Wasser (ca. 2 ccm) vollständig entgast und die hinterbliebene Schwefelsäure-Lösung acidimetrisch titriert.

49.03 ccm NO (red.), 0.3520 g SO_3 . — 72.46 ccm NO (red.), 0.5280 g SO_3 . — Ber. $\text{SO}_3:\text{NO} = 1:0.5$. Gef. $\text{SO}_3:\text{NO} = 1:0.5, 0.49$.

Bei raschem und sehr sorgfältigem Verarbeiten frisch dargestellter Präparate gelang es, die Substanz auch zur Einwaage zu bringen; kleine, wechselnde Mengen Wasser enthält sie jedoch immer. In der nachstehenden Analyse ergibt sich z. B. ein Fehlbetrag von 1.9%, welcher soweit er nicht auf Analysen-Fehler kommt, auf Wasser zu rechnen ist.

0.6380 g Sbst.: 0.5275 g SO_3 , 65.91 ccm NO (red.). — 0.3100 g Sbst.: 0.2615 g SO_3 , $(\text{SO}_3)_2$, NO. Ber. SO_3 84.22, NO 15.78. Gef. SO_3 82.68, 84.35, NO 15.37.

Die Substanz ist äußerst hygroskopisch und enthält kleine Mengen Wasser, welche sie beim Abwägen und den übrigen Operationen unvermeidlich aufnimmt. Schon bei ganz kurzem Liegen an der Luft nimmt sie oberflächlich schlüpfrige Beschaffenheit an.

Aus den Analysen ergibt sich scharf das Verhältnis $2 \text{SO}_3 : 1 \text{NO}$. Eine Verbindung mit noch höherem NO-Gehalt haben wir bisher nicht isolieren können. Andererseits erhält man auch wohl Präparate mit geringerem NO-Gehalt, was aber auf Verunreinigung durch überschüssiges SO_3 zurückzuführen ist. Also sind tatsächlich 2SO_3 mit einem NO verbunden. Dies ergibt sich besonders klar beim Erhitzen des Produktes im Vakuum⁴⁾.

Hierbei benutzte man wiederum mehrere aneinander geschmolzene U-Röhren (Enten), in deren erste das SO_3 hineindestilliert wurde, während ein zwischen dem ersten und zweiten U-Rohr befindliches Ansatzrohr das Einleiten des NO-Stromes ermöglichte. Nach Eindestillieren des SO_3 in das vorderste U-Rohr wurde letzteres mit einem paraffinierten Gummistopfen verschlossen und durch Erwärmen auf $50-60^\circ$ das SO_3 langsam überdestilliert, wobei sein Dampf einem durch das erwähnte seitliche Ansatzrohr eintretenden, trocknen NO-Strom begegnete. Das Reaktionsprodukt wurde in einer eisgekühlten Vorlage kondensiert. Wenn sich in dieser genügend davon gesammelt hatte, wurde das erste Rohr abgeschmolzen und die ganze Apparatur durch die Wasserstrahlpumpe bei zuschweugelegten Phosphorperoxyd-Röhren evakuiert. Man erhitzte dann

⁴⁾ Versuche mit H. Gall.

das Reaktionsprodukt in dem U-Rohr auf 170°, wobei es sich aufbläht, was durch das Ausstoßen von überschüssigem SO₃ verursacht wird. Letzteres sammelte sich namentlich in der dritten, mit Eis gekühlten Vorlage und wurde später als reines, NO-freies SO₃ identifiziert. Wenn sich das SO₃ in den Vorlagen nicht mehr zu vermehren schien, wurde es durch Erhitzen abgetrieben und beobachtet, ob sich in dem jetzt leeren Rohr auf neue SO₃ ansammelte. Wenn dies nach längerer Zeit nicht mehr der Fall war, wurde das Vakuum mit trockenem Wasserstoff aufgefüllt und das U-Rohr mit dem Reaktionsprodukt abgeschmolzen.

Man erhält so die Substanz als lockeres, krystallinisches Pulver, welches an den Glaswänden nicht haftet, aber in Berührung mit Luft sehr rasch hygroskopische Beschaffenheit betätigt. Die Analysen dieses Präparates ergaben das gleiche Resultat wie oben.

0.2348 g C₂₀H₁₆N₄, IINO₃, 0.2821 g BaSO₄. — 0.2606 g C₂₀H₁₆N₄, HNO₃, 0.3076 g BaSO₄.

Ber. SO₃:NO = 1:0.5. Gef. SO₃:NO = 1:0.51, 0.52.

Wenn wir somit nur die Verbindung von 2 SO₃ mit 1 NO erhalten haben, so soll damit doch die Möglichkeit nicht verneint werden, daß noch eine NO-reichere Verbindung existiert. Falls letzteres der Fall ist, ist sie aber wahrscheinlich weit weniger stabil.

Die Verbindung raucht nicht an der Luft. Beim Eintragen in Wasser reagiert sie sehr heftig unter Zischen und Entwicklung von Gas, welches bei Luft-Gegenwart braun ist. Bei Luft-Ausschluß ist dieses Gas farblos. Wird die Zersetzung in einem Gefäß, das mit einer Bürette verbunden ist, durchgeführt, so entspricht die Volum-Vergrößerung genau dem durch die Salpetersäure-Bestimmung gefundenen NO-Betrag: (SO₃)₂, NO + 2H₂O = 2H₂SO₄ + NO. Damit ist sichergestellt, daß es sich um eine NO-Verbindung handelt.

Präparate, welche an der Luft, namentlich an feuchter Luft gelegen haben, liefern dagegen bei der Zersetzung mit Wasser neben NO auch braunes NO₂, indem sich namentlich in der äußeren Schicht durch Wasser und Sauerstoff-Aufnahme Nitrosyl-schwefelsäure bildet, was spurenweise nicht selten auch eintritt, bis das Präparat zur Analyse gebracht ist.

Trägt man die Substanz in wäßriges Ferrosulfat ein, so färbt sich dieses intensiv braun. Dagegen wird eine Lösung von Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure, bereitet nach den Angaben von Manchot⁵⁾, nur ganz schwach rosa gefärbt, obgleich dieses Reagens gegen Stickoxyd außerordentlich empfindlich ist. Mit einer Lösung von Kupfersulfat in konz. Schwefelsäure konnte die charakteristische Farbe des Kupfer-Stickoxyd-Sulfats überhaupt nicht beobachtet werden, während beim Eintragen der Substanz in alkohol. Kupferchlorid die charakteristische Violettfärbung wenigstens vorübergehend auftrat, vorübergehend, weil durch die hierbei auftretende Erwärmung die Kupfer-NO-Verbindung rasch dissoziiert wird.

Diese zuerst verwunderlichen Beobachtungen werden verständlich, wenn man umgekehrt in eine durch Stickoxyd intensiv gefärbte rote Lösung von Ferrosulfat-Schwefelsäure Schwefeltrioxyd einträgt. Hierdurch wird die rote Lösung vollkommen entfärbt. Ebenso wird die intensiv gefärbte Kupfer-Stickoxyd-Sulfat-Lösung in konz. Schwefelsäure durch Eintragen von Schwefeltrioxyd sofort vollständig entfärbt. Es handelt sich also hier

⁵⁾ B. 47, 1616 [1914]; A. 372, 176 [1910].

um eine Konkurrenz der Bindung des Stickoxydes durch das Eisen- oder Kupfersalz einerseits und das SO_3 andererseits, bei welcher das SO_3 stärkere Affinität zu NO betätigt, als die genannten Metallsalze. Wenn man also die Verbindung $(\text{SO}_3)_2$, NO in Ferrosulfat-Schwefelsäure einträgt, so wird sie nicht gespalten, sondern gibt NO nicht oder kaum an das Eisensalz ab.

Verhalten der Verbindung $(\text{SO}_3)_2$, NO beim Erhitzen⁶⁾.

Eigentümlich und charakteristisch ist das Verhalten der Verbindung beim Erhitzen. Bei sorgfältigem Fernhalten jeder Feuchtigkeit nimmt ein frisch hergestelltes Präparat in trockner Kohlensäure bei ca. 180° gelbe Farbe an und beginnt zu erweichen; es schmilzt dann bei $215-220^\circ$ zusammen zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim höheren Erhitzen orange und dann braun wird. Der Schmelzpunkt wird übrigens durch die hygroskopische Eigenschaft der Substanz ziemlich beeinflusst. Bei 275° (715 mm) siedet die Verbindung und verwandelt sich in einen intensiv braunen Dampf, welcher beim Abkühlen eine Flüssigkeit gibt, die mit umgekehrter Farbenfolge zu einer völlig farblosen, schneeweißen Masse erstarrt.

Die gleichen Farben-Erscheinungen kann man auch beim Erhitzen an der Luft im offenen Reagensglas verfolgen; doch nimmt die Substanz beim Erkalten infolge oberflächlicher Oxydation dann häufig grünliche Farbe an, welche erst allmählich durch Bildung von Nitrosyl-schwefelsäure verschwindet.

Nähere Untersuchung hat ergeben, daß beim Erhitzen eine Spaltung der Verbindung erfolgt, bei welcher SO_2 und NO_2 sich bilden. Hierauf weist zunächst die Dampfdichte⁷⁾ hin. Nach der V. Meyerschen Methode wurden mit Hilfe einer besonderen bei anderer Gelegenheit zu beschreibenden Apparatur Werte erhalten, welche für den Dampf bei der Temperatur⁸⁾ von siedendem Schwefel fast genau das Dreifache des Volumens ergaben, welches der Dampf der unzersetzten Verbindung $(\text{SO}_3)_2$, NO einnehmen müßte. Es ließe sich dies so erklären, daß die Verbindung in 2 Mol. SO_3 und 1 Mol. NO zerfällt. Dann wäre in einer NO -Atmosphäre verminderte Dissoziation zu erwarten. Dampfdichte-Bestimmungen in NO -Atmosphäre ergaben jedoch die gleichen Werte wie in Kohlensäure oder Stickstoff.

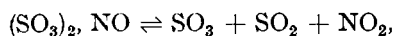
Gasdichte in Stickstoff: 0.0470 g Sbst.: 16.2 ccm Gas (red.), ber. 5.5 ccm. — 0.0766 g Sbst.: 27.0 ccm Gas (red.), ber. 9.0 ccm. — Gasdichte in Stickoxyd: 0.0700 g Sbst.: 24.6 ccm Gas (red.), ber. 8.3 ccm. — 0.0558 g Sbst.: 19.8 ccm Gas (red.), ber. 6.6 ccm. — 0.0758 g Sbst.: 26.6 ccm Gas (red.), ber. 8.9 ccm.

Erhitzt man die Substanz im Verbrennungsofen auf Rotglut im Kohlensäure-Strom derart, daß die Dämpfe eine längere Strecke erhitzten Rohres zurücklegen müssen, so kann man sehr deutlich SO_2 in den austretenden Dämpfen nachweisen durch die sehr starke Reaktion derselben mit Mercuronitrat. Auch entfärben die Dämpfe Jod-Lösung trotz der störenden Anwesenheit von Stickoxyd. Zugleich treten SO_3 -Dämpfe auf. Der Versuch, bei der Temperatur der Dampfdichte-Bestimmungen (siedender Schwefel) ausgeführt, ergab das gleiche Resultat. Der Nachweis von SO_2 in den aus

⁶⁾ Versuche mit J. König. ⁷⁾ Versuche mit S. Reimlinger.

⁸⁾ Für Münchener Barometerstand (715 mm) berechnet auf 443.5° (vgl. Landolt I, 325 [1923]).

dem Erhitzungsgefäß austretenden Dämpfen gelingt um so leichter, je mehr man mit dem Erhitzen bis an die Austrittsstelle des Gases vorrückt. Haben die Dämpfe noch kältere Teile des Apparates zu passieren, so kondensieren sie sich sehr rasch, und die Reaktion ist dann an der Austrittsöffnung nur schwächer, eventuell auch gar nicht, wahrnehmbar. Aber auch in einem solchen Falle gelingt dies, wenn man durch einen Kohlensäure-Strom die Dämpfe aus dem am stärksten erhitzten Teil des Apparates rasch an die Mündung vorträgt, wobei sich natürlich wieder ein großer Teil der Verbindung kondensiert, und der Effekt dadurch nach kurzer Zeit undeutlich wird. Nach dem allen erfolgt Zersetzung im Sinne:



welche, wie die Dampfdichte zeigt, bei der Temperatur des siedenden Schwefels schon weit fortgeschritten ist. Übrigens beobachtet man SO_2 auch bei der Darstellung der Verbindung durch Einwirkung von SO_3 auf NO , die in der Wärme ausgeführt wird und bei der beträchtliche Reaktionswärme auftritt.

Dampfdichte-Bestimmungen von Schwefelsäure-anhydrid selbst, in der gleichen Weise in Kohlensäure ausgeführt, haben uns gezeigt, daß eine Dissoziation des abgespaltenen SO_3 unter diesen Bedingungen nicht in Betracht kommt, da nur 1 Mol. Gas aus einem SO_3 entsteht.

0.0680 g SO_3 : 18.3 ccm Gas (red.), ber. 19.0 ccm. — 0.0754 g SO_3 : 20.8 ccm Gas (red.), ber. 21.1 ccm.

Löslichkeit von Stickoxyd in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration⁹⁾.

Durch die Entstehung der Verbindung $(\text{SO}_3)_2, \text{NO}$ erklärt sich das Verhalten des Stickoxydes gegen Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Aus Versuchen mit der von mir angegebenen Apparatur¹⁰⁾ ergibt sich, daß die Absorption des Stickoxydes durch verd. Schwefelsäuren mit steigendem H_2SO_4 -Gehalt abnimmt, aber nur bis zu einem Gehalt von ca. 68%, und nachher wieder ansteigt. Offenbar wirkt ein geringer Schwefelsäure-Zusatz zum Wasser zunächst aussalzend auf das Stickoxyd, bei steigender Schwefelsäure-Konzentration macht sich aber das Bindungsvermögen des SO_3 bemerkbar. Hieraus könnte man schließen, daß stärkere Schwefelsäuren anhydrid-haltig sind, doch dürfte zugleich das NO eine Verschiebung des Gleichgewichtes $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ nach rechts durch seine Bindung an Schwefeltrioxyd bewirken. Mit rauchenden Schwefelsäuren wird die Absorption von Stickoxyd sehr groß.

Bei der Wiedergabe dieser Versuche entsteht eine Schwierigkeit, weil die Löslichkeit für stark wäßrige Schwefelsäuren dem Daltonschen Gesetz gehorchen muß, während dies für konz. Säuren, wo Bindung von NO an SO_3 auftritt, nicht mehr der Fall sein kann, und man nicht weiß, wie weit der Dalton-Effekt und der Effekt chemischer Bindung sich erstrecken. Deshalb sind die Löslichkeiten für alle Versuche mit und ohne Daltons Gesetz berechnet worden. Der Vergleich gibt deutliche Unterschiede für verdünnte Lösungen, die aber, wie zu erwarten, bei den konz. Säuren kleiner werden und hier bei Berücksichtigung der Versuchsfehler praktisch verschwinden.

⁹⁾ Versuche mit S. Reimlinger. ¹⁰⁾ Manchot, Z. a. Ch. **141**, 38 [1924].

Versuchs-Temperatur 0°.

g H ₂ SO ₄ in 100 g Lösung	Versuchs-Temperatur 0°.			
	a 100 g lösen ccm NO	b 100 g lösen ccm NO	a 100 ccm lösen ccm NO	b 100 ccm lösen ccm NO
0	7.38	—	7.38	—
8.8	6.5	6.1	6.9	6.5
18.2	5.2	4.9	5.9	5.6
28.0	4.5	4.3	5.4	5.2
38.6	3.8	3.6	4.9	4.6
48.0	2.9	2.7	4.0	3.8
52.6	2.4	2.3	3.4	3.2
58.7	2.2	2.1	3.3	3.1
66.5	1.9	1.8	3.0	2.8
70.8	1.9	1.8	3.0	2.8
76.7	1.8	1.7	3.1	2.9
78.0	1.9	1.8	3.2	3.1
88.3	2.0	1.9	3.5	3.4
89.1	2.1	1.9	3.7	3.6
90.0	2.3	2.1	4.1	3.8
90.4	2.4	2.2	4.3	4.0
91.9	2.4	2.2	4.3	4.0
92.4	2.5	2.4	4.6	4.4
95.0	3.8	3.7	7.1	6.9
95.9	4.2	3.9	7.7	7.2

Bezogen auf 100 ccm, erreicht die NO-Löslichkeit schließlich wieder den Wert für Wasser, weil 100 ccm Schwefelsäure-Lösung bedeutend mehr H₂SO₄ enthalten als 100 g.

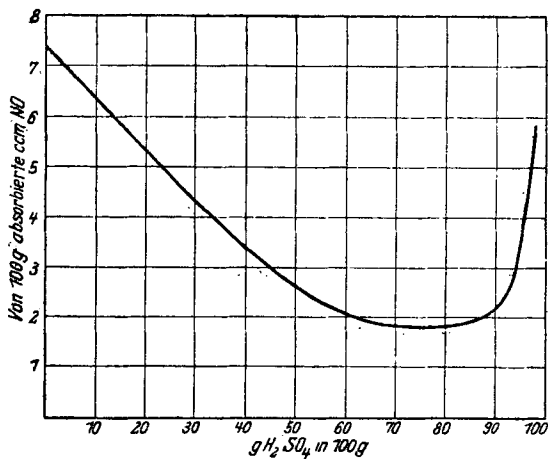


Fig. 1. Löslichkeit von NO in Schwefelsäure bei 0°.

Die Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren, sehr wenig voneinander abweichenden Versuchen. Die Löslichkeit von NO in Wasser ist aus Landolts Tabellen entnommen. Das Stickoxyd war praktisch 100-prozentig. Der Partialdruck entsprach somit dem Münchener Barometerstand. Die Werte unter a sind mit, die unter b ohne Berücksichti-

gung des Daltonschen Gesetzes wiedergegeben, wobei für b der jeweilige Münchener Barometerstand in Rechnung gesetzt wurde unter Berücksichtigung der Schwefelsäure-Wasserdampf-Tensionen (extrapoliert für 0° nach Regnault im Landolt). Letztere kommen wegen der Kleinheit der Werte übrigens praktisch noch weniger in Betracht als die Schwankungen des Barometerstandes.

Entstehung der Verbindung $(\text{SO}_2)_2, \text{NO}$ aus Schwefeldioxyd und Stickstoffdioxyd¹¹⁾.

Die vorstehenden Beobachtungen über die Spaltung der Verbindung $(\text{SO}_2)_2, \text{NO}$ beim Erhitzen haben uns veranlaßt, Versuche über die Einwirkung von SO_2 auf NO_2 auszuführen. Der hierfür erforderliche NO_2 -Strom wurde durch Erhitzen von Bleinitrat unter Überleiten von Kohlensäure erzeugt. Die beiden, mit Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrockneten Gasströme wurden mit Hilfe eines Gabelrohrs vereinigt, passierten dann zur besseren Durchmischung zunächst eine Kugel von etwa 200 ccm Inhalt und darauf ein an letztere angeschmolzenes Glasrohr, welches durch einen Aluminiumblock gelegt war, der auf bestimmte Temperaturen erhitzt wurde. Das Thermometer befand sich in dem Aluminiumblock und berührte die Röhre. An den erhitzten Rohrteil war ein U-Rohr (Ernte) angeschmolzen, welches nach Bedarf gekühlt wurde. Die Austrittsöffnung des Apparates war durch Phosphorperoxyd gegen Feuchtigkeit geschützt. Ließ man die beiden Gase SO_2 und NO_2 bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so war auch nach mehreren Stunden kein festes Reaktionsprodukt zu erkennen, abgesehen davon, daß in der Vorlage bei starker Kühlung sich NO_2 kondensierte, welches beim Durchtreiben von Kohlensäure und Erwärmen auf Zimmer-Temperatur sich vollständig verflüchtigte. Eigentliche Dauerversuche haben wir jedoch nicht ausgeführt. Wir gingen dann mit der Temperatur allmählich in die Höhe. Bei 160° waren die ersten Spuren eines festen Reaktionsproduktes zu sehen, welches sich gleich hinter der durch den Aluminiumblock erhitzten Stelle absetzte. Bei weiterer Temperatur-Erhöhung vermehrt sich der Niederschlag beträchtlich. Bei einem Versuch, wo man von vornherein auf 220° erhitzte, wurden in den kühleren Teilen des Apparates erhebliche Mengen krystallisierten Reaktionsproduktes niedergeschlagen, welches je nach der Geschwindigkeit des hindurchgehenden Gasstromes teilweise auch aus dem Apparat hinausgerissen wurde. Als man schließlich mit direkter Flamme die Kugel stark erhitzte, verschwand in dieser die Farbe des Stickstoffdioxyds völlig, und es traten auch hier Nebel auf, welche sich dann in den vorderen, kälteren Teilen des Apparates kondensierten. Nachdem man eine genügende Menge des bei etwa 200° entstehenden Produktes in der Vorlage gesammelt hatte, stellte man den SO_2 - und NO_2 -Strom ab und leitete noch einige Zeit trockne Kohlensäure durch den Apparat. Darauf wurde die Vorlage abgeschmolzen und das Produkt wie früher analysiert. Für die Darstellung der Verbindung auf diese Weise kann man auch noch höher, z. B. auf 300° , erhitzen. Die optimale Temperatur hierfür haben wir noch nicht festgestellt.

Zufolge den Analysen hat die Verbindung die gleiche Zusammensetzung wie die aus SO_2 und NO erhaltene. Auch in ihren äußeren Eigenschaften, sowie in ihrem chemischen Verhalten stimmt sie mit der letzteren vollkommen überein.

¹¹⁾ Versuche mit S. Reimlinger.

0.0525 g $C_{20}H_{16}N_4$, HNO_3 , 0.0742 g $BaSO_4$. — 0.0600 g $C_{20}H_{16}N_4$, HNO_3 , 0.0752 g $BaSO_4$. — 0.0728 g $C_{20}H_{16}N_4$, HNO_3 , 0.0906 g $BaSO_4$. — 0.0725 g $C_{20}H_{16}N_4$, HNO_3 , 0.0924 g $BaSO_4$.

Ber. $SO_3:NO = 1:0.5$. Gef. $SO_3:NO = 1:0.50, 0.50, 0.50, 0.50$.

0.2184 g Subst.: 24.92 ccm NO (red.), 0.1834 g SO_3 . — $(SO_3)_2, NO$. Ber. SO_3 84.22, NO 15.78. Gef. SO_3 83.96, NO 15.28.

Bringt man die beiden Gase SO_2 und NO_2 feucht — nach Durchleiten durch Wasser — zusammen, so tritt an der Stelle, wo sie zusammentreffen, sofort schon bei Zimmer-Temperatur ein Niederschlag von Nitrosylschwefelsäure auf. Nach einiger Zeit entstehen in diesem blaue Tropfen, d. h. man bekommt die für diese Reaktion bekannte Bildung der „blauen Säure“, welche nach einer früheren Beobachtung von mir durch den Übergang ihrer Farbe in rot bei Abkühlung mit Kohlensäure-Aceton-Mischung besonders leicht zu erkennen ist¹²⁾. Das Auftreten der „blauen Säure“ beginnt, wenn sich zunächst etwas Schwefelsäure gebildet hat.

Bemerkungen zur Theorie des Bleikammer-Prozesses.

Die oben beschriebene Reaktion zwischen SO_2 und NO_2 kommt in den vielen und umfangreichen Arbeiten über die Theorie des Bleikammer-Prozesses nicht vor, auch nicht in der ausführlichen Zusammenfassung in Ullmanns Enzyklopädie (1922). Dagegen ergab sich beim Nachsehen der Literatur, daß die Reaktion zwischen NO und SO_3 schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts studiert worden ist. A. Brüning¹³⁾ kam 1856 zu dem Ergebnis, daß hier eine Verbindung von SO_3 mit N_2O_3 entsteht, von der Formel $2SO_3, N_2O_3$, welche auch in das Handbuch von Gmelin-Kraut¹⁴⁾ aufgenommen ist. Die angegebenen Analysen stimmen auf diese Formel und damit zugleich auch auf das Atomverhältnis S:N = 1:1, während unsere Verbindung S:N im Verhältnis 2:1 enthält. Die gleiche Verbindung $2SO_3, N_2O_3$ soll nach R. Weber¹⁵⁾ auch aus NO_2 und SO_3 entstehen.

Hiernach ist unsere Verbindung $(SO_3)_2, NO$ neu. Es ist übrigens heutzutage kaum noch möglich, zu diesen weit zurückliegenden Angaben Stellung zu nehmen. Lunge und Berl¹⁶⁾ bemerkten 1906 zu der Verbindung $2SO_3, N_2O_3$: „Wir haben diese vor mehreren Generationen, als die analytischen Methoden zur Untersuchung solcher Körper noch gar nicht existierten, durchgeführten Versuche noch nicht wiederholt, da der unsrige so eindeutig war, daß eine Erweiterung der diesbezüglichen Experimente uns derzeit nicht als unbedingt geboten erschien.“

Was weiter die Reaktion zwischen SO_2 und NO_2 angeht, so spielt in den Erörterungen über den Bleikammer-Prozeß namentlich bei Raschig¹⁷⁾ eine alte Überlieferung von Davy aus dem Jahre 1812 eine wichtige Rolle, nach welcher trocknes SO_2 und NO_2 überhaupt nicht aufeinander einwirken sollen, eine Meinung, die wohl dadurch entstanden ist, daß man die Reaktion nicht bei höheren Temperaturen verfolgt hat, und die durch unsere Versuche hinfällig wird. Es ist nicht gerade einleuchtend, daß die Reaktion zwischen SO_2 und NO_2 bei Gegenwart von Wasser prinzipiell ganz anders, wohl aber daß sie schneller und deshalb bei niedrigeren

¹²⁾ Manchot, Z. Ang. 25, 1055 [1912].

¹³⁾ A. 98, 377 [1856].

¹⁴⁾ I, 1702 (7. Aufl.); Literatur ebenda.

¹⁵⁾ Pogg. Ann. 123, 337 [1861].

¹⁶⁾ Z. Ang. 19, 891 [1906].

¹⁷⁾ Raschig, Z. Ang. 23, 2242 [1910], 38, 1001 [1925].

Temperaturen schon ergiebiger verläuft als ohne Wasser. Hierbei tritt bekanntlich außer Nitrosyl-schwefelsäure die „blaue Säure“ auf, welche Raschig Nitrosi-sulfonsäure, Lunge und Berl Sulfo-nitronsäure genannt haben. Nach der einen Ansicht (Raschig) soll die blaue Säure eine wichtige Zwischenstufe bei der Oxydation der schwefligen Säure sein. Andererseits wird die Ansicht vertreten, die blaue Säure sei nur ein Nebenprodukt, wofür spricht, daß sie beim Zusammentreffen von feuchtem SO_2 und NO_2 erst nach einiger Zeit auftritt, wenn sich bereits Nitrosyl-schwefelsäure gebildet hat, also vielleicht erst nachträglich aus dieser (Wentzki)¹⁸⁾, was ebenfalls möglich scheint.

Ich habe aus Gründen, die früher ausführlich behandelt worden sind, der Meinung Ausdruck gegeben¹⁹⁾, daß die „blaue Säure“ wahrscheinlich ein Oxyd des Stickstoffes ist, dessen Stufe zwischen $\text{NO}_{1\frac{1}{2}}$ und NO liegt, und welches in Gestalt einer Lösung in Schwefelsäure oder einer Verbindung mit dieser eine gewisse vorübergehende Existenz bekommt, und habe keine Veranlassung, meine früheren Äußerungen zu ändern. Die Zusammensetzung der blauen Säure bleibt nach wie vor unbekannt. Dies muß gegenüber Äußerungen von anderer Seite betont werden; denn daß die Formulierung der blauen Säure als H_2SNO_5 in gar keiner Weise bewiesen ist, habe ich früher schon ausführlich erörtert²⁰⁾. Ich habe dafür aber jetzt noch einige weitere Gründe hinzuzufügen, wengleich dies fast überflüssig scheint: Die analytische Formulierung ihrer Zusammensetzung beruht ausschließlich darauf, daß die Verbindung des Kupfersulfats mit NO in ganz willkürlicher Weise als das „Kupfersalz der blauen Säure“ (Nitrosi-sulfonsäure) gedeutet worden ist. Die Entstehung dieser Kupfer-Stickoxyd-Verbindung beim Zusammenbringen der blauen Säure mit Kupfersulfat hängt aber nur zufällig mit der blauen Säure zusammen, weil die Zersetzung der letzteren als NO -Quelle, d. h. gerade so wirkt, wie wenn man NO in Kupfersulfat-Schwefelsäure einleitet. Das Chlorid des Kupfers, CuCl_2 , bildet eine ganz analoge Verbindung mit NO wie das Sulfat. Deshalb stehen alle Beweisführungen, welche auf das „Kupfersalz der Nitrosi-sulfonsäure“ basiert sind, ganz in der Luft. Durch eine neuerdings mit E. Linckh²¹⁾ ausgeführte Untersuchung ergibt sich auch Übereinstimmung der Absorptionsspektren von CuSO_4 , NO und CuCl_2 , NO . Ich habe ferner in Gemeinschaft mit E. Linckh²²⁾ das Absorptionsspektrum der blauen Säure untersucht, und hierbei hat sich ergeben, daß es keine Ähnlichkeit weder mit der Verbindung CuSO_4 , NO noch mit der roten Verbindung FeSO_4 , NO hat²³⁾. Da nun die Lösungen von Kupfersulfat und FeSO_4 in konz. Schwefelsäure vollkommen farblos sind, so müßte, wenn diese Verbindungen Salze der blauen Säure wären, die blaue Säure ihr farbtragender Bestandteil sein, ähnlich wie Permanganate und Chromate den Säure-Rest als farbtragende Komponente enthalten.

Da eine Lösung von bestimmtem Gehalt an „blauer Säure“ nicht herstellbar ist, wurde eine stark gefärbte Lösung der „blauen Säure“ bereitet und deren Konzentration gleich 1 gesetzt. Die Verdünnung wurde durch Zusatz von etwas wasser-haltiger Schwefel-

¹⁸⁾ Wentzki, Z. Ang. **23**, 1707 [1910]. ¹⁹⁾ Manchot, Z. Ang. **25**, 1055 [1912].

²⁰⁾ Manchot, Z. Ang. **23**, 2113 [1910], **24**, 13 [1911], **25**, 1055 [1912].

²¹⁾ Manchot und Linckh, B. **59**, 406 [1926].

²²⁾ E. Linckh, Dissertat., München, Techn. Hochschule 1924.

²³⁾ Man vergleiche Figur 2 auf S. 2681 mit Fig. 3 und 4, B. **59**, 410 [1926].

säure bewirkt. Das Ausmessen des Spektrums mußte sehr schnell geschehen, und die Werte konnten deshalb nicht mit der sonst möglichen Genauigkeit ermittelt werden. Doch dürften sie sich immerhin nur wenig gegeneinander verschieben.

Weiter wäre zu erwarten, daß, wenn sich die „blaue Säure“ aus NO und Kupfersulfat bzw. aus NO und H_2SO_4 synthetisieren ließe, bei der Umsetzung unserer Verbindung $(SO_3)_2$, NO mit Wasser die blaue Säure auftreten sollte. Dies konnte aber niemals beobachtet werden, auch nicht, wenn diese Umsetzung mit größter Vorsicht bei sehr niedrigeren Temperaturen (mit Eis von -70^0) ausgeführt wurde.

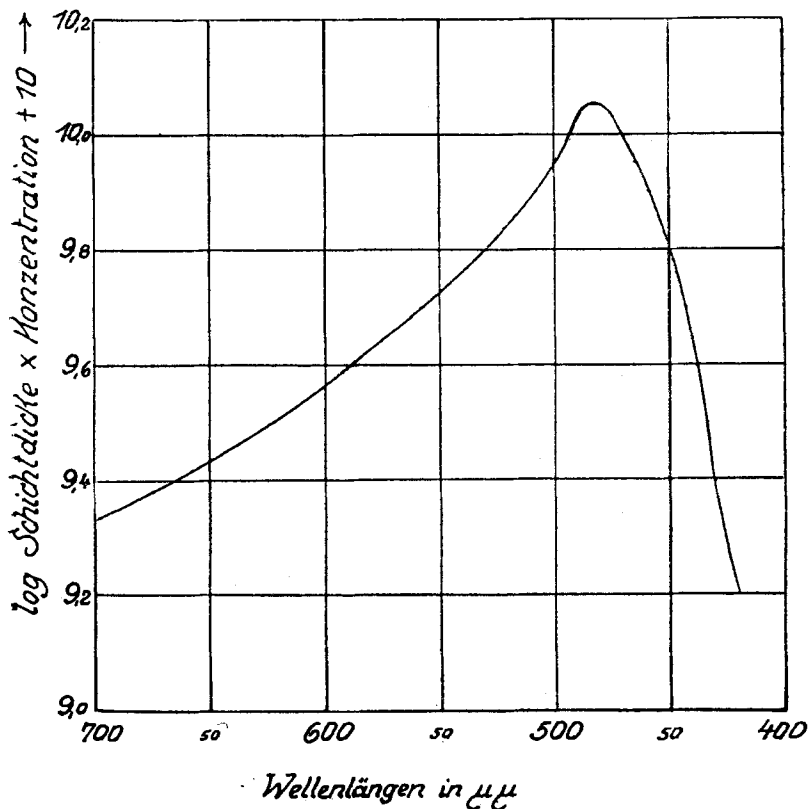


Fig. 2. Absorptionsspektrum der „blauen Säure“.

Man kommt also nach wie vor zu dem Ergebnis, daß Zusammensetzung und Konstitution der „blauen Säure“, obgleich beide auch in Lehrbüchern Aufnahme fanden, noch unbekannt sind.

Der J. G. Farbenindustrie, A.-G., Ludwigshafen, welche mir eine größere Menge hochprozentigen, reinen Oleums überlassen hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank sagen.