

RAMANSpektroskopische Studien am System Nitrosylschwefelsäure/Schwefelsäure/Wasser im Hinblick auf die Denitrierung hochkonzentrierter Schwefelsäure

VON ARTHUR SIMON und HORST RICHTER

Inhaltsübersicht

Bei der Gipsschwefelsäure entstehen nitrose Säuren, die sich durch SO_2 nicht denitrieren lassen. An Hand von RAMANSpektroskopischen Untersuchungen können die Bedingungen für die Denitrierung hochkonzentrierter Schwefelsäuren festgelegt und die Reaktionen der Nitrose mit SO_2 aufgeklärt werden. Die Leitfrequenz NO' erfährt sowohl durch Verdünnung wie auch durch Steigerung des Nitrosegehaltes der Schwefelsäure eine Depression, die um so kleiner ist, je geringer die Konzentration an H_2SO_4 ist. Es wird gezeigt, daß die Depression durch HSO_4' -Ionen veranlaßt wird. H_2SO_4 -Moleküle (meist über H-Brücken assoziiert) schirmen die polarisierende Wirkung des HSO_4' -Ions auf das NO' -Ion ab und verändern seinen Bindungszustand. Denitrierungsversuche ergeben, daß der durch die Lage der RAMAN-Frequenz charakterisierte Bindungszustand des NO' -Ions entscheidend für die Denitrierbarkeit nitroser Säure ist.

1. Einleitung und Literaturübersicht

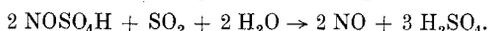
Die Fabrikation der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren wird seit Mitte des 18. Jahrhunderts durchgeführt. Nach Einführung der GAY-LUSSAC- und GLOVER-Türme im 19. Jahrhundert sind grundlegende Veränderungen bei der Herstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren nicht mehr gemacht worden. Der weitere Ausbau bewegte sich lediglich dahin, das Verfahren durch Verringerung der Anlagekosten und durch möglichst große Produktionssteigerung pro 1 m^3 Anlagerraum zu intensivieren. Diese Entwicklung führte zu den modernen Turmsystemen, die sich erfolgreich neben den Kontaktanlagen behauptet haben.

Der Entwicklung der Technologie ging das Bemühen um Verständnis des Reaktionsablaufes parallel. Nach F. RASCHIG¹⁾ tritt salpetrige Säure mit Schwefeldioxyd zur Nitrososulfonsäure zusammen. Diese wird durch salpetrige Säure zu Nitrosisulfonsäure oxydiert. Letztere ist unbeständig und zerfällt unter Stickoxydentwicklung in Schwefelsäure. Stickoxyd wird mit Wasser und Sauerstoff wieder zur salpetrigen

¹⁾ R. RASCHIG, Z. angew. Chem. **17**, 1281 (1905).

Säure regeneriert. Nach G. LUNGE und E. BERL²⁾ besteht der Mechanismus der Sauerstoffübertragung in einem dauernden Wechsel der Oxydation von violetter Säure H_2NSO_5 zu Nitrosylschwefelsäure und deren Reduktion durch SO_2 zur violetten Säure. Nach W. J. MÜLLER³⁾ findet die Oxydation des SO_2 durch salpetrige Säure als wirksames Zwischenprodukt statt. E. ABEL⁴⁾ schlägt neuerdings einen Reaktionsmechanismus vor, nach welchem salpetrige Säure über das vorgeschaltete Gleichgewicht $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}' + \text{OH}'$ oxydierend wirken soll. In neuester Zeit haben F. SEEL und H. MEIER⁵⁾ aus Untersuchungen an Nitrosylsalzen in flüssigem SO_2 geschlossen, daß das oxydierende Agens bei der Bleikammersynthese das Nitrosyl-Ion NO' sein müsse. Hiernach beruht die Schwefelsäureherstellung nach dem Bleikammerverfahren im Prinzip auf der Entladung von Sulfitionen durch Nitrosylionen.

In den modernen Turmsystemen wird ein großer Teil Schwefelsäure in den GLOVER-Türmen gebildet, entsprechend der Reaktion:



Die resultierende Säure ist in der Regel 78proz. Eine wesentliche Steigerung des Schwefelsäuregehaltes der GLOVER-Säure ist nicht möglich, da höherkonzentrierte sich nur schwierig und nicht mehr vollständig denitrieren läßt. Diese Frage der Denitrierbarkeit hochkonzentrierter Schwefelsäure hat nicht nur beim Bleikammerverfahren Bedeutung, sondern ist auch beim Kontaktverfahren ungelöst. Das MÜLLER-KÜHNE-Verfahren verwendet als Ausgangsstoffe für die Schwefelsäuregewinnung Gips, Ton und Kohle. Dieses Gemisch wird im Drehrohrofen mit Generatorgas geglüht. Dabei entstehen als lästige Nebenprodukte in sehr heißen Flammenspitzen Stickoxyde, die dann von der hochprozentigen Säure absorbiert werden und nicht mehr entfernt werden können. Da bei der Denitrierung NO' -Ionen beteiligt sind, insbesondere nach den SEELschen Vorstellungen, schien eine RAMANSPEKTROSKOPISCHE Untersuchung des Systems Nitrosylschwefelsäure/Schwefelsäure/Wasser neue Erkenntnisse zu versprechen.

Die richtige Konstitution der Nitrosylschwefelsäure wird erstmalig von A. HANTZSCH und K. BERGER⁶⁾ angegeben. Sie beweisen durch Molekulargewichtsbestimmungen in absoluter Schwefelsäure, daß Nitrosylschwefelsäure ein binärer Elektrolyt ist und die Struktur $\text{NO}'\text{HSO}_4'$ hat, also Nitrosylhydrogensulfat darstellt.

²⁾ G. LUNGE u. E. BERL, Z. angew. Chem. **18**, 807, 857, 888 (1906).

³⁾ W. J. MÜLLER, Z. angew. Chem. **44**, 821 (1931).

⁴⁾ E. ABEL, Mh. Chem. **80**, 384 (1949).

⁵⁾ F. SEEL u. H. MEIER, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 197 (1953).

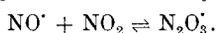
⁶⁾ A. HANTZSCH u. K. BERGER, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 321 (1930).

RAMANSpektroskopisch wurde Nitrosylschwefelsäure zuerst von W. R. ANGUS und A. H. LECKIE⁷⁾ untersucht. Die Autoren finden eine charakteristische Linie bei etwa 2320 cm^{-1} , die die stärkste Linie des ganzen Spektrums ist und die sie dem $\text{NO}^{\cdot-}$ -Ion zuordnen. Diese Linie tritt nicht nur in fester Nitrosylschwefelsäure auf, sondern ist auch im RAMAN-Spektrum aller Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure bis herunter zu einer 60proz. Säure vorhanden. Festes Nitrosylperchlorat sowie Lösungen von Nitrosylperchlorat in Perchlorsäure haben ebenfalls eine Frequenz bei 2300 cm^{-1} . Diese Frequenz wird als Fundamentalschwingung des Nitrosyliions angesprochen, was gestützt wird durch den Vergleich mit dem isoelektronischen Stickstoffmolekül, das eine Grundschiwingung von 2330 cm^{-1} besitzt.

Das Erscheinen einer Linie bei 2320 cm^{-1} im Spektrum von Lösungen von Nitrosylschwefelsäure und Nitrosylperchlorat zeigt, daß die Frequenz nahezu unabhängig vom Rest des Moleküls ist, was bei einer Ionenbindung zwischen $\text{NO}^{\cdot-}$ -Ion und beliebigen Resten sofort erklärlich ist, da Ionenbindungen im RAMAN-Effekt inaktiv sind. W. R. ANGUS und A. H. LECKIE beobachteten schon, daß die NO-Frequenz im $\text{NO HSO}_4^{\cdot-}$ eine Depression erfährt, wenn man verdünntere Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet, ohne die Tatsache näher zu untersuchen oder Angaben über die Konzentration der Nitrosylschwefelsäure zu machen.

C. K. INGOLD und D. J. MILLEN⁸⁾ teilen die Schwingungsspektren von Lösungen von Distickstofftrioxyd in Schwefelsäure mit. Diese enthalten alle Linien des Schwefelsäuremoleküls außer einer schwachen bei 976 cm^{-1} und außerdem eine neue Frequenz bei 1043 cm^{-1} , die dem $\text{HSO}_4^{\cdot-}$ -Ion angehört, sowie eine Linie bei 2307 cm^{-1} , die sie dem $\text{NO}^{\cdot-}$ -Ion zuordnen. Das Spektrum muß also verstanden werden als das einer Lösung von Nitrosyl- und Hydrogensulfationen in Schwefelsäure.

D. S. GOULDEN und D. J. MILLEN⁹⁾ untersuchten ebenfalls RAMANSpektroskopisch die Depression der NO-Frequenz in Lösungen von Nitrosylsalzen und Stickstofftetroxyd in Salpetersäure. Die Autoren zeigten, daß die Frequenzerniedrigung im untersuchten System durch Anlagerung eines Stickstoffdioxydmoleküls an das Nitrosyliion zustande kommt, wobei ein Nitrosyl-Stickstoffdioxyd-Ion gebildet werden soll:



2. RAMANSpektroskopische Messungen

Wir haben Lösungen von Nitrosylhydrogensulfat in Schwefelsäure im Konzentrationsbereich von 60–100 % H_2SO_4 spektroskopiert. Die

⁷⁾ W. R. ANGUS u. A. H. LECKIE, Proc. Roy. Soc. London A **149**, 327 (1935).

⁸⁾ C. K. INGOLD u. D. J. MILLEN, J. chem. Soc. [London], 2600 (1950).

⁹⁾ D. S. GOULDEN u. D. J. MILLEN, J. chem. Soc. [London], 2620 (1950).

Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Hier sind die NO-Frequenzen in Abhängigkeit von der Konzentration der als Lösungsmittel benutzten Schwefelsäure und der N_2O_3 -Konzentration der resultierenden Nitrose aufgeführt.

Tabelle 1

Frequenzen des NO'-Ions in Abhängigkeit von Säurestärke und Nitrosität in cm^{-1}

| %H ₂ SO ₄ | %N ₂ O ₃ | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 13 |
| 100 | 2321 | | 2316 | | 2314 | | 2310 | | 2305 | 2298(14%) |
| 95 | 2310 | 2308 | 2305 | 2303 | 2302 | 2302 | 2298 | | | 2294 |
| 90 | 2301 | 2298 | 2296 | | 2294 | 2294 | | 2292 | | |
| 85 | 2295 | 2293 | 2292 | 2289 | | 2289 | | | 2287 | |
| 80 | 2286 | 2286 | 2285 | 2284 | | 2283 | | | 2280 | |
| 75 | 2283 | | 2282 | | 2282 | | 2282 | | | |
| 70 | 2277 | | 2278 | | 2277 | | 2277 | | | |
| 65 | 2278 | 2277 | 2277 | | 2277 | | | | | |
| 60 | | 2280 | | | | | | | | |

Nitrosylschwefelsäure fest: 2277 cm^{-1} .

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei gleichbleibenden N_2O_3 -Gehalt und steigendem Wassergehalt die Frequenz stets abfällt. Die Frequenz erfährt aber auch die Depression, wenn man wachsende Mengen von Nitrosylschwefelsäure in einer Schwefelsäure bestimmten Konzentration auflöst. So sinkt die Frequenz bei 1% N_2O_3 von 2321 cm^{-1} in 100proz. Schwefelsäure auf 2278 cm^{-1} in 65proz. H₂SO₄, d.h. um 43 cm^{-1} , oder bei 5% N_2O_3 von 2314 cm^{-1} auf 2277 cm^{-1} , d. h. um 37 cm^{-1} . Eine 95proz. Säure mit 1% N_2O_3 hat eine Frequenz bei 2310 cm^{-1} , mit 13% N_2O_3 liegt die Frequenz bei 2294 cm^{-1} . Die Depression beträgt 16 cm^{-1} . Diese Depression ist um so kleiner, je verdünntere Schwefelsäuren man als Lösungsmittel benutzt. In 75proz. Säure ist der Effekt fast unmerklich gering geworden. Er liegt innerhalb der Fehlergrenze der Vermessung. In 75proz. Säure und verdünnteren kann man praktisch keine Änderung der NO-Frequenz mehr feststellen, wenn man steigende Mengen an Nitrosylschwefelsäure auflöst. Ebenfalls bleibt die NO-Frequenz gleich, wenn man von 70proz. Säure zu verdünnteren übergeht und den N_2O_3 -Gehalt konstant hält. In fester Nitrosylschwefelsäure liegt die NO-Schwingung bei 2277 cm^{-1} .*).

*) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben D. J. MILLEN u. D. WATSON, J. chem. Soc. [London], 1369 (1957), das J. R-Spektrum der festen Nitrosylschwefelsäure aufgenommen. Sie finden in guter Übereinstimmung mit unserer Messung einen Wert von 2275 cm^{-1} für die NO'-Schwingung.

3. Erörterungen über die Erniedrigung der NO-Schwingung

Im System Nitrosylschwefelsäure/Schwefelsäure/Wasser muß die Frequenzänderung von Teilchen hervorgerufen werden, die sich in solchen Lösungen befinden. Es kommen in Betracht: NO' -Ionen, HSO'_4 -Ionen, H_2SO_4 -Moleküle, Wassermoleküle, Wasserstoffionen und ab 75% H_2SO_4 und verdünntere Lösungen SO'_4 -Ionen. Zunächst könnte man daran denken, das Wasser für die Depression der Frequenz verantwortlich zu machen, indem es das NO' -Ion hydratisiert und zur Schwächung der NO-Bindung beiträgt. Diese Annahme wird jedoch dadurch widerlegt, daß ein Frequenzabfall auch dann eintritt, wenn 1. überhaupt kein Wasser vorhanden ist, also in Lösungen von Nitrosylhydrogensulfat in 100proz. Schwefelsäure und 2. wenn die Wasserkonzentration sinkt, zum Beispiel bei Lösungen von steigendem Nitrosylschwefelsäuregehalt in 85proz. Schwefelsäure. D. S. GOULDEN und D. J. MILLEN⁹⁾ haben in den entsprechenden Salpetersäurelösungen ebenfalls keinen Einfluß des Wassers auf die Lage der NO' -Frequenz feststellen können. Dieselben Überlegungen gelten für Wasserstoffionen. SO'_4 -Ionen kommen nicht in Betracht. Sie treten in hochkonzentrierter Schwefelsäure laut Ausweis der Spektren nicht auf¹⁰⁾. Es ist also noch zu entscheiden zwischen H_2SO_4 -Molekülen und HSO'_4 -Ionen. Der niedrige Wert von 2277 cm^{-1} für die NO-Schwingung in der festen Nitrosylschwefelsäure zeigt, daß die Frequenzdepression durch HSO'_4 -Ionen verursacht wird. Das negativ geladene Hydrogensulfation ist offenbar imstande, die leicht polarisierbare Dreifachbindung in dem positiv geladenen NO' -Ion zu beeinflussen. Eine Frequenzerhöhung tritt erst dann ein, wenn Schwefelsäuremoleküle vorhanden sind. Spektroskopisch sind die in 75proz. Schwefelsäure eben noch nachweisbar, d. h. ihre Konzentration ist größer als ein Prozent.

Wie Tab. 1 lehrt, wird die Frequenzerhöhung um so stärker je größer die Konzentration an H_2SO_4 -Molekülen ist. Dieser Effekt muß der starken Assoziatbildung in Lösungen mit hoher H_2SO_4 -Konzentration zugeschrieben werden. Es ist anzunehmen, daß sich durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Schwefelsäuremoleküle zwischen NO' - und HSO'_4 -Ionen lagern und den Einfluß der HSO'_4 -Ionen auf die NO' -Ionen abschwächen.

4. Die Denitrierungsversuche

Eine Berechnung der Kernabstände im NO' -Ion, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann¹⁰⁾, ergab $R = 1,14\text{ \AA}$ für $\omega = 2277\text{ cm}^{-1}$ und $R = 1,11\text{ \AA}$ für $\omega = 2321\text{ cm}^{-1}$. Die prozentuale Anbahnung des Kernabstandes beim Übergang von fester Nitrosylschwefelsäure zu Lösungen von $\text{NO}'\text{HSO}'_4$ in 100proz. Schwefelsäure beträgt somit etwa 3%.

¹⁰⁾ Genaueres ist in der Diplomarbeit H. RICHTER, Dresden 1955 nachzulesen.

Eine derart große Veränderung im Bindungszustand des NO^- -Ions sollte auch einen beträchtlichen Einfluß auf dessen Reaktionsfähigkeit ausüben. Unter anderen haben E. BERL und Mitarbeiter¹¹⁾ gezeigt, daß nitrose Säuren um so besser mit SO_2 reagieren, je verdünnter die Schwefelsäure ist. In 80proz. Säure ist die Nitrosylschwefelsäure sehr beständig und die Reaktionsgeschwindigkeit gering, so daß nach Erfahrungen aus dem GLOVER-Prozeß sich 80proz. Säuren nur schwierig denitrieren lassen. Noch höher konzentrierte Säuren reagieren nur sehr unvollständig mit Schwefeldioxyd.

Wie unsere RAMANSPEKTROSKOPISCHE Befunde zeigen, ist der durch die Lage der Frequenz des NO^- -Ions charakterisierte Zustand des NO^- -Ions nicht nur abhängig vom Wassergehalt, sondern auch von der Nitrosität und das in besonderem Maße bei Säuren hohen Schwefelgehaltes. In diesem Zusammenhang war es interessant, Versuche darüber anzustellen, wie sich nitrose Säuren hinsichtlich der Lage der NO -Schwingung gegenüber SO_2 als denitrierendem Agens verhalten.

Dazu wurde in einer sehr einfachen Versuchsanordnung Schwefeldioxyd aus einer Bombe mit lebhaftem Gasstrom solange durch eine mit 20 cm^3 Nitrose beschickte Waschflasche geleitet, bis in den Abgasen Stickoxyd nicht mehr nachzuweisen war. Die resultierende Säure wurde analysiert und aus den Analysenwerten die Konzentration der als Lösungsmittel gedachten Schwefelsäure berechnet. Diese Umrechnung macht sich notwendig, da es nicht möglich ist, die Frequenz des Nitrosyliions in der denitrierten Säure direkt durch eine RAMAN-Aufnahme zu bestimmen. Das ist begründet in der tiefblauen Farbe solcher Lösungen, die hervorgerufen wird durch die sogenannte „blaue Säure“ oder auch „violette Säure“. Diese „blaue Säure“, der früher von LUNGE, die Summenformel H_2NSO_3 zugeschrieben wurde, stellt nach neueren Untersuchungen von F. SEEL und Mitarbeiter¹²⁾ weiter nichts dar, als ein Additionsprodukt von Stickoxyd an das Nitrosyliion, wobei ein N_2O_2^- -Ion entsteht, das der Farbträger ist. In unserem Falle lagen so intensiv gefärbte Lösungen vor, daß selbst nach extrem langer Belichtungszeit

Tabelle 2
Denitrierungsversuche

| | % H_2SO_4 der Ausgangs- säuren | % N_2O_3 | % H_2SO_4 analy- tisch | % N_2O_3 | % H_2SO_4 als Lösungs- mittel | NO vor Denitr. in cm^{-1} | NO nach Denitr. in cm^{-1} |
|-----|---|-----------------------------|---|-----------------------------|--|--|---|
| | in den Endsäuren nach Denitrierung | | | | | | |
| 1. | 65 | 5,9 | 70,5 | 0 | 75,5 | 2277 | — |
| 2. | 75 | 7,7 | 86,8 | 0,45 | 86,94 | 2282 | 2298 |
| 3. | 85 | 6,4 | 88,5 | 2,5 | 89,5 | 2289 | 2298 |
| 4. | 95 | 2,75 | — | 2,70 | 95 | 2305 | 2305 |
| 5. | 95 | 11,65 | 93,5 | 9,0 | 99,71 | 2294 | 2305 |
| 6. | 85 | 4,0 | 88,48 | 0,9 | 88,83 | 2289 | 2300 |
| 7. | 95 | 4,98 | — | 5,0 | 95 | 2302 | 2302 |
| 8. | 80 | 8,81 | 88,52 | 2,0 | 89,7 | 2283 | 2298 |
| 9. | 90 | 1,0 | — | 0,98 | 90 | 2301 | 2301 |
| 10. | 90 | 8,75 | 92,97 | 5,4 | 96,45 | 2292 | 2302 |

¹¹⁾ E. BERL, H. HILLEBRANDT, K. WINNACKER, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 369 (1933).

¹²⁾ F. SEEL, B. FICKE, L. RIEHL u. E. VÖLKL, Z. Naturforschg. **8b**, 607 (1953).

das Erregerlicht der Quecksilberlampe nur schwach durchkam und RAMAN-Linien nicht mehr zu beobachten waren. Aus Tab. 1 läßt sich aber die entsprechende NO-Frequenz angenähert ablesen. Die Ergebnisse der Denitrierungsversuche sind in Tab. 2 zusammengestellt.

5. Diskussion der Denitrierungsversuche

Im Versuch 1 liegt eine verhältnismäßig verdünnte Schwefelsäure vor, die nach den Erfahrungen des Bleikammerprozesses ohne weiteres denitrierbar ist. Im Verlauf der Reaktion der Nitrose mit Schwefeldioxyd steigt natürlich die Schwefelsäurekonzentration an, einmal dadurch, daß durch die gelöste Nitrosylschwefelsäure Hydrogensulfat-Ionen eingebracht werden, die in der Lösung verbleiben, zum anderen dadurch, daß SO_2 nach der Oxydation ebenfalls Schwefelsäure liefert. Die Lösung färbt sich blau, wird aber gegen Ende der Reaktion wieder farblos. Stickoxyd ist dann auch analytisch nicht mehr nachweisbar. Die Endkonzentration der denitrierten Säure beträgt 75,7% H_2SO_4 . Die Anfangsfrequenz des NO \cdot -Ions in der gesättigten Ausgangsnitrose beträgt 2277 cm^{-1} . Wäre in der resultierenden Endsäure noch 1% N_2O_3 enthalten gewesen, so hätte die dazugehörige NO-Schwingung bei 2283 cm^{-1} liegen müssen. Da die Denitrierung aber glatt vonstatten gegangen ist, und die gesamten Stickoxyde entfernt werden konnten, läßt sich aus diesem Versuch zunächst der Schluß ziehen, daß das NO \cdot -Ion im Bereich der Frequenzen von 2277 cm^{-1} bis mindestens 2283 cm^{-1} glatt mit SO_2 reagiert.

Im Versuch 2 sind in einer 75proz. Schwefelsäure 7,7% N_2O_3 als Nitrosylhydrogensulfat gelöst. Nach sechsständigem Durchleiten von SO_2 entweicht kein NO mehr. Die denitrierte Säure ist blau gefärbt. Sie enthält noch 0,45% N_2O_3 . Die Konzentration der als Lösungsmittel zugrunde liegenden Säure beträgt 86,94% H_2SO_4 . Die NO-Frequenz der Ausgangssubstanz liegt bei 2282 cm^{-1} . Wie Versuch 1 gezeigt hat, lassen sich Nitrosen, die diese NO-Frequenz aufweisen, noch denitrieren. Das ist auch im Versuch tatsächlich der Fall. Allerdings steigt im Verlaufe des Versuchs die Schwefelsäurekonzentration so stark an, daß die Denitrierung zum Stillstand kommt. Dem NO \cdot -Ion in der denitrierten Säure kann man etwa eine Frequenz bei 2298 cm^{-1} zuschreiben. Die vollständige Denitrierung ist also oberhalb 85proz. Schwefelsäure mit SO_2 nicht mehr möglich. Die dabei maßgebende Frequenz soll in den folgenden Versuchen noch genauer charakterisiert werden.

Im Versuch 3 wird eine 85proz. Säure mit SO_2 denitriert, die 6,4% N_2O_3 enthält. Die NO-Schwingung liegt bei 2289 cm^{-1} . Sie müßte nach der obigen Feststellung noch mit SO_2 reagieren, da danach die Grenze der Reaktionsfähigkeit des Nitrosyl-Ions bei etwa 2283 cm^{-1} liegt.

Tatsächlich läßt sich der N_2O_3 -Gehalt bis auf 2,5% herunterdrücken, als Nitrosylschwefelsäure gelöst in 89,5proz. Schwefelsäure mit einer berechneten NO-Frequenz von 2298 cm^{-1} .

Versuch 6 zeigt gleichfalls das Verhalten einer 85proz. Säure mit 4% N_2O_3 und der NO-Schwingung bei 2289 cm^{-1} . In der denitrierten Säure verbleiben 0,9% N_2O_3 gelöst als Nitrosylhydrogensulfat in 88,83proz. Schwefelsäure. NO-Frequenz 2300 cm^{-1} .

Im Versuch 8 liegt eine 80proz. Schwefelsäure vor. Löst man Nitrosylschwefelsäure auf, so daß dann 8,81% N_2O_3 enthalten sind, so beträgt die NO-Frequenz 2283 cm^{-1} . Hier lassen sich die Stickoxyde bis auf zwei Prozent entfernen. Lösungsmittelkonzentration: 89,7% H_2SO_4 ; Endfrequenz: 2298 cm^{-1} .

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß hochkonzentrierte Säuren überhaupt nicht mit SO_2 reagieren. Aus Tab. 1 und den bisherigen Versuchen ergibt sich, daß eine 90proz. Säure nur bei niedrigem N_2O_3 -Gehalt von etwa 1–2% der Denitrierung völlig widersteht; denn hier wurde eine NO-Frequenz von 2301 cm^{-1} bzw. 2298 cm^{-1} gemessen. Löst man größere Mengen an Nitrosylhydrogensulfat auf, so sollte wenigstens eine geringe Reaktion stattfinden. Versuch 9 und 10 bestätigen diese Voraussagen.

Im Versuch 9 kommt eine Nitrose mit 90proz. Säure als Lösungsmittel und 1% N_2O_3 -Gehalt zum Einsatz. Während des Versuches wird kein Stickoxyd in Freiheit gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich nicht blau. Die Analyse ergibt keine merkliche Abnahme des N_2O_3 -Gehaltes. Beim Versuch 10 wird die Menge der gelösten Nitrosylschwefelsäure auf 8,75% N_2O_3 erhöht. Die Frequenz des NO⁻-Ions hat dann den Wert 2292 cm^{-1} . Die Nitrose müßte noch mit SO_2 reagieren. In der Tat geht der N_2O_3 -Gehalt auf 5,4% herunter. NO-Frequenz bei 2302 cm^{-1} .

Versuch 4 und 7: Hier liegen nitrose Säuren vor, die mit SO_2 nicht reagieren sollten. Als Lösungsmittel wurde 95proz. Schwefelsäure verwendet mit 2,75 bzw. 4,98% N_2O_3 -Schwingungen bei 2306 cm^{-1} bzw. 2302 cm^{-1} . Tatsächlich läßt sich keine merkliche Abnahme an N_2O_3 feststellen. Lösung 4 wird nicht gefärbt, Lösung 7 sieht gegen Ende des Versuches nur ganz schwach blau aus; d. h. es wurde nur sehr wenig Stickstoffmonoxyd freigemacht, das zwar analytisch nicht nachweisbar ist, aber mit den vorhandenen Nitrosyl-Ionen die blaue Säure, d. h. nach F. SEEL $N_2O_2^-$ -Ionen bilden kann. Wenn man in 95proz. Schwefelsäure die Konzentration an Nitrosylschwefelsäure heraufsetzt, so muß die Fähigkeit der NO⁻-Ionen, mit SO_2 zu reagieren, immer besser werden. Beim Versuch 5 beträgt der N_2O_3 -Gehalt 11,65%. Die Nitrose läßt sich teilweise denitrieren; denn die Frequenz des NO⁻-Ions beträgt nur

2294 cm^{-1} . Sofort nach Versuchsbeginn färbt sich die Flüssigkeit blau. Der Endgehalt an N_2O_3 beträgt 9,0%. Lösungsmittel ist 99,75proz. Säure. Die Frequenz des NO^- -Ions ist kleiner als 2305 cm^{-1} .

Die Versuche zeigen, daß eine Nitrose um so besser denitriert werden kann, je geringer ihr Gehalt an Schwefelsäure ist bei gleichbleibendem N_2O_3 -Gehalt und je höher die Konzentration der Nitrosylschwefelsäure steigt. Die Denitrierung geht um so glatter vonstatten, je niedriger die NO -Frequenz liegt. Alle denitrierten Säuren, die noch N_2O_3 enthalten, weisen im Durchschnitt eine NO -Frequenz von 2300 cm^{-1} auf. Die niedrigste Abweichung liegt bei 2298 cm^{-1} , die höchste bei 2302 cm^{-1} . Wenn man berücksichtigt, daß die gemessenen Frequenzen sowieso mit einem Fehler von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ behaftet sein können, liegen die Abweichungen noch innerhalb der durch die Spektroskopie bedingten Ungenauigkeiten. Die Möglichkeit eine Nitrose zu denitrieren, hängt also letztlich davon ab, in welchem Zustand sich das Nitrosylion befindet, wobei dieser Zustand durch die Lage der NO -Schwingung charakterisiert ist. Die Anwesenheit von Wasser hat nur insofern Bedeutung, als es Schwefelsäuremoleküle unter Bildung von HSO_4^- -Ionen zu zerstören vermag. Die HSO_4^- -Ionen sind für die starken zwischenmolekularen Kräfte verantwortlich zu machen, die eine Depression der NO -Frequenz zur Folge haben und damit eine bessere Reaktionsfähigkeit des NO^- -Ions gewährleisten.

6. Experimentelles

Die RAMAN-Spektren wurden mit dem ZEISSschen 3-Prismen-Spektroskopgraph mit einer Dispersion von 8 $\text{\AA}/\text{mm}$ bei 4358 \AA und 12 $\text{\AA}/\text{mm}$ bei 4916 \AA aufgenommen. Als Belichtungs-Kammer diente eine in eigener Werkstatt gebaute Vierfachkammer. Wie benutzten Agfa-RAMAN-Platten, die mit dem ZEISSschen Komparator vermessen wurden.

Chemisch reine Schwefelsäure mußte durch Vakuumdestillation gereinigt werden, um eine optische brauchbare Substanz zu erhalten.

Die Nitrosylschwefelsäure wurde aus N_2O_3 und Schwefelsäure hergestellt¹³⁾. Die Bestimmung des N_2O_3 -Gehaltes geschah mit dem LUNGEschen Nitrometer¹⁴⁾. Die Bestimmung der Schwefelsäure in nitrosen Säuren erfolgte ebenfalls nach LUNGE¹⁴⁾.

¹³⁾ H. HECHT, Präparative anorg. Chemie, S. 144, Springer-Verlag 1951.

¹⁴⁾ BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1 Bd., 8. Aufl., Berlin 1931.

Dresden, Institut für anorg. und anorg.-techn. Chemie, Technische Hochschule Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1957.