

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 17.

Über das Verhalten der Unteralpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure.

Von

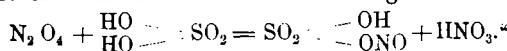
G. Lunge und E. Weintraub.

Einleitung.

Das Verhalten der Oxyde des Stickstoffs zur Schwefelsäure ist, hauptsächlich wegen seiner Bedeutung für die Theorie der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Wenn durch diese Arbeiten das Verhalten des Stickoxyduls, des Stickoxyds und des Salpetrigsäureanhydrids zur Schwefelsäure vollständig klargelegt wurde, so kann doch nicht dasselbe gesagt werden betreffend die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Stickstofftetroxid, N_2O_4 . Die älteren Untersuchungen über diesen Gegenstand leiden sämmtlich an der Unkenntniss der Natur des auf diesem Gebiete wichtigsten Körpers — der Nitrosylschwefelsäure —, und es wird daher genügen, um den bis jetzt bekannten Thatbestand darzulegen, nur auf die neueren Forschungen von Cl. Winkler und Lunge näher einzugehen.

In seiner Abhandlung „Über das Verhalten der Säuren des Stickstoffs zur Schwefelsäure“ leitet Lunge¹⁾ aus seinen Versuchen folgende Hauptergebnisse ab:

Satz I. „Die Unteralpetersäure kann als solche in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theil der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure gibt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst nach der Gleichung:



Satz II. „Die Nitrosylschwefelsäure löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Über diese

Grenze hinaus macht sich eine gelbliche Farbe bemerklich, und der Überschuss der Nitrosylschwefelsäure scheint lose gebunden zu sein.“

Durch diese beiden Sätze wird das Verhalten der Unteralpetersäure zur Schwefelsäure von verschiedenem Verdünnungsgrad auf das der Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure zurückgeführt. Die von Lunge angewandte Methode bestand im Erwärmen der mit Unteralpetersäure versetzten Schwefelsäure. Ändert sich nach längerem Erhitzen der Reductionswert der Mischung (mittels $K Mn O_4$ bestimmt) nicht, so ist es ein Beweis dafür, dass die Unteralpetersäure in Form von Nitrosylschwefelsäure quantitativ gebunden war, denn vorhandene „freie“ Unteralpetersäure müsste entwichen sein. Bei der concentrirten Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84 war dies unter den Umständen, unter welchen die Lunge'schen Versuche angestellt waren, fast genau der Fall. Beim Erwärmen der Mischungen von Unteralpetersäure mit Schwefelsäuren von geringerer Grädigkeit, besonders unter 1,65 specifisches Gewicht, ändert sich ihr Reductionswert. Lunge glaubt aber auch in diesen letzteren Mischungen die Existenz freier Unteralpetersäure nicht annehmen zu müssen, sondern erklärt ihre Instabilität, nach Satz II, durch die Instabilität der Nitrosylschwefelsäure selbst in verdünnter Schwefelsäurelösung. Sämmliche Versuche Lunge's wurden in der Weise angestellt, dass nur relativ sehr geringe Mengen Unteralpetersäure der Schwefelsäure zugesetzt wurden; beispielsweise kamen auf je 100 cc der concentrirten Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84 gewöhnlich 2 und höchstens 5 cc Unteralpetersäure. Diese Versuche von Lunge stehen teilweise im Widerspruch mit denen von Winkler¹⁾, die zeitlich den Lunge'schen vorangehen. Nach Winkler zeigt eine Mischung von 66° Schwefelsäure und Unteralpetersäure schon in der Kälte eine gelbrothe Farbe, stösst rothe Dämpfe aus und lässt beim Erwärmen gasförmige Unter-

¹⁾ Eine vollständige Zusammenstellung der Arbeiten Lunge's über den hier behandelten Gegenstand findet sich in dessen „Handbuch der Soda-industrie“, 2. Aufl. Band I. S. 132 f.

¹⁾ Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken (Freiberg 1867).

salpetersäure stürmisch entweichen; der grösste Theil der Unteralpetersäure entweicht auf diese Weise; der Rückstand verhält sich allerdings wie eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure. Winkler schloss aus seinen damaligen Versuchen, dass die Unteralpetersäure sich mit der concentrirten Schwefelsäure nur mechanisch mischt, oder allenfalls an die Schwefelsäure nur „lose“ gebunden ist. Erst beim Erhitzen soll ein kleiner Theil der hinzugefügten Unteralpetersäure in Sauerstoff und salpetrige Säure zerfallen, welch letztere mit der Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure zusammentritt. Bei verdünnteren Schwefelsäuren soll dagegen dieser letztere Umstand nicht eintreten, und schon bei der von 60° B. alle hinzugefügte Unteralpetersäure beim Erhitzen vollständig entweichen und der Rückstand nicht mehr Chamäleon entfärbten.

Wenn auch diese letztere Beobachtung durch die späteren Versuche von Lunge²⁾) als widerlegt angesehen werden muss, womit die darauf gebauten Schlüsse von selbst hinfällig werden, so blieben doch einige That-sachen, wie die des stürmischen Entweichens der Unteralpetersäure aus concentrirter Schwefelsäurelösung, übrig, welche nicht direct durch den von Lunge aufgestellten Hauptsatz I erklärt werden können. Da Winkler's Versuche nur qualitativer Natur waren, so nimmt Lunge an, dass der von Winkler beobachtete Zustand erst dann eintritt, wenn das Gemenge weit mehr Unteralpetersäure enthält als das stärkste von ihm bei seinen Versuchen verwendete. Diese Annahme schliesst schon an sich implizite ein, dass der Satz über die Umwandlung der Unteralpetersäure in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure bei Berührung mit Schwefelsäure nur eine begrenzte Giltigkeit hat, und er würde daher besser in folgende genauere Form zu fassen sein: „Die ersten Anteile der zur Schwefelsäure hinzugefügten Unteralpetersäure werden von der ersten quantitativ in Form von Nitrosylschwefelsäure unter Freiwerden von Salpetersäure gebunden; über eine bestimmte Grenze aber hinaus, die man als Sättigungsgrenze der Schwefelsäure für Unteralpetersäure bezeichnen könnte, löst sich die letztere nunmehr unverändert in der überschüssigen Schwefelsäure auf.“

Der Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen war nun, die Annahme einer

solchen Sättigungsgrenze zu prüfen und, wenn möglich, diese Grenze für Säuren verschiedener Concentration zu bestimmen. Es stellte sich aber im Laufe der Untersuchungen heraus, dass eine solche Sättigungsgrenze nicht vorhanden ist, und dass eine zusammenfassende Erklärung der hier vorliegenden Erscheinungen in ganz anderen Verhältnissen zu suchen ist. Das Gleichgewicht in Mischungen von Unteralpetersäure und Schwefelsäure erwies sich als ein dynamisches, als ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen nach dem Schema:



Die Umsetzung im Sinne der Reaction von links nach rechts ist nur eine begrenzte in Folge der sich bei der Reaction bildenden Salpetersäure, die ihrerseits auf Nitrosylschwefelsäure zu reagiren vermag unter Rückbildung von H_2SO_4 und freier N_2O_4 . Die vorliegende Arbeit enthält im Wesentlichen diejenigen Versuche, die zur Annahme des oben beschriebenen Gleichgewichts führen und in dieser Annahme ihre ungezwungene Deutung finden. Die hier beschriebenen Versuche können aber auch nichts mehr als den Nachweis der Existenz des Gleichgewichtszustandes erbringen. Das nähere Studium des Gleichgewichts, der Beweis der Giltigkeit des Massenwirkungsgesetzes und die Bestimmung der auftretenden Zahlen-coeffizienten erfordern ganz andere Überlegungen, die zum Theil auf einem neuen Prinzip beruhen. Auf die ausführliche Darlegung dieses Prinzip, der mathematischen Überlegungen und der zu ihrer Bestätigung angestellten Versuche muss aber an dieser Stelle verzichtet werden.

Einige Vorversuche über das Verhalten gesättigter Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäuren vom spec. Gew. 1,84 und 1,710.

Für Beantwortung der Frage über den Zustand der Unteralpetersäure in Schwefelsäure ist von wesentlichem Nutzen eine Vergleichung des Verhaltens dieser Mischungen mit dem der Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäuren von verschiedener Grädigkeit. Da über das Verhalten der nicht concentrirten Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in verschiedenen Schwefelsäuren zahlreiche quantitative Versuche von Lunge, Zaloziecki und Marchlewski³⁾) vorliegen, wurden nur einige Versuche über das Verhalten der gesättigten Lösungen angestellt, die nur so weit wiedergegeben werden sollen,

²⁾ Auch Winkler selbst, wie er Lunge brieflich mitgetheilt hat, hat bei Wiederholung seiner Versuche das zuletzt angeführte Resultat nicht mehr erhalten können.

³⁾ Zft. f. angew. Chemie 1891, Heft 2.

als sie für den hier zu behandelnden Gegenstand von Interesse sind.

A. Versuche mit Schwefelsäure von 66° B. Die verwendete Nitrosylschwefelsäure wurde nach einer der Methode von Streiff ähnlichen dargestellt durch Zersetzen unreiner Nitrosylschwefelsäure mit Wasser und Einleiten der entstehenden salpetrigen Dämpfe in conc. reine Schwefelsäure. Die auf diese Weise dargestellte Nitrosylschwefelsäure ist nur durch anhängende und durch Abpressen und Abtrocknen auf dem Thonteller nicht vollständig zu entfernende Schwefelsäure verunreinigt. Diese Verunreinigung ist aber bei der zur Löslichkeitsbestimmung angewandten Methode von keiner Bedeutung. Diese Methode bestand in Folgendem: In eine unbestimmte Menge Schwefelsäure wird eine ebenfalls unbestimmte Menge Nitrosylschwefelsäure so lange eingetragen, bis ein gewisser Theil der letzteren ungelöst zurückbleibt. Die von suspendirter Nitrosylschwefelsäure getrübte Flüssigkeit wird einige Tage in geschlossenem Gefäß stehen gelassen. Dabei klärt sie sich vollständig: die ungelöst gebliebene pulverige Nitrosylschwefelsäure verwandelt sich zum grössten Theil in prachtvolle Krystalle, die fest am Boden des Gefäßes aufsitzen — ein schönes Beispiel für die Umwandlung eines Pulvers in Krystalle, bewirkt durch ihre verschiedene Löslichkeit im Lösungsmittel. Von der klaren Lösung wird ein Theil abpipettirt und in einem Maasskölbchen abgewogen. Man verdünnt mit reiner conc. Schwefelsäure bis zur Marke und bestimmt den Gehalt an Nitrosylschwefelsäure im Nitrometer und mittels Permanganat. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen ist zugleich ein Beweis für die Reinheit der angewandten Nitrosylschwefelsäure. Die Löslichkeitsbestimmung wurde bei 19° durchgeführt.

I. Versuch: Das Gewicht der entnommenen Lösung = 4,6745 g, mit conc. Schwefelsäure auf 100 cc verdünnt; 5 cc dieser Lösung entwickelten im Nitrometer 22,21 cc NO (red.), woraus sich die in den 100 cc enthaltene Nitrosylschwefelsäuremenge zu 2,5254 g berechnet. Zieht man das Gewicht der Nitrosylschwefelsäure vom Gewichte der Lösung ab, so erhält man das Gewicht der Schwefelsäure zu 4,6745 g — 2,5254 g = 2,1491 g Schwefelsäure, oder 1 g 66° Schwefelsäure löst $\frac{2,5254}{2,1491} = 1,1751$ g Nitrosylschwefelsäure auf (bei 19°). Bei der Titration derselben Lösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleon verbrauchten 50 cc Chamäleon 12,50 cc der Lösung, woraus sich die in den 100 cc Lösung enthaltene Nitrosylschwefelsäuremenge

zu 2,5212 g, und das Gewicht der Schwefelsäure zu 2,1533 g berechnet; auf 1 g 66° Schwefelsäure kommen also 1,1709 g Nitrosylschwefelsäure.

II. Versuch mit einer von Neuem hergestellten gesättigten Lösung ergab mit dem Nitrometer: auf 1 g 66° Schwefelsäure 1,1757 g Nitrosylschwefelsäure und aus der Chamäontitration 1,1682 g. Das Mittel der 4 Bestimmungen ist: dass 1,172 g Nitrosylschwefelsäure in 1 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 bei der Temperatur von 19° aufgelöst werden können. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ausserordentlich rasch zu. Das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung ist nahezu 1,89, woraus folgt, dass das Volum der Schwefelsäure sich mehr als verdoppelt.

Die nicht zu starken Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure sind vollständig farblos, und nur bei sehr hoher Concentration, die der Sättigung schon nahe ist, tritt eine schwache grünlich-gelbe Färbung auf. Die Atmosphäre in geschlossenem Gefäß zeigt aber auch bei der vollständig gesättigten Lösung keine Spur von Färbung.

Die grosse Stabilität der weniger starken Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure ist durch die früheren Versuche von Lunge nachgewiesen worden. Aber auch die gesättigte Lösung zeigt eine merkwürdige Stabilität. Mehrstündigtes Erwärmern bei Temperaturen von 40° bez. 60° bewirkt keinen nennenswerthen Verlust an Stickstoff. Über 100° färbt sich allerdings die Lösung schwach grün (verdünnte Lösungen thun dies nicht) und es tritt ein schwaches Perlen eines Gases ein. Diese grüne Färbung ist um so intensiver (bis tief dunkelgrün), dauert aber eine um so kürzere Zeit, je höher die Temperatur ist. Bei 100° ist der Process noch nicht in einer Stunde vollendet; beim Erhitzen im Reagensgläschen über freier Flamme dauert er nur wenige Secunden; der Verlust an Stickstoff ist dabei aber variabel und schwankt zwischen 5 bis 8 Proc., je nach der Art des Erwärmens. Nachdem die grüne Färbung vorüber ist, tritt bei weiterem Erwärmern die von Lunge beschriebene gelbrothe Färbung auf, die beim Erkalten der Lösung wieder verschwindet.

B. Versuche mit Schwefelsäure von 60° Baumé (1,710 spec. Gew.). Die Löslichkeitsbestimmung wurde nach derselben Methode wie bei der conc. Schwefelsäure ausgeführt. I. Versuch. Gewicht der entnommenen Lösung 4,8884 g; mit reiner conc. Schwefelsäure auf 100 cc verdünnt; 5cc lieferten im Nitrometer 14,23 cc NO (red.). Das in den

100 cc Mischung enthaltene Nitrosylschwefelsäure-Gewicht berechnet sich daraus zu 1,6181 g und die Schwefelsäuremenge zu $4,8884 - 1,6181 = 3,2703$ g; oder 1 g Schwefelsäure von 60° B. löst bei 19° 0,4948 g Nitrosylschwefelsäure auf. Bei der Chamäleontitration verbrauchten 40 cc $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlösung 15,77 cc der oben zu 100 cc ergänzten Lösung. Die Nitrosylschwefelsäure berechnet sich daraus zu 1,6107 g, die Schwefelsäuremenge zu 3,2777 g, oder 1 g Schwefelsäure von 60° B. löst 0,4914 g Nitrosylschwefelsäure auf.

II. Versuch mit einer von neuem bereiteten Lösung; das Nitrometer ergab 0,4944 g Nitrosylschwefelsäure für 1 g 60° Schwefelsäure. Das Mittel der drei Bestimmungen ist: dass 0,4935 g Nitrosylschwefelsäure in 1 g Schwefelsäure von 60° B. bei 19° aufgelöst werden können.

Die gesättigte Lösung ist wie bei der conc. Schwefelsäure schwach grünlich-gelb gefärbt; die Atmosphäre oberhalb der Lösung ist vollständig farblos. Die Stabilität der verdünnten Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure von 60° B. ist durch Versuche von Lunge und Zaloziecki nachgewiesen worden.

Folgender Versuch zeigt, dass auch die gesättigte Lösung beim Erwärmen auf 40° noch eine ausserordentlich grosse Stabilität aufweist und nur wenige Procente der anwesenden salpetrigen Säure in sehr langsamem Tempo fortgehen lässt.

Der Versuch wurde in folgender Art angestellt. Durch die in einer Mitscherlich'schen Vierkugelröhre befindliche gesättigte Lösung wurde aus einem Gasometer mittels Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure in regelmässigem Strome geleitet. Der Apparat mit der Lösung befand sich in einem grossen Gefäss mit Wasser, dessen Temperatur constant auf 40° gehalten wurde. Die Kohlensäure mit den aus der Lösung mitgenommenen Salpetrigsäuredämpfen strich dann durch ein Zehnkugelrohr, das zum Auffangen der salpetrigen Säure mit conc. Schwefelsäure beschickt war.

47,9210 g der im Versuch II benutzten Lösung wurden in die Mitscherlich'sche Kugelröhre gebracht und während 12 Stunden Kohlensäure in geregeltem Strome (4 l für 1 Stunde) durch die Flüssigkeit geführt. Wie sich aus den im Versuch II mitgetheilten Analysendaten ergibt, enthielt die in den Apparat gebrachte Lösung 4,7439 g N_2O_3 . Nach 12-stündigem Durchleiten wurde die vorgelegte Schwefelsäure zu 100 cc ergänzt und analysirt. 40 cc $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlösung verbrauchten 30,77 cc der Mischung, woraus

sich die gesammte fortgegangene Salpetrigsäuremenge zu 0,2470 g berechnet. Dieser Verlust macht 5,20 Proc. der vorhanden gewesenen salpetrigen Säure aus. Der Versuch wurde weiter fortgesetzt und noch während 9 Stunden Kohlensäure bei 40° durch die Lösung geführt. Die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte 83,18 cc $\frac{1}{10}$ N.-Permanaganatlösung entsprechend 0,1581 g N_2O_3 gleich 3,33 Proc. der ursprünglich vorhanden gewesenen salpetrigen Säure. Der Vorgang war noch nicht abgeschlossen und bei weiterem Durchleiten der Kohlensäure ging noch immer salpetrige Säure fort. Das Verhalten der Lösung beim Erwärmen im Gasstrom ist vielleicht folgendermaassen zu erklären. Die salpetrige Säure verdankt ihre Entstehung der Einwirkung des in der Schwefelsäure von 60° B. vorhandenen Wassers. Neben grossen Mengen von Nitrosylschwefelsäure finden sich daher in der Lösung auch Spuren freier salpetriger Säure. Der Kohlensäurestrom, indem er die freie salpetrige Säure entfernt, stört unaufhörlich das Gleichgewicht und ruft eine erneute Bildung von salpetriger Säure hervor. Der Nachweis, dass es sich dem so verhält und das Studium dieses Gleichgewichtszustandes in diesem Falle, wie bei den noch verdünnteren Säuren, ist durch die bekannten Methoden kaum zu bewerkstelligen. Vielleicht wird sich das Princip, auf das am Schlusse der Einleitung hingewiesen und das zunächst nur für Gemische von Unteralpetersäure und Schwefelsäure durchgeführt wurde, auch hier mit Erfolg anwenden lassen.

Über das Verhalten der Unteralpetersäure zur Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84.

Die zu diesen Versuchen benutzte Unteralpetersäure wurde nach der Methode von Gay-Lussac dargestellt durch Erhitzen von scharf getrocknetem Bleinitrat und Verdichten der Dämpfe in einer durch eine Kältemischung gekühlten U-Röhre. Die so erhaltene Flüssigkeit enthält, wenn man die Dämpfe zu verdichten beginnt erst nachdem sie sich eine gewisse Zeit lang entwickelt hatten, nur Spuren von Salpetersäure.

Um die Erscheinungen zu beobachten, die beim Zusetzen von Unteralpetersäure zur Schwefelsäure eintreten, geht man am besten von kleinen Mengen der letzteren, etwa 10 bis 20 cc aus. Die Schwefelsäure befindet sich zweckmässig in einem Maasskölbchen; nach jedem Zusatz von Unteralpetersäure schliesst man das Kölbchen und schüttelt den Inhalt tüchtig um, wodurch auch die Unteralpetersäure-Dämpfe

absorbirt werden. Da die Schwefelsäure sich dabei ziemlich erwärmt, thut man gut, das Kölbchen von Zeit zu Zeit zu kühlen. Setzt man nun zu 10 cc conc. Schwefelsäure aus einer Bürette Unteralpetersäure hinzu, so werden die ersten 2 cc absorbirt, wobei die Flüssigkeit farblos bleibt; erst auf Zusatz von 2,5 bis 3 cc Unteralpetersäure, wenn die Lösung etwas mehr als 20 Proc. N_2O_4 vom Gewichte der Schwefelsäure enthält, beginnt die letztere sich schwach gelblich zu färben; zugleich nimmt auch die über der Schwefelsäure im Kölbchen befindliche Atmosphäre eine schwache gelblich-rothe Färbung an. Auf weiteren Zusatz von Unteralpetersäure verstärkt sich die Färbung der Flüssigkeit und noch mehr die der Atmosphäre; die hinzugefügte Unteralpetersäure mischt sich immer schwieriger mit der Schwefelsäure, bildet zuerst gelblich-rothe Tropfen, die erst nach tüchtigem Umschütteln verschwinden. Endlich gelangt man zu einem Punkte, wo die Unteralpetersäure sich nicht mehr mit der Schwefelsäure mischt, und beim Stehenlassen sammelt sich die überschüssige Unteralpetersäure als rothe Schicht über der weniger gefärbten gelblich-rothen Schwefelsäure an.

Eine mit Unteralpetersäure bis zu diesem Punkte versetzte Schwefelsäure stellt eine übersättigte Lösung von Nitrosylschwefelsäure dar. Nach einiger Zeit beginnen sich aus ihr prachtvolle charakteristische Nitrosylschwefelsäure-Krystalle abzuscheiden, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Ein handgreiflicher Beweis der Bildung von Nitrosylschwefelsäure beim Vermischen von Unteralpetersäure mit Schwefelsäure ist unmöglich; doch ist die That-sache nicht neu. Schon ältere Autoren⁴⁾ bedienen sich ihrer zur Darstellung von Nitrosylschwefelsäure, wenn sie auch den dabei sich abspielenden Vorgang, ebenso wie die Natur des sich bildenden Körpers falsch auffassen. Tritt die Krystallisation von selbst nicht ein, so bewirkt man sie durch Einwerfen eines kleinen Theilchens von Nitrosylschwefelsäure.

Wird hierdurch einerseits die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Unteralpetersäure nachgewiesen, so muss anderseits die gelblich-rothe Farbe der Flüssigkeit und der über ihr lagernden Dämpfe von ihrem ersten Auftreten an der Anwesenheit unveränderter freier Unteralpetersäure zugeschrieben werden. Enthält die Lösung 25 bis 30 Proc. an Unteralpetersäure vom Gewichte der

Schwefelsäure, so ist sie schon deutlich gelb gefärbt, ebenso wie die über ihr lagernden Dämpfe. Eine solche Lösung müsste, wenn man annimmt, dass alle hinzugefügte Unteralpetersäure sich in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt hätte, wie eine leichte Rechnung zeigt, auf 1 g Schwefelsäure weniger als ein 0,5 g Nitrosylschwefelsäure enthalten. Eine so starke Lösung von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure ist aber noch so gut wie vollständig farblos; auch die gesättigte Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure zeigt nur eine schwache grünlich-gelbe Farbe, die von der hier auftretenden gelb-rothen ganz verschieden ist; noch beweisender ist der Umstand, dass auch bei der mit Nitrosylschwefelsäure gesättigten Schwefelsäure (die auf 1 g Schwefelsäure etwa 1,2 g Nitrosylschwefelsäure enthält) die über der Lösung stehende Luft vollständig farblos ist. Übrigens ist das Auftreten der Gelbfärbung beim Vermischen von Unteralpetersäure mit conc. Schwefelsäure nicht an ein bestimmtes Verhältniss zwischen den Componenten gebunden; je grösser die absoluten Mengen von Unteralpetersäure und Schwefelsäure, die zusammentreffen, um so kleiner ist dies Verhältniss, bei dem genügend freie Unteralpetersäure vorhanden ist, um vom Auge empfunden zu werden. Es muss also angenommen werden, dass die hinzugefügte Unteralpetersäure von Anfang an sich in zwei Theile theilt, in einen, der mit der Schwefelsäure in eine Verbindung eingeht, und einen, der als solcher sich in der Flüssigkeit auflöst. Zur Erklärung dieses Verhaltens der Unteralpetersäure zur conc. Schwefelsäure genügt folgende Annahme, die durch alle folgenden Versuche vollauf bestätigt wird: „In den Mischungen von Unteralpetersäure mit conc. Schwefelsäure stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen dem Bestreben der Schwefelsäure, die Unteralpetersäure zu binden unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, und der Tendenz der gebildeten Salpetersäure, ihrerseits auf die Nitrosylschwefelsäure rückwärts zu wirken unter Bildung von Unteralpetersäure und Schwefelsäure.“ Zugleich muss über die Rangordnung der beiden entgegengesetzten Reactionen im Falle der conc. Schwefelsäure folgende zweite Annahme gemacht werden: „Unter den zwei am Gleichgewichte theilnehmenden Reactionen ist die erste, nämlich die Bindung der Unteralpetersäure durch die Schwefelsäure, die weitaus überwiegende, so dass, wenn

⁴⁾ Weltzien, Über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Annalen der Chem. und Pharm. CXV, 213.

etwagleiche Mengen von Schwefelsäure und Salpetersäure um eine bestimmte Menge N_2O_4 concuriren, nur wenige Procente der Unteralpetersäure im freien Zustande vorhanden sind.“

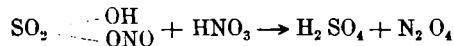
Der Vorgang beim Mischen von Unteralpetersäure mit Schwefelsäure wird also folgendermaßen zu erklären sein. Die ersten Antheile der hinzugefügten Unteralpetersäure werden so gut wie quantitativ in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt, da die Menge der Schwefelsäure gross, dagegen die der Salpetersäure von Null an erst zu einem geringen Betrag angewachsen ist. Mit jedem weiteren Tropfen Unteralpetersäure vermindert sich die Menge der vorhandenen Schwefelsäure und vermehrt sich die Menge der Salpetersäure, so dass dementsprechend von der hinzugefügten Unteralpetersäure ein immer grösserer Theil frei bleibt und ein immer kleinerer gebunden wird. Jedoch wird, nach Annahme II, die Menge der freien Unteralpetersäure, auch wenn die Menge der Schwefelsäure auf einen relativ kleinen Betrag heruntergegangen ist, nur einen Bruchtheil der als Nitrosylschwefelsäure gebundenen ausmachen. — Der äussere Verlauf der Erscheinungen beim Zusetzen von N_2O_4 zur Schwefelsäure wird also durch die gemachte Annahme gut dargestellt.

Ebenso erklärt die obige Annahme die von Lunge und Winkler gemachten, zum Theil von einander abweichenden Beobachtungen bei conc. Schwefelsäure. Die Lunge'schen Versuche wurden derart angestellt, dass zu einer grossen Menge Schwefelsäure nur wenig N_2O_4 hinzugesetzt wurde; auf 100 cc conc. Schwefelsäure kamen höchstens 5 cc oder etwa 7 g N_2O_4 . Nimmt man an, dass sämmtliche Unteralpetersäure sich in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt hat, so findet man das Gewicht der vorhandenen Schwefelsäure zu etwa 176 g, das der Salpetersäure zu etwa 5 g, also etwa 35 Mal so viel Schwefelsäure als Salpetersäure; man sieht, unter Hinzuziehung der Annahme II, dass die Menge der frei vorhandenen Unteralpetersäure unter diesen Umständen nur verschwindend klein sein kann.

Der Lunge'sche Satz: „Die Unteralpetersäure kann als solche in Berührung mit H_2SO_4 nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure und Salpetersäure“, hat also von diesem Standpunkte aus nur die Bedeutung eines Grenzgesetzes, welches um so mehr zutrifft, je kleiner das Verhältniss der Unteralpetersäure zur Schwefelsäure ist; praktisch sind, wenn dies Verhältniss

1 : 4 ist, nur erst Spuren von freier Unteralpetersäure vorhanden⁵⁾.

Bei den Versuchen von Winkler wurde dagegen der Schwefelsäure viel Unteralpetersäure hinzugegeben, so dass nicht mehr zu vernachlässigende Mengen freier Unteralpetersäure in der Flüssigkeit aufgelöst waren. Die beim Erwärmen einer solchen Mischung fortgehende Menge N_2O_4 erlaubt aber nicht, wie Winkler es thut, einen directen Schluss auf die vor dem Erwärmen vorhanden gewesene freie Unteralpetersäure zu ziehen. In der That ruft das Entweichen der Unteralpetersäure beim Erwärmen in Folge der dadurch verursachten Gleichgewichtsstörung eine Neubildung von N_2O_4 hervor. Die Reaction



geht daher in dem mit dem Pfeil angedeuteten Sinne vor sich unter Verbrauch von HNO_3 und Regenerirung von H_2SO_4 und N_2O_4 . Die fortgehenden Mengen N_2O_4 nehmen daher mit der Zeit aus zwei Gründen ab: erstens, weil die Gesamtmenge der in der Flüssigkeit frei oder gebunden vorhandenen Unteralpetersäure abnimmt; zweitens, weil die Mischung immer ärmer an HNO_3 und immer reicher an H_2SO_4 wird. Die entweichenden Mengen Unteralpetersäure sind daher eine sehr complicirte Function der Zeit; auf Null sinken sie, theoretisch genommen, nie herab, praktisch verlangsamt sich aber der Process immer mehr, bis man auf Verhältnisse kommt wie die, welche Lunge untersucht hat.

Bei diesen Überlegungen ist jedoch noch ein Factor übersehen worden, nämlich die starke Tension der Salpetersäure selbst aus ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure. In Folge ihrer Flüchtigkeit entweicht stets Salpetersäure aus der Mischung, ohne auf die Nitrosylschwefelsäure einwirken zu können, ein Moment, welches für die Festhaltung der Unteralpetersäure als Nitrosylschwefelsäure ausserordentlich günstig ist. Je nach der Art des Erhitzens, ob in einem offenen Gefäss oder in einem Gasstrom, oder endlich in einem Gefäss mit Rückflusskühler, wird die durch Verdampfung aus dem Reactions-

⁵⁾ Lunge kam es bei seinen Versuchen auf die Erforschung der in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation vorkommenden Fälle an. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation aber überwiegt die Menge der Schwefelsäure diejenige der Salpetersäure so weit, dass die Menge der freien Unteralpetersäure auf ein vollständig zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt ist; der Satz von Lunge behält also, was seine Anwendung auf die Praxis betrifft, nach wie vor seine volle Berechtigung.

felde verschwindende Salpetersäure, in Folge dessen auch die entweichende Menge Unteralpetersäure verschieden sein.

Schliesslich bewirkt schon das Erwärmen der Mischung an und für sich eine Verschiebung des Gleichgewichtes und, wie spätere Versuche zeigen, zu Gunsten der Salpetersäure, so dass die Menge der freien N_2O_4 bei höherer Temperatur eine andere ist als bei gewöhnlicher Temperatur.

Man sieht, wie unzulässig es ist, daraus, dass nach längerem Erwärmen eine bestimmte Menge Unteralpetersäure entwichen ist, die Folgerung zu ziehen, dass diese Menge schon von vornherein in der Mischung frei vorhanden war.

Da jedoch die Umstände, unter denen die Winkler'schen Versuche angestellt waren, nicht näher angegeben sind, war es nothwendig, nachzusehen, ob wirklich das Verhalten der Mischungen beim Erwärmen der oben gegebenen Beschreibung entspricht.

Sättigung der conc. Schwefelsäure mit Unteralpetersäure und Verhalten der Mischung beim Erwärmen auf 40° . Zu der in einem Maassfläschchen befindlichen conc. Schwefelsäure wird Unteralpetersäure so lange hinzugefügt, bis ein gewisser Theil der letzteren sich nicht mehr mit der Schwefelsäure mischt, und dann wieder tropfenweise Schwefelsäure hinzufügt, bis die überschüssig vorhandene Unteralpetersäure verschwindet. Aus dieser Mischung wird ein Theil herauspipettirt und in einem Maasskölbchen abgewogen. Um Verluste an verdampfender Unteralpetersäure zu vermeiden, findet sich am Boden des Maasskölbchens von vornherein etwas conc. Schwefelsäure, welche die in der Mischung vorhandene freie Unteralpetersäure absorbiert. Es wird nun mit reiner Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt und der Inhalt mittels Chamäleontitrirung oder im Nitrometer analysirt. 1. Versuch: Abgewogene Menge Mischung = 3,5270 g; zu 100 cc verdünnt; 75 cc $\frac{1}{10}$ N.-Permanganatlösung verbrauchten 19,77 cc der Lösung; daraus berechnet sich die in den 100 cc enthaltene Unteralpetersäure zu 1,7405 g; die Schwefelsäuremenge ergibt sich durch Differenz zu $3,5270 - 1,7405 = 1,7865$ g; oder auf 1 g Schwefelsäure kommen 0,9769 g N_2O_4 . 2. Versuch mit einer von neuem bereiteten Lösung; entnommene Probe 2,0024 g, auf 50 cc verdünnt; 2 cc lieferten im Nitrometer 19,40 cc (red.). Die gesammte in der Mischung enthaltene N_2O_4 berechnet sich daraus zu 0,9987 g, die Schwefelsäuremenge = 1,0037, oder auf 1 g Schwefelsäure

0,9950 g. Die Versuche wurden bei $19,5^\circ$ ausgeführt⁶⁾.

Das Verhalten dieser Mischungen beim Erwärmen ist in der That dem von Winkler beschriebenen ähnlich. Beim Erwärmen in offenem Gefäss auf 40° entweicht N_2O_4 , zuerst rascher, dann langsamer; nach mehrstündigem Erwärmen ist die Flüssigkeit noch immer hellgelb, und es entweicht immer Unteralpetersäure. Da jedoch bei dieser Versuchsanordnung die entweichenden Gase nicht analysirt wurden und das Verhalten der Mischung beim Erwärmen auch durch andere Annahmen als die der Neubildung von Unteralpetersäure erklärt werden kann, soll die nähere Beschreibung dieser Versuche übergegangen werden. Dagegen sind die nun zu beschreibenden Versuche wohl geeignet, die eben erwähnte Annahme so gut wie nothwendig zu machen.

1. Versuch. Die Versuchsanordnung ist ähnlich der schon einmal beschriebenen. Die Mischung befindet sich in einem Kaliapparat und wird in einem grossen, als Wasserbad dienenden Gefäss auf einer bestimmten constanten Temperatur gehalten. Aus einem graduirten Gasometer wird ein trockner Kohlensäurestrom durch den Apparat in geregeltem Strome (4 l pro Stunde) geleitet. Nachdem die Kohlensäure den Kaliapparat passirt hat, streicht sie durch zwei mit conc. Schwefelsäure gefüllte Zehnkugelröhren, deren Inhalt dann in einem 200 cc-Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt und mittels Chamäleontitrirung wie mit dem Nitrometer analysirt wird. Der $KMnO_4$ -Werth wird als N_2O_4 berechnet und aus der Differenz zwischen der Chamäleontitration und der Nitrometerbestimmung auf die Menge der fortgegangenen HNO_3 geschlossen. Dass diese Rechnungsweise berechtigt ist, wird durch die nachfolgenden Versuche zur Genüge bewiesen; hier möge nur an einem Buchstabenbeispiel die Rechnung erläutert werden.

Sei a die Anzahl cc $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlösung und b die Anzahl cc NO (auf 0° und 760 mm red.), die die vorgelegte Schwefelsäure verbraucht bez. geliefert hat; die Menge der N_2O_4 berechnet sich sofort zu

$$\frac{a \cdot 92}{20000} = 0,0046 a \text{ g (1).}$$

Die dieser Menge N_2O_4 entsprechende Anzahl cc NO ergibt sich zu

$$\frac{a \cdot 92 \cdot 60 \cdot 1000}{20000 \cdot 92 \cdot 1,343} = \frac{3}{1,343} a \text{ (2);}$$

⁶⁾ Nach Winkler „mischt sich flüssige N_2O_4 in jedem Verhältniss sowohl mit 66- als auch mit 60grädiger Schwefelsäure“, was durch diese Versuche widerlegt wird.

diese Formel erlaubt direct, aus der Anzahl cc N.-KMn O₄ $\frac{1}{10}$ die entsprechende Anzahl cc NO (red.) zu erschliessen. Die Differenz $(b - \frac{3}{1,343} a)$ cc NO röhrt von der HNO₃ her, und es ergibt sich die Menge der HNO₃ zu

$$\left(b - \frac{3}{1,343} a \right) \cdot \frac{1,343 \cdot 63}{30 \cdot 1000} \quad (3);$$

der log des auftretenden Factors ist 7,4502952 — 10. Ist die der Rechnung zu Grunde gelegte Annahme richtig, so muss die Summe der fortgezogenen N₂O₄ und HNO₃ dem wirklichen Gewichtsverlust des Gefäßes gleich sein.

In diesem ersten Versuche wurde von einer Mischung ausgegangen, die etwa 20 Proc. N₂O₄ vom Gewichte der Schwefelsäure enthielt. Die in den Kaliapparat gebrachten 47,1774 g Mischung enthielten, wie die Analyse zeigte, 7,8220 g N₂O₄ auf 39,3554 g Schwefelsäure, oder 19,87 Proc. N₂O₄. Die so dargestellte Mischung war bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie vollständig farblos, so dass die Anwesenheit von freier Unteralpetersäure in messbarer Menge ausgeschlossen ist; beim Durchleiten der Kohlensäure durch die Mischung bei 40° färbt sich die letztere ganz schwach an und es entweichen rothgefärbte Dämpfe; der Process ist erst nach mehr als 20stündigem Durchleiten des Gasstromes beendigt. Die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte 153,73 cc $\frac{1}{10}$ N.-KMn O₄-Lösung; im Nitrometer entwickelten 10 cc → 101,60 cc NO; insgesammt würden die 200 cc Schwefelsäure 2032,00 cc NO entwickelt haben. Aus diesen Daten berechnet sich die N₂O₄ zu 0,7072 g, die HNO₃ zu 4,7623 g; die Summe ist 5,4695 g; der Gewichtsverlust des Gefäßes betrug 5,4778 g; diese Übereinstimmung zeigt, dass aus der Mischung N₂O₄ entweicht, dass also freie Unteralpetersäure in der Flüssigkeit in jedem Augenblick vorhanden war. Der Satz II von Lunge, nach dem die Instabilität der mit Unteralpetersäure versetzten Schwefelsäure auf die Instabilität der überschüssigen, lose gebundenen Nitrosylschwefelsäure zurückzuführen sei, kann also nicht aufrecht erhalten werden. Die Analyse des Rückstandes ergab einen Verlust von 0,7099 g N₂O₄, anstatt der gesammelten 0,7072 g; diese Uebereinstimmung zeigt, dass die in der Vorlage gesammelte N₂O₄ der Lösung entstammt und nicht etwa einer Zersetzung der Salpetersäure beim Verdampfen zuzuschreiben sei. Der Rückstand im Kaliapparat erwies sich als eine Auflösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure nebst äusserst ge-

ringen Spuren noch zurückgebliebener Salpetersäure. Die Rechnung wird folgendermaassen geführt: Ist a die Anzahl cc $\frac{1}{10}$ N.-KMn O₄, die der Rückstand verbraucht, so ist unter der Annahme, dass die Flüssigkeit SO₂ $\xrightarrow{\text{OH}}$ ONO enthält, $\frac{a \cdot 3}{2 \times 1,343}$ (4) die entsprechende Anzahl cc NO. Das Gewicht der zurückgebliebenen Flüssigkeit war 41,6996 g. 4,2848 g wurden zur Analyse entnommen, zu 100 cc mit reiner conc. Schwefelsäure aufgefüllt und analysirt. Die in aliquoten Theilen ausgeführten Bestimmungen, auf die gesammten 100 cc umgerechnet, ergaben einen Permanganatverbrauch von 159,24 cc $\frac{1}{10}$ n. und 179,00 cc NO; nach (4) entspricht der Permanganatwerth 177,85 cc NO; die Differenz 1,15 cc NO entspricht 0,0032 g HNO₃. Für die gesammten zurückgebliebenen 41,6996 g berechnet sich der Gehalt an Nitrosylschwefelsäure zu 9,8404 g, an HNO₃ zu 0,0315 g. Es ist also so gut wie reine Nitrosylschwefelsäure zurückgeblieben. Den zurückgebliebenen 9,8404 g SO₅NH würden 4,8814 g HNO₃ entsprechen, während die Summe der gesammelten und der zurückgebliebenen HNO₃

$$4,7623 + 0,0315 = 4,7938 \text{ g}$$

beträgt.

Alle diese Thatsachen erklären sich vorzüglich durch die Annahme der Neubildung von Unteralpetersäure in Folge der unaufhörlichen Gleichgewichtsstörung durch den Gasstrom. Gegen die einfachere Annahme, dass die entwichenen 0,7072 g Unteralpetersäure von vornherein in der Flüssigkeit frei vorhanden waren, sprechen folgende zwei Umstände: 1. die äusserst geringe Färbung der Flüssigkeit auch bei 40° (die in reiner Salpetersäure schon durch weniger als 0,1 Proc. N₂O₄ bewirkt wird); 2. die Langsamkeit des Vorganges; es fällt schwer, anzunehmen, dass 0,7072 g N₂O₄ bei 40° in einem raschen Gasstrom mehr als 20 Stunden brauchen, um aus einer Flüssigkeit zu entweichen; während derselben Zeit gingen 4,7623 g HNO₃, die ja viel weniger flüchtig ist, fort.

2. Versuch. Dieser Versuch erbringt den Nachweis, dass das Entweichen der Unteralpetersäure aus der Mischung zugleich mit dem Entweichen der Salpetersäure aufhört, dass also so lange Unteralpetersäure entweicht, als noch Salpetersäure in der Mischung vorhanden ist. Sowie die Salpetersäure aus der Mischung verschwunden ist, wird die letztere vollständig stabil. Der Versuch wurde ähnlich dem Versuch 1 angeordnet,

nur wurde er von Zeit zu Zeit unterbrochen, und die vorgelegte Schwefelsäure analysirt. In den Kaliapparat wurden 32,4240 g einer stark gelb gefärbten Mischung gebracht, die 12,0381 g N₂O₄ enthielt, und bei 30° der Gasstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die Resultate sind die folgenden:

		N ₂ O ₄	HNO ₃
I.	in 2 Stdn.	1,4485 g	0,4769 g
II.	in weiteren 2 Stdn.	0,9930 -	0,5984 -
III.	- 2 -	0,6289 -	0,5093 -
IV.	- 2 -	0,4511 -	0,4899 -
V.	- 2 -	0,3826 -	0,5471 -
VI.	- 4 -	0,5179 -	0,8762 -
VII.	- 4 -	0,3428 -	0,6327 -
VIII.	- 4 -	0,1961 -	0,3819 -
IX.	- 4 -	0,0969 -	0,2018 -
X.	- 1 -	0,0355 -	0,0759 -
XI.	- 4 -	Spuren	Spuren
	34 Stdn.	5,0933 g	4,7901 g

Die Summe der Unteralpeter- und der Salpetersäure = 9,8834 stimmt genügend gut mit dem Gewichtsverlust des Gefäßes = 9,6111 g, wenn man die grosse Zahl der ausgeführten Analysen berücksichtigt. Der Rückstand ist, wie die Analyse zeigt, eine Auflösung von reiner Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure. Der aus der Permanganat titration berechnete Gehalt an Nitrosylschwefelsäure war 9,5267 g (die entsprechende Anzahl cc NO ist 1675,4, während ein Versuch im Nitrometer mit einem aliquoten Theil, umgerechnet auf die Gesammtmenge 1676,90 cc ergab), oder als Unteralpetersäure berechnet 6,9012 g N₂O₄ (aus der ursprünglich vorhanden gewesenen Unteralpetersäuremenge 12,0381 g und dem Verlust 5,0933 g würden sich 6,9448 g ergeben).

Die Thatsache, dass das Entweichen der Unteralpetersäure nur so lange andauert, als Salpetersäure in der Mischung vorhanden ist, zwingt zur Annahme eines ursächlichen Zusammenhangs zwischen beiden Erscheinungen, denn die Annahme, dass die Flüchtigkeiten der Unteralpetersäure und der Salpetersäure einander vollkommen entsprechen, ist ersichtlicherweise unmöglich, insbesondere da dieselbe Thatsache sich auch, wie wir sehen werden, bei der Schwefelsäure von 60° B. wiederholt.

Die Annahme einer bestimmten Sättigungsgrenze für Unteralpetersäure, unterhalb welcher sie als Nitrosylschwefelsäure gebunden werde und oberhalb welcher sie sich nur mechanisch mit der Schwefelsäure mischt, eine Annahme, die durch den vorhergehenden Versuch nicht ausgeschlossen war, kann jetzt durch den Vergleich beider Versuche als vollständig unzulässig erwiesen werden. Unter dieser Annahme müsste nämlich die Concentration des nach längerem Erwärmen zurückbleibenden Rückstandes in Bezug

auf Nitrosylschwefelsäure stets dieselbe sein; nun zeigen die beiden letzten Versuche, dass im Versuch 1 der Rückstand von 41,6996 g auf 31,8592 g Schwefelsäure 9,8404 g Nitrosylschwefelsäure enthielt, während im Versuch 2 fast dieselbe Menge Nitrosylschwefelsäure, nämlich 9,5267 g in 13,2862 g Schwefelsäure enthalten war (das Gewicht des Rückstandes war 22,8129 g). Die Concentration war also im zweiten Falle fast 2½ mal so gross als im ersten. Die Annahme einer Sättigungsgrenze muss also fallen gelassen werden, und es bleibt nur die Annahme des Gleichgewichtszustandes und der Neubildung von N₂O₄ beim Erwärmen übrig, die alle Erscheinungen erklärt, und durch die letzterwähnten Thatsachen so gut wie zur Gewissheit erhoben wird.

3. Versuch. Der jetzt zu beschreibende Versuch liefert den directen Beweis, dass eine Lösung von reiner Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure, die beim Erwärmen vollkommen stabil ist, auf Zusatz von con. Salpetersäure Unteralpetersäure entbindet, wobei ein Theil der zugesetzten Salpetersäure durch die Reaction verschwindet.

In den Kaliapparat wurden 33,1000 g einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure gebracht, die 7,6872 g SO₃NH auf 25,4128 g conc. Schwefelsäure enthielten; zu dieser Lösung wurden hinzugesetzt 10,0890 g conc. Salpetersäure, enthaltend 97,41 Proc. HNO₃ (= 9,8287 g), 1,60 Proc. N₂O₄ (= 0,1614 g) und 0,99 Proc. Wasser. Die Salpetersäure wurde nicht entfärbt, um sie nicht zu schwächen; die geringe Menge hineingebrachten Wassers konnte natürlich wegen der grossen Menge vorhandener Schwefelsäure keine Wirkung haben. Der Gasstrom wurde bei 40° durch die Flüssigkeit geleitet und die vorgelegte Schwefelsäure (2 Zehnkugelröhren) wurde von Zeit zu Zeit analysirt. Die Resultate sind:

	N ₂ O ₄	HNO ₃
I. in 2½ Stdn.	0,3226 g	2,5661 g
II. - 2½ -	0,2213 -	1,6416 -
III. - 2½ -	0,1382 -	0,9817 -
IV. innerhalb 5 Stdn.	0,2219 -	1,6703 -
V. - 5 -	0,1498 -	1,2917 -
VI. - 5 -	0,0665 -	0,7319 -
VII. - 5 -	0,0153 -	0,2758 -
VIII. - 3 -	Spuren	Spuren
	25½ Stdn.	1,1306 g 9,1491 g

Die Summe der N₂O₄ und der HNO₃ beträgt 10,2797 g und stimmt genügend gut mit dem wirklichen Gewichtsverlust des Gefäßes = 10,3805 g. Zieht man von den 1,1306 g N₂O₄ die 0,1614 g, die mit der Salpetersäure hineingebracht wurden, ab, so findet man 0,9692 g N₂O₄, die der Nitrosylschwefelsäure

entstammen müssen. Dass dies der Fall ist, zeigt die Analyse des Rückstandes, die ein Minus von 0,9716 g N₂O₄ aufwies. Schliesslich zeigt die Differenz der 9,8287 HNO₃, die ursprünglich der Mischung hinzugefügt wurden, und der 9,1491 g, die gesammelt wurden, dass 0,6796 g HNO₃ verloren gegangen sind; berechnet man aber diejenige Menge Salpetersäure, die in Reaction treten musste, um die fortgegangenen 0,9692 g N₂O₄ zu erzeugen, so findet man 0,6638 g, was dem obigen Verluste von 0,6796 g sehr nahe kommt.

Aus diesem Nachweis der Wirkung von HNO₃ auf in conc. Schwefelsäure gelöste SO₃ NH folgt aber unmittelbar, dass sich in Mischungen von N₂O₄ und conc. Schwefelsäure ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen herstellen muss.

(Schluss folgt.)

Die Zersetzung von Cement unter dem Einflusse von Bakterien.

Von

Prof. Dr. A. Stutzer und Dr. R. Hartlieb.

In d. Z. 1896, Heft 11 hatte der eine von uns Mittheilungen über Cementanalysen gemacht. Der betreffende Cement stammte aus Sammelbassins von Wasserleitungen und war dieser 8 bis 9 Jahre lang mit dem betreffenden Wasser in Berührung gewesen. Während dieser Zeit war der Cement allmählich arm an Kalk geworden, er hatte sich zum Theil in einen bräunlichen Schlamm verwandelt unter gleichzeitiger Anreicherung an Eisenoxyd, Thonerde u. dergl. Die Ursache der Veränderung glaubten wir darauf zurückführen zu müssen, dass die Kohlensäure des Leitungswassers allmählich einen Theil des Kalkes unter Entstehung von Calciumbicarbonat gelöst hat, und halten wir auch heute noch diese Erklärung für richtig. Jedoch scheinen außerdem Bakterien auf die Lösung des im Cement enthaltenen Kalkes eingewirkt zu haben.

Durch den Director des Wasserwerks zu B. wurde uns neues Material aus den damals untersuchten Sammelbassins zur Verfügung gestellt, und erhielten wir eine schlammartige, bräunliche Masse, die aus kalkarm gewordenem Cement bestand. Diese Masse ist mit sterilisiertem Wasser wiederholt gut abgespült und sind dann geringe Mengen von dem Schlamm in eine Flüssigkeit gebracht, die theils 1 g Ammonsulfat, theils 1 g Natriumnitrit in 1 l gelöst enthielt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes ist nach Verlauf von 6 Tagen auf das Vorhandensein

von Nitrit geprüft und wurde dessen Anwesenheit mit aller Sicherheit festgestellt, während die Flüssigkeit vorher frei davon gewesen war. Nach 14 Tagen war die Nitritreaction sehr stark, die Ammonreaction ganz schwach, das Ammoniak ist daher durch die Thätigkeit nitrificirender Bakterien in Nitrit umgewandelt, es hat sich salpetrige Säure gebildet und wird diese fähig sein, einen Theil des Kalkes zu lösen. Es ist möglich, dass die Nitrification im Vergleich zu der Lösung des Kalkes durch Kohlensäure nur in unbedeutender Weise auf die Zerstörung des Cementes einwirkt, indess dürfte erstere doch nicht ganz ausser Acht zu lassen sein, falls stickstoffhaltige Verbindungen, die oxydiert werden können, gleichzeitig im Wasser vorhanden sind.

Ein gutes Leitungswasser enthält höchstens ganz minimale Mengen von Stickstoffverbindungen, dagegen kann in cementirten Dünnergruben und dergl., soweit die atmosphärische Luft gleichzeitig Zutritt zu denselben hat, die Bakterienwirkung unter Umständen eine nicht unbeträchtliche sein, falls der verwendete Cement leicht zersetzblich und nicht mit Trass oder ähnlichen Materialien vermengt ist.

Bei einem Parallelversuche verwendeten wir eine Lösung, die an Stickstoffverbindungen 0,1 Proc. Asparagin enthielt. Hier trat die Reaction auf Nitrit erst nach Verlauf von 6 Wochen ein, jedenfalls musste aus dem Asparagin zunächst Ammoniak abgespalten werden, bevor die Nitrification beginnen konnte.

In der dritten Flüssigkeit, welche an Stickstoffsubstanz 1 g Natriumnitrit im Liter erhalten hatte, dauerte es ziemlich lange, bis das gegebene Nitrit unter dem Einflusse des Cementes vollständig in Nitrat verwandelt war. Bei der Lösung des Cementes hat jedenfalls die Bildung von Nitrit eine grössere Wichtigkeit als diejenige von Nitrat, denn die Entstehung eines sauren Stoffes, der salpetrigen Säure, ist es, welche neben der CO₂ des Wassers die lösende Eigenschaft auf den Kalk des Cementes ausübt.

Die mikroskopische Untersuchung der Culturen ergab in allen Fällen das reichliche Vorhandensein des durch seine charakteristischen Formen leicht erkennbaren Hyphomicrobiums, welches in den Lösungen von Nitrit, Nitrat und Asparagin nach Verlauf von 14 Tagen reichlich zu finden war. Die eigentlichen Erzeuger der beiden Oxydationsstufen des Stickstoffs waren schwer zu identificiren, auch haben wir auf diese nicht so sorgfältig geachtet, weil wir zur Zeit der Untersuchung irrfälschlich annahmen,