

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 18.

## Über das Verhalten der Unteralpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure.

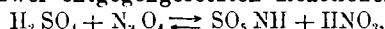
Von

G. Lunge und E. Weintraub.

[Schluss von S. 402.]

## Über das Verhalten der Unteralpetersäure zur Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,710 (60° Bé.).

Das Verhalten der Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,710 zur Unteralpetersäure ist im Grossen und Ganzen dem der conc. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) analog. Zugleich treten aber auch wesentliche Unterschiede auf, bedingt durch die schwächere Affinität der 60grädigen Schwefelsäure zur Unteralpetersäure. Auch in den Mischungen von Unteralpetersäure und 60° Schwefelsäure stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen den zwei entgegengesetzten Reactionen



nur ist die Bedeutung der von rechts nach links verlaufenden Reaction hier eine wesentlich grössere, als dies bei der conc. Schwefelsäure der Fall war. Der Wirkung des Wassers, die sich in der 60° Schwefelsäure findet, tragen wir, wie die Versuche zeigen, genügend Rechnung durch die Annahme, dass sie einzig und allein die Affinität der Schwefelsäure zur Unteralpetersäure abschwächt und so den Gleichgewichtscoefficienten in der oben aufgeschriebenen Reaction abändert. Bei der Besprechung des Verhaltens der Unteralpetersäure zur Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,650 wird darauf zurückzukommen sein.

Fügt man zu 60° Schwefelsäure, die sich in einem Maasskölbchen befindet, Unteralpetersäure hinzu, so ist der äusserliche Verlauf der Erscheinungen derselbe wie bei der conc. Schwefelsäure. Die ersten Tropfen Unteralpetersäure werden vollständig absorbiert, die gelbliche Färbung tritt aber früher auf als bei der conc. Schwefelsäure; eine Lösung, die 20 Proc. Unteralpetersäure vom Gewicht der Schwefelsäure enthält, die bei der conc. Schwefelsäure noch so gut wie farblos ist, ist hier ziemlich stark gelb gefärbt, ebenso wie die darüber stehende Atmosphäre. Die Färbung steigt bei weiterem Hinzufügen der Unteralpetersäure rasch an, bis auch hier der Punkt eintritt, wo die

Unteralpetersäure nicht mehr mit der Schwefelsäure eine homogene Mischung bildet. Wie die Analyse zeigt, tritt dieser Punkt ein, wenn zu einem g 60° Schwefelsäure 0,5601 g Unteralpetersäure hinzugefügt sind, also viel früher als bei der conc. Schwefelsäure (1 g conc. Schwefelsäure → 0,98 g N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Die bis zu diesem Punkte mit Unteralpetersäure versetzte 60° Schwefelsäure stellt ebenfalls eine übersättigte Lösung von Nitrosylschwefelsäure dar, und beim Stehenlassen scheiden sich ein oder zwei grosse Nitrosylschwefelsäurekrystalle aus. Gleichviel ob die Mutterlösung, die an Nitrosylschwefelsäure übersättigt ist, aus Schwefelsäure oder aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure (in der Wirklichkeit ist das letztere der Fall) besteht, beide lösen beträchtliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure auf, und diese Beobachtung allein genügt, um die Auffassung zu widerlegen, dass beim Vermischen von Unteralpetersäure mit 60° Schwefelsäure keine Bildung von Nitrosylschwefelsäure eintritt.

Die Erklärung der Erscheinungen, die beim Zugeben von Unteralpetersäure zu 60° Schwefelsäure auftreten, ist natürlich dieselbe wie die bei der conc. Schwefelsäure gegebene; der Vergleich mit dem Verhalten der gesättigten Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 60° Schwefelsäure ist auch hier von Nutzen. Besonders ist hier nur folgender Umstand zu erwähnen, der allerdings auch schon bei der conc. Schwefelsäure einen gewissen Einfluss ausübte. Beim Hinzugeben der Unteralpetersäure zur 60° Schwefelsäure verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Salpetersäure, nicht nur weil die Mischung stets ärmer an Schwefelsäure und stets reicher an Salpetersäure wird, sondern auch weil die noch vorhandene Schwefelsäure stets verdünnter wird, da ja die Wassermenge sich nicht ändert. Aber schon der Vergleich der 60° Schwefelsäure mit der 66 grädigen zeigt, wie ausserordentlich stark das Wasser die Affinität der Schwefelsäure zur Unteralpetersäure herabdrückt.

Das Verhalten der mit Unteralpetersäure gesättigten Mischung beim Erwärmen ist ähnlich dem bei der conc. Schwefelsäure beschriebenen; bei 30° tritt eine Gasentwicklung ein, die bald aufhört; es entweicht

zuerst rasch, dann langsamer Unteralpetersäure; der Vorgang dauert bei  $40^{\circ}$  sehr lange, und der Rückstand ist nie frei von Nitrosylschwefelsäure. Aus denselben Gründen wie bei der conc. Schwefelsäure sollen diese Versuche nicht näher beschrieben werden. Die folgenden Versuche sind nach demselben Schema angeordnet, wie die letzten drei bei der conc. Schwefelsäure.

1. Versuch. Bei  $25^{\circ}$  wird durch eine Mischung von 60 gräd. Schwefelsäure mit  $N_2O_4$ , die 21,93 Proc. vom Gewichte der Schwefelsäure ausmachte, ein geregelter Strom Kohlensäure geleitet und von Zeit zu Zeit die vorgelegte Schwefelsäure untersucht; das in den Kaliapparat gebrachte Gewicht der Mischung betrug 39,9933 g, enthaltend 7,1945 g  $N_2O_4$  auf 32,7988 g  $60^{\circ}$  Schwefelsäure. Die folgende Zusammenstellung gibt die in jedem Zeitintervalle fortgegangenen Mengen  $N_2O_4$  und  $HNO_3$  wieder.

		$N_2O_4$	$HNO_3$
I.	innerhalb 2 Stdn.	1,8602 g	0,2443 g
II.	- 2 -	1,0424	0,2187
III.	- 2 -	0,5594	0,1188
IV.	- 2 -	0,4542	0,1517
V.	- 2 -	0,4054	0,1695
VI.	- 4 -	0,4323	0,1185
VII.	- 4 -	0,2803	0,1339
VIII.	- 4 -	0,1622	0,0746
IX.	- 4 -	0,1147	0,0696
X.	- 4 -	0,0588	0,0209
XI.	- 4 -	0,0487	0,0089
XII.	- 4 -	Spuren	Spuren
	38 Stdn.	5,4136 g	1,3294 g

Die Summe der fortgegangenen  $N_2O_4$  und  $HNO_3$ , 6,7430 g stimmt genügend gut mit dem Gewichtsverlust des Kaliapparates 6,6603 g, wodurch die Berechtigung der Rechnungsweise bewiesen wird. Die zurückgebliebenen 33,3330 g erwiesen sich als eine Auflösung reiner Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure; sie enthielten noch 2,5196 g Nitrosylschwefelsäure entsprechend 1,8253 g  $N_2O_4$ . Die Differenz zwischen den ursprünglich hineingebrachten 7,1945 g  $N_2O_4$  und den zurückgebliebenen 1,8253 g ist 5,3692 g anstatt der gesammelten 5,4136 g; die der zurückgebliebenen Nitrosylschwefelsäuremenge 2,5196 g entsprechende  $HNO_3$ -Menge ist 1,2499 g anstatt der in der Vorlage gefundenen 1,3294 g. Jede dieser Übereinstimmungen zeigt für sich, dass die Rechnung auf einer richtigen Basis ruht.

2. Versuch. In den Kaliapparat wurde eine an  $N_2O_4$  ärmere Mischung gebracht; Es wurden 31,6934 g der Mischung, die 2,9234 g  $N_2O_4$  auf 28,7700 g  $60^{\circ}$  Schwefelsäure oder 10,16 Proc.  $N_2O_4$  vom Gewichte der Schwefelsäure enthielten, in den Apparat hineingewogen. Der Versuch wurde auch hier in einzelne Stadien zerlegt; die  $HNO_3$ -

Bestimmung wurde aber nur gegen den Anfang und das Ende des Versuches ausgeführt; wegen der geringen Menge der entweichenden Salpetersäure und der Notwendigkeit, sie aus der Differenz zweier Analysen zu bestimmen, können die zuletzt für die  $HNO_3$  angegebenen Zahlen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit haben, vielmehr sollen sie nur zeigen, dass bis gegen das Ende des Versuches immer kleine Mengen von  $HNO_3$  entweichen. Dementsprechend gestaltet sich der Nachweis, dass die der Rechnung zu Grunde gelegte Annahme über die Natur der aus der Mischung entweichenden Gase berechtigt ist, etwas anders als früher. Aus der Analyse des Rückstandes ergibt sich die zurückgebliebene Menge Nitrosylschwefelsäure; aus der Differenz zwischen dem Gewichtsverlust des Gefäßes und der gesammelten  $N_2O_4$ -Menge die fortgegangene  $HNO_3$ -Menge. Die zurückgebliebene Nitrosylschwefelsäure und die auf die angegebene Art berechnete entwichene  $HNO_3$ -Menge müssen einander entsprechen. Die erhaltenen Zahlen sind:

		$N_2O_4$	$HNO_3$
I.	innerhalb 1 Stde.	0,4264 g	0,1104 g
II.	- 1 -	0,3100	0,0847
III.	- 1 -	0,2194	nicht best.
IV.	- 2 Stdn.	0,3452	-
V.	- 2 -	0,2344	-
VI.	- 2 -	0,1397	-
VII.	- 4 -	0,1851	0,039 g
VIII.	- 4 -	0,0977	0,031
IX.	- 4 -	0,0461	0,019
	21 Stdn.	2,0040 g	-

Der Gewichtsverlust des Gefäßes war 2,5565 g, woraus sich die fortgegangene  $HNO_3$  zu 2,5565 g — 2,0040 g = 0,5525 g ergibt; im Rückstand sind zurückgeblieben 1,1145 g Nitrosylschwefelsäure (entsprechend 0,8074 g  $N_2O_4$ ) entsprechend 0,5804 g  $HNO_3$  und noch eine Spur 0,0139 g freier  $HNO_3$ ; die Differenz beträgt 0,5804 — 0,0139 = 0,5665 g  $HNO_3$  anstatt der oben berechneten 0,5525 g.

Aus diesen beiden Versuchen sind folgende Schlussfolgerungen zu ziehen:

1. Aus einer Mischung von  $N_2O_4$  und  $60^{\circ}$  Schwefelsäure entweichen beim Erwärmen ausschliesslich  $N_2O_4$ - und  $HNO_3$ -Dämpfe; es ist daher unmöglich, die Instabilität dieser Mischungen auf eine Instabilität der Nitrosylschwefelsäure als solcher in  $60^{\circ}$  Schwefelsäure zurückzuführen; sehr deutlich zeigt dies auch der Vergleich des Verhaltens der Mischungen von  $N_2O_4$  und  $60^{\circ}$  Schwefelsäure mit dem der gesättigten Lösung von Nitrosylschwefelsäure in  $60^{\circ}$  Schwefelsäure. Es muss also freie Unteralpetersäure auch in den mit wenig Unteralpetersäure versetzten Mischungen angenommen werden.

2. Die Annahme einer bestimmten Sättigungsgrenze für Unteralpetersäure, unterhalb welcher sie sich quantitativ in  $\text{SO}_3 \text{NH}$  umwandeln und oberhalb welcher sie sich im freien Zustande mit der 60° Schwefelsäure mischen würde, ist ausgeschlossen; in der That, da die beiden untersuchten Lösungen gefärbt waren, wäre in beiden die Sättigungsgrenze überschritten; beim Erwärmen würde die freie Unteralpetersäure entweichen, und der erreichte Endzustand müsste in beiden Fällen derselbe sein; der Versuch zeigt aber, dass im ersten Falle der Rückstand 2,5196 g Nitrosylschwefelsäure in 33,3330 g Mischung, im zweiten nur 1,1145 g Nitrosylschwefelsäure in fast demselben Gewicht der Mischung 29,1369 g enthält. Die hinzugefügte Unteralpetersäure muss sich daher stets in zwei Theile theilen: einen, der als Nitrosylschwefelsäure gebunden wird, und einen anderen, der frei bleibt.

3. Die Ursache der letzteren Erscheinung ist in der Bildung der Salpetersäure zu sehen, a) wegen des erbrachten Nachweises, dass in conc. Schwefelsäure gelöste Nitrosylschwefelsäure von Salpetersäure zersetzt wird, b) weil aus der Mischung von Unteralpetersäure und 60° Schwefelsäure die erstere nur so lange entweicht, als noch Salpetersäure vorhanden ist, wie durch die Versuche 1 und 2 mit der 60° Schwefelsäure erwiesen wird.

4. Die viel geringere Stabilität der Mischungen von Unteralpetersäure mit 60° Schwefelsäure im Vergleich mit den mit conc. Schwefelsäure ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: a) auf die geringere Affinität der 60° Schwefelsäure zur Unteralpetersäure, welche zur Folge hat, dass schon im Gleichgewichtszustande viel mehr freie Unteralpetersäure vorhanden ist, als dies bei der conc. Schwefelsäure der Fall ist; b) nicht minder aber auf die viel geringere Flüchtigkeit der Salpetersäure aus 60° Schwefelsäure, wodurch der Salpetersäure Zeit gegeben wird, auf die Nitrosylschwefelsäure einzuwirken.

5. Beim Erwärmen in offenem Gefäß, oder in einem Gasstrome ist es nie gelungen, auf einen nitrosylschwefelsäurefreien Rückstand zu kommen, entgegen der Behauptung Winkler's, der beim Erwärmen einer mit Unteralpetersäure versetzten 60° Schwefelsäure einen Rückstand erhalten haben soll, der Chamäleon nicht mehr entfärbte. Die aufgeföhrten Versuche genügen allerdings nicht, um die Unmöglichkeit, sämtliche hinzugefügte Unteralpetersäure aus der Mischung zu verjagen, zu beweisen, da das Erwärmen auf sehr viele Arten geschehen kann. Doch ergibt sich aus dem hier ge-

wonnenen Standpunkt von selbst die nothwendige Bedingung dafür: die Erwärmung müsste so geleitet sein, dass zugleich mit der Unteralpetersäure keine Salpetersäure fortgehen kann; dann wird, da das Gleichgewicht stets gestört wird, nur dann der Vorgang ein Ende nehmen, wenn alle Salpetersäure durch die Reaction verbraucht ist, d. h. wenn auch zugleich alle Nitrosylschwefelsäure aus der Mischung verschwunden ist.

Dies würde jedoch, wenn überhaupt praktisch durchführbar, ausserordentlich lange Zeit dauern, und es wird sich wahrscheinlich eine Grenze herausstellen, bei der nur Spuren von Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure vorhanden sind, und die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure wegen ihrer geringen Menge und der überwiegenden Masse der Schwefelsäure zu langsam verläuft, um beobachtet werden zu können.

#### Verhalten der Unteralpetersäure zu Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,650.

Das Verhalten der Unteralpetersäure zu Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65 ergibt sich aus dem oben beschriebenen gegen concentrirtere Säuren nach einem Analogieschluss von selbst. Die Unterschiede im Vergleich mit der Schwefelsäure von 60° B. haben dieselbe Richtung wie die zwischen der letzteren und der conc. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84. Die Affinität der Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65 zur Unteralpetersäure ist schon ziemlich gering, und die umgekehrte Reaction, die Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure, tritt auf den ersten Plan. Der directe Nachweis aber, dass es sich dem so wirklich verhält, ist schwieriger, als dies bei den concentrirteren Säuren der Fall war. Allerdings braucht der Nachweis, dass Salpetersäure auf in Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew. gelöste Nitrosylschwefelsäure zersetzend einwirkt, nicht erst geführt zu werden. Nachdem diese Einwirkung in Lösungen von conc. Schwefelsäure nachgewiesen worden war, ergibt sie sich hier a fortiori. Die Existenz freier Unteralpetersäure in den Mischungen ist auch leicht zu beweisen, da beim Erwärmen fast ausschliesslich Unteralpetersäure entweicht. Schwieriger ist es, den strengen Beweis zu erbringen, dass überhaupt Nitrosylschwefelsäure gebildet wird. Bei den concentrirteren Säuren wurde der Beweis auf zwei Wegen erbracht: erstens dadurch, dass aus einer mit Unteralpetersäure gesättigten Lösung sich Nitrosylschwefelsäurekristalle ausscheiden; zweitens dadurch, dass nach längerem Erwärmen im

Gasstrom die Analyse des Rückstandes auf reine Nitrosylschwefelsäure stimmt. Der erste Beweis gelingt hier nicht: die mit Unteralpetersäure gesättigte Lösung ist an Nitrosylschwefelsäure nicht übersättigt; der zweite gelingt auch nicht in wünschenswerther Weise wegen der geringen Flüchtigkeit der Salpetersäure aus einer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65; nach längerem Erwärmen enthält der Rückstand immer noch nahezu äquivalente Mengen von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Die Trennung der Salpetersäure von der Nitrosylschwefelsäure durch Erwärmen gelingt hier in ungenügender Weise; eine Auflösung von äquivalenten Theilen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_5\text{NH}$  in Schwefelsäure ist aber analytisch nicht von  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu unterscheiden. Es ist daher hier zweckentsprechend, den umgekehrten Weg einzuschlagen und die unter einfacheren Umständen gewonnenen Erfahrungen zur Deutung der hier vorliegenden verwickelteren auszunutzen. Die angestellten Versuche sind jedenfalls geeignet, die entgegengesetzte Annahme, dass überhaupt gar keine Unteralpetersäure gebunden wird, sehr unwahrscheinlich zu machen. Ein einziger unter ihnen möge näher beschrieben werden.

In den Kaliapparat wurden 35,0970 g einer Mischung von Unteralpetersäure und Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew., in der 5,7782 g  $\text{N}_2\text{O}_4$  vorhanden waren, gebracht (beim Hinzugeben der Unteralpetersäure färbt sich die Schwefelsäure ebenso wie die Atmosphäre schon auf Zusatz einiger Tropfen der ersteren) und bei  $16^\circ$  ein trockner Kohlensäurestrom geleitet. Von Zeit zu Zeit wurde die vorgelegte Schwefelsäure analysirt; der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch wurde als  $\text{N}_2\text{O}_4$  berechnet; der Vergleich der  $\text{KMnO}_4$ -Titration mit der Nitrometerbestimmung zeigte, dass unter dieser Annahme auch Spuren von Salpetersäure fortgehen mussten. Der Unterschied zwischen der aus dem  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch berechneten Anzahl cc NO und der wirklich beobachteten betrug gewöhnlich um 4 cc NO herum; da alle Analysenfehler sich in dieser kleinen Differenz anhäufen, kann die Bestimmung der  $\text{HNO}_3$  nicht als genau betrachtet werden. Die angenäherte Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten fortgegangenen  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Menge mit dem Gewichtsverlust des Apparates, und der Umstand, dass der Rückstand sich als  $\text{N}_2\text{O}_4$  (=Gemisch äquivalenter Theile  $\text{HNO}_3$  und  $\text{SO}_5\text{NH}$ ) mit einem geringen Minus an Salpetersäure erwies, beweist vollständig die Berechtigung der Rechnungsweise. Es sind fortgegangen:

I.	innerhalb	1	Std.	1,2091	g $\text{N}_2\text{O}_4$
II.	-	1	-	0,6897	-
III.	-	1	-	0,4863	-
IV.	-	1½	Std.	0,5222	-
V.	-	1½	-	0,4468	-
VI.	-	1½	-	0,3488	-
VII.	-	2½	-	0,3628	-
VIII.	-	2½	-	0,2560	-
IX.	-	2½	-	0,2126	-
X.	-	2½	-	0,1527	-
XI.	-	4	-	0,1835	-
XII.	-	4	-	0,1299	-

2½ Std. 5,0004 g

Der Versuch wurde hier unterbrochen, der Gewichtsverlust des Gefäßes war 5,1986 g. Der Unterschied 5,1986 - 5,0004 = 0,1982 g wird als fortgegangene  $\text{HNO}_3$  betrachtet; der Rückstand enthielt 0,9808 g Nitrosylschwefelsäure und 0,3802 g  $\text{HNO}_3$  anstatt der 0,4865 g, die den 0,9808 g Nitrosylschwefelsäure entsprechen würden. Die Differenz ist 0,4865 - 0,3802 = 0,1063 g anstatt der auf dem anderen Wege gefundenen 0,1982 g.

Ein Entweichen von salpetriger Säure, das man der spezifischen Wirkung des in der Schwefelsäure enthaltenen Wassers auf die Nitrosylschwefelsäure zuschreiben könnte, ist hier, ebenso wie es bei der  $60^\circ \text{H}_2\text{SO}_4$  der Fall war, nicht mit Sicherheit zu constatiren. Die obige Differenz von 0,1982 g, die als  $\text{HNO}_3$  in Rechnung gebracht wurde, kann nicht auf Entweichen von  $\text{N}_2\text{O}_4$  zurückgeführt werden, denn dieser letztere Umstand würde eine Abweichung im gerade entgegengesetzten Sinne hervorrufen. Übrigens lässt sich aus unsern Voraussetzungen ableiten, dass keine salpetrige Säure entweichen kann. Aus der mehrfach hingeschriebenen Reaction (1)  $\text{SO}_5\text{NH} + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$  bildet, wie später gezeigt wird, eine nothwendige Folgerung die Reaction (3)  $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_4$ ; wenn daher in der Flüssigkeit sich in einem gewissen, wenn auch untergeordnetem Maasse die Reaction  $\text{SO}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$  (2) abspielt, so wird sie sofort durch die Reaction (3) ergänzt; die Aufeinanderfolge der Reactionen (2) und (3) ist aber der Hauptreaction (1) vollkommen gleichwertig, da das Wasser regenerirt wird.

Bei weiterem Durchleiten von Kohlensäure durch einen Theil des Rückstandes ging noch immer  $\text{N}_2\text{O}_4$  fort, aber mit äusserst geringer Geschwindigkeit. Will man den kleinen Unterschied zwischen der Nitrosylschwefelsäure und  $\text{HNO}_3$  im Rückstande nicht als Beweis gelten lassen, dass man es nicht mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu thun hat, so spricht doch dafür das äusserst langsame Entweichen der Unteralpetersäure und die sehr schwache Farbe der Flüssigkeit.

Die hier constatirten Schwierigkeiten vermehren sich, wenn man zu noch verdünnteren Schwefelsäuren übergeht. Dazu kommt noch, dass über einen gewissen Wassergehalt hinaus das Gleichgewicht zwischen  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  sich durch das zwischen  $H_2O$ ,  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  complicirt; dies ist der Fall, wenn so viel Wasser vorhanden ist, dass weder die vorhandene Schwefelsäure sie vollständig zu binden vermag, noch die Salpetersäure genügend concentrirt ist, um die salpetrige Säure zu Unteralpetersäure zu oxydiren. Das Studium dieser complicirten Gleichgewichtserscheinungen liegt außerhalb den Grenzen dieser Arbeit.

#### Über den Zustand der Unteralpetersäure in Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure.

Über diese Frage wurde anfänglich eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, von denen der grösste Theil jetzt übergangen werden kann. Ihr Resultat leitet sich von selbst aus dem bisher Dargelegten ab. Je nach den relativen Mengen von Salpetersäure und Schwefelsäure wird ein grösserer oder kleinerer Theil der zugefügten Unteralpetersäure in Form von Nitrosylschwefelsäure gebunden sein. Nur einige typische Versuche seien beschrieben, die erstens den aufgestellten Satz über den in Mischungen von Unteralpetersäure und Schwefelsäure sich herstellenden Gleichgewichtszustand bekräftigen, andererseits den Nachweis führen, dass, wenn das Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure 1:1 oder gar 2:1 ist, der weitaus grösste Theil der Unteralpetersäure gebunden ist.

A. Versuche mit Gemischen von Schwefelsäure vom sp. Gew. 1,84 und Salpetersäure vom sp. Gew. 1,52 im Gewichtsverhältniss 1:1. Geht man aus von rauchender Salpetersäure, die durch die enthaltene Unteralpetersäure gelbgefärbt ist, und versetzt sie mit conc. Schwefelsäure, so entfärbt sie sich nach und nach; und wenn die Salpetersäure nur 2 bis 3 Proc.  $N_2O_4$  enthält, wird auf Zusatz von 1 Gewichtstheil Schwefelsäure auf 1 Gewichtstheil Salpetersäure die Mischung fast vollständig farblos, ein Zeichen, dass so gut wie alle Unteralpetersäure chemisch gebunden ist. Fügt man zur farblosen Mischung wieder Unteralpetersäure in grösserer Menge hinzu, so färbt sie sich natürlich von neuem gelbrot.

Ausser diesen äusseren Merkmalen kann auch das Erwärmern der Mischung gewissen Aufschluss ertheilen. Es wurde allerdings mehrfach betont, dass beim Erwärmern eine

Neubildung von  $N_2O_4$  stattfindet und dass deshalb die beim Erwärmern entweichende Menge Unteralpetersäure kein directes Maass für die in der Mischung frei vorhandene ist. Folgende zwei Schlüsse sind jedoch berechtigt: 1. wenn unter denselben Umständen von zwei Mischungen die eine in derselben Zeit mehr als die andere verliert, so war auch in jedem Augenblick in der einen Mischung mehr freie Unteralpetersäure vorhanden als in der anderen; 2. wenn beim Erwärmern nur Spuren von  $N_2O_4$  fortgehen, so müssen um so mehr im Gleichgewichtszustand nur Spuren von  $N_2O_4$  vorhanden gewesen sein. Um insbesondere den letzten Schluss anwenden zu können, empfiehlt es sich, von Mischungen auszugehen, die nur wenig Gesamt-Unteralpetersäure enthalten; Gemische von rauchender Salpetersäure (mit etwa 2 Proc.  $N_2O_4$ -Gehalt) mit conc. Schwefelsäure ohne weiteren Zusatz von Unteralpetersäure sind die zweckmässigsten.

Erwärmung der Mischung  $H_2SO_4:HNO_3 = 1:1$ ; die Mischung enthielt in 100 cc 1,8850 g  $N_2O_4$ , entsprechend 301,10 cc  $\frac{1}{10}$  N.-K  $MnO_4$ -Lösung.

a) 100 cc der Mischung in einer offenen Schale bei  $40^\circ$  1 Stunde lang; das zurückgebliebene Volumen 91,20 cc wird auf 100 cc mit Schwefelsäure ergänzt; K  $MnO_4$ -Verbrauch 283,18 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Lösung; Verlust = 17,92 cc  $\frac{1}{10}$  N.-K  $MnO_4$ -Lösung; es sind also fortgegangen 5,95 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure; unter denselben Umständen entfärbt sich rauchende Salpetersäure für sich erwärmt vollständig und wirkt nicht mehr auf Chamäleon.

b) 100 cc werden 1 Stunde lang auf 85 bis  $90^\circ$  erwärmt; bei ungefähr  $60^\circ$  färbt sich die Flüssigkeit deutlich gelb; das zurückgebliebene Volumen = 58,10 cc verbrauchte 104,91 cc  $\frac{1}{10}$  N.-K  $MnO_4$ -Lösung; der Verlust = 196,19  $\frac{1}{10}$  N.-K  $MnO_4$  Lösung; 65,14 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure sind fortgegangen.

c) 50 cc werden in einem Kölbchen mit langem und schmalem Hals 1 Stunde lang auf  $90^\circ$  erwärmt; das zurückgebliebene Volumen ist noch 46,80 cc und verbraucht 125,78 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung; der Verlust ist 24,77 cc  $\frac{1}{10}$  N.-K  $MnO_4$ -Lösung oder 16,45 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure.

d) 50 cc in demselben Kölbchen 1 Stunde lang auf  $90^\circ$  erwärmt; nur wird durch die Atmosphäre des Kölbchens ein trockner Kohlensäurestrom geleitet, der die Dämpfe stets von der Oberfläche entfernt; zurückgebliebenes Volumen nur 29,6 cc, die 41,55 cc K  $MnO_4$ -Lösung verbrauchten. Verlust

109,00 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganat oder 72,40 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure.

e) Durch 60 cc einer anderen Mischung, die 181,74 cc  $\frac{1}{10}$  N.-K Mn O<sub>4</sub>-Lösung entsprachen, und die in einer Zehnkugelröhre sich befanden, wurde bei 40° während 3 Stunden ein trockner Kohlensäurestrom geleitet; die mitgerissenen nitrosen Gase werden in einer vorgelegten mit conc. Schwefelsäure beschickten Zehnkugelröhre absorbirt; die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte 15,90 cc  $\frac{1}{10}$  N.-K Mn O<sub>4</sub>-Lösung; der Verlust an N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist 8,75 Proc. der anwesenden. Unter denselben Umständen war der Verlust bei der rauchenden Salpetersäure 67,01 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure.

Aus diesen Versuchen, von denen jeder nur den Typus einer ganzen Reihe der angestellten Versuche versinnlicht, sind folgende Schlüsse zu ziehen: 1. da beim Erwärmen auf 40° während einer Stunde nur 5,95 Proc. der vorhandenen Unteralpetersäure fortgegangen sind, so waren nur Spuren von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Freiheit; 2. beim Erwärmen auf höhere Temperatur (90°) wird das Entweichen der Unteralpetersäure intensiver, nicht nur weil die Flüchtigkeit der Unteralpetersäure zunimmt, sondern auch weil die Wirkung der H NO<sub>3</sub> auf Nitrosylschwefelsäure mit der Temperatur steigt (dass die farblose Flüssigkeit sich beim Erwärmen stark färbt, macht dies jedenfalls wahrscheinlich).

Erwärmend der Mischungen Schwefelsäuremenge:Salpetersäuremenge = 2:1; 50 cc der Mischung verbrauchten 120,92 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganat-Lösung, entsprechend 0,5562 g Unteralpetersäure; die Mischung ist vollständig farblos.

a) 45 cc der Mischung (entsprechend 108,83 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleonlösung) 1½ Stunden lang auf 40° in offener Schale erwärmt; zurückgebliebenes Volumen 39,3 cc, verbrauchten 107,12 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung. Verlust = 1,71 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleonlösung, oder 1,57 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure.

b) 45 cc der Mischung 1½ Stunden auf 70°, geblieben 35 cc, die 84,53 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung verbrauchten; Verlust = 24,30 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleon, oder 22,33 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure.

c) 50 cc auf 90° bis 100° eine halbe Stunde lang; geblieben 36,2 cc, die 73,73 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung verbrauchten; Verlust = 47,19 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleon oder 39,03 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure.

d) ähnlich dem Versuche (e) angeordnet; 60 cc der Mischung, entsprechend 128,60 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleonlösung, 3 Stunden bei 40° ein Kohlensäurestrom durchgeleitet; die vor-

gelegte Schwefelsäure verbrauchte 6,90 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung; der Verlust ist 5,39 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure.

Aus diesen Versuchen lassen sich dieselben Schlussfolgerungen ziehen wie früher aus den Versuchen mit dem Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen; der Vergleich zeigt, dass, wenn das Verhältniss der Mengen der Schwefelsäure und der Salpetersäure 2:1 ist, noch viel weniger Unteralpetersäure frei ist, als wenn dieses Verhältniss 1:1 ist.

Noch ein Versuch sei angeführt, der auf folgender Überlegung beruht: Wenn in den Mischungen von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H NO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tatsächlich ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen besteht, so muss es gleichgültig sein, ob man den Salpeterschwefelsäuremischungen Unteralpetersäure oder Nitrosylschwefelsäure hinzugibt (natürlich nur, so lange die hinzugefügte Menge Unteralpetersäure bez. Nitrosylschwefelsäure klein im Verhältniss zur angewendeten Menge der Mischung ist). Der Versuch bestätigt dies. — In einem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure wurde so viel Nitrosylschwefelsäure aufgelöst, dass der Permanganat-Werth der Mischung ungefähr dem des Versuches (e) gleich war; 60 cc der Mischung entsprachen 178,55 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleonlösung; nach 3-stündigem Durchleiten von Kohlensäure bei 40° verbrauchte die vorgelegte Schwefelsäure 16,59 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleonlösung; der Verlust ist also 9,29 Proc. der anwesenden Unteralpetersäure (wenn man den Permanganat-Werth auf solche umrechnet), an Stelle der 8,75 Proc. im Versuch (e).

Der hier durchgeföhrte Nachweis, dass in Gemischen von 1 Tb. Schwefelsäure und noch mehr in denen von 2 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure der weitaus grösste Theil der Unteralpetersäure in Form von Nitrosylschwefelsäure gebunden ist, ist von gewissem Interesse für die technischen Nitrirungsprocesse, bei denen Gemische von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure angewendet werden. Der Einfluss der vorher in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist der einer im Nitrirungsgemisch gelösten Nitrosylschwefelsäure, natürlich in dem Verhältnisse, dass die Hälfte der N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Nitrosylschwefelsäure, die andere in Salpetersäure übergegangen zu denken ist.

#### Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure.

Der Vorgang beim Auflösen von Nitrosylschwefelsäure in conc. Salpetersäure ist die genaue Umkehrung desjenigen, der sich beim

Zusatz von Unteralpetersäure zu conc. Schwefelsäure abspielt. Es tritt eine geringe Zersetzung ein, die aber bald aufhört in Folge der Gegenwirkung der entstandenen Schwefelsäure. Entsprechend dem Satze, dass die Affinität der conc. Schwefelsäure zur Unteralpetersäure um sehr viel die oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure überwiegt, ist die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch die Salpetersäure nur eine geringfügige. Beim Auflösen kleiner Mengen von Nitrosylschwefelsäure in farbloser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 färbt sich die letztere schwach an; mit dem Wachsen der Menge der gelösten Nitrosylschwefelsäure färbt sich die Lösung ebenso wie die Atmosphäre stark gelb-roth. Die Versuche, durch Erwärmen dieser Auflösungen die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure analytisch nachzuweisen, haben jetzt, nachdem diese Wirkung auch in conc. Schwefelsäurelösung nachgewiesen worden war, an Interesse eingebüsst. Ein einziger möge als Beispiel angeführt werden.

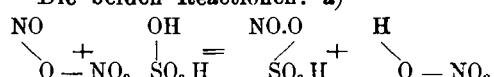
27,0869 g einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in conc. Salpetersäure, die 1,5561 g  $\text{SO}_3 \text{NH}$  enthielten (entsprechend 245,05 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung) wurden bei  $40^\circ$  eine Stunde lang erwärmt (in einem flachen Wägengläschen); das Gewicht der zurückgebliebenen Lösung betrug 25,2872 g; eine Probe von 6,9972 g wurde daraus entnommen und mit Chamäleon titriert; das Resultat, umgerechnet auf die gesamten 25,2872 g ergab einen Permanganatverbrauch von 178,03 cc; der Verlust ist also 67,02 cc von den vorhandenen 245,05 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Lösung von Chamäleon. — Ein Theil der zurückgebliebenen Mischung, 17,9883 g äquivalent 126,64 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleonlösung, wurde nochmals eine Stunde lang auf  $40^\circ$  erwärmt; der neue Verlust war, wie die Analyse eines Theiles des Rückstandes zeigte, 34,78 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung; von der zurückgebliebenen Lösung wurde ein Theil, 10,5171 g, entsprechend 57,85 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung, weitere 2 Stunden auf  $40^\circ$  erwärmt; der Rückstand verbrauchte nunmehr nur 10 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Chamäleonlösung.

Als analytisches Interesse besitzend, sei erwähnt, dass solche stark rauchende Salpetersäuren sich nicht leicht durch directes Zufließen zu erwärmerter Permanganatlösung analysiren lassen. Bei der Berührung mit der auf  $40^\circ$  gebrachten Permanganatlösung entweicht etwas Unteralpetersäure in Dampfform und die Bestimmungen fallen um etwa 0,5 Proc. zu niedrig aus. Man könnte dies durch besondere Vorsichtsmaassregeln, z. B. durch Eintauchenlassen der Büretten-Ausfluss-

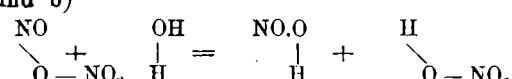
spitze unterhalb des Niveaus der Chamäleonlösung vermeiden. Man verfährt aber sicherer so, dass man eine abgewogene Menge (oder ein bestimmtes Volumen) der Salpetersäure mit conc. Schwefelsäure, unter Vermeiden jedes zu starken Erwärmens, in einem Maasskölbchen bis zur Marke auffüllt und nun die erhaltene Mischung mit Permanganat titriert. Die Unteralpetersäure ist dann als Nitrosylschwefelsäure fixirt, und die Titration fällt genau aus.

Salpetersäure von etwas geringerer Concentration, etwa vom sp. Gewicht 1,45 wirkt stärker auf die Nitrosylschwefelsäure; die Färbung bei demselben Gehalt an Nitrosylschwefelsäure ist jedenfalls viel intensiver. Die Erklärung dieser Erscheinung scheint uns die folgende zu sein: die Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure ist im Wesentlichen eine oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf die in der Nitrosylschwefelsäure enthaltene salpetrige Säure, eine Wirkung, die durch das Entstehen freier Schwefelsäure gehemmt wird. Je geringer die Masse der Schwefelsäure, um so weiter geht die Oxydation der salpetrigen Säure zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  und würde die Masse der Schwefelsäure auf Null heruntersinken, so würde die Oxydation zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  eine vollständige werden. Eine nothwendige Folgerung dieser Überlegungen ist daher die Reaction (1)  $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , die schon längst vermutet, aber noch nicht bewiesen worden ist; allerdings ist nicht zu übersehen, dass auch die letzte Reaction eine umkehrbare ist; die umgekehrte Reaction  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$  ist ja längst bekannt.

Die beiden Reactionen: a)



und b)



sind einander ganz analog.

Bei der Behandlung von Nitrosylschwefelsäure mit Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,45 wirken nun beide, Wasser und Salpetersäure, auf die Nitrosylschwefelsäure; die salpetrige Säure, die durch die Wirkung des Wassers entsteht, wird jedoch sofort zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch die Salpetersäure oxydiert, wobei das Wasser regeneriert wird.

Geht man zu noch verdünnteren Säuren über, so tritt immer mehr zur gelben Farbe die blaue der salpetrigen Säure hinzu, so dass sich eine gelblich-grüne Farbe herausbildet; bei der Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 (etwa) löst sich die Nitrosyl-

schwefelsäure nur unter Gasentwickelung und blau-grüner Färbung auf.

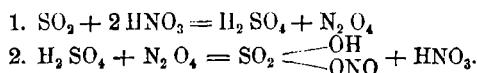
Folgender Versuch ist von Interesse: Setzt man zu der grünlich-gelben Auflösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 concentrirte Schwefelsäure hinzu, so verschwindet zunächst die grüne Farbe, und es bleibt eine stark gelbroth gefärbte Lösung; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure verschwindet diese Färbung nach und nach. Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaassen: die ersten Anteile der hinzugefügten conc. Schwefelsäure werden zur Bindung des in der Salpetersäure vorhandenen Wassers verbraucht; die Wirkung des Wassers verschwindet, und es tritt die rein gelbe Färbung der Unteralpetersäure auf; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure wird die Unteralpetersäure in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt.

Durch die gewonnenen Erfahrungen werden manche bekannte Erscheinungen erklärt:

a) in rauchender Salpetersäure ist nur  $N_2O_4$  vorhanden, eine Thatsache, die Marchlewski<sup>1)</sup> auf einem anderen Wege festzustellen gesucht hat.

b) die Beobachtung Lunge's, dass conc. Salpetersäure mit Arsentrioxyd fast ausschliesslich  $N_2O_4$  entwickelt, während bei verdünnten Säuren viel oder sogar ausschliesslich  $N_2O_3$  gebildet wird, lässt sich sehr gut durch die Oxydation der zunächst entstehenden salpetrigen Säure durch die conc. Salpetersäure erklären.

c) die Wirkung der schwefligen Säure auf conc. Salpetersäure verläuft in zwei Stadien:



Im Anfang besteht hauptsächlich die erste Reaction, und die Flüssigkeit färbt sich wegen der gebildeten Unteralpetersäure stark gelb-roth; je mehr aber die Reaction fortschreitet, um so reicher wird die Flüssigkeit an Schwefelsäure und ärmer an Salpetersäure, und um so mehr kommt die Reaction (2) zur Geltung. Die Reactionen (1) und (2) vereinigen in sich die Thatsache, dass man durch Einleiten von schwefliger Säure in Salpetersäure Nitrosylschwefelsäure darstellen kann, mit der Peligot'schen Beobachtung, nach welcher bei diesem Process Unteralpetersäure entsteht.

<sup>1)</sup> Marchlewski, Studien über die verschiedenen gefärbten Salpetersäuren, Zeitschr. für anorg. Chemie. No. 1, 368.

### Endschlüsse.

1. Die Reaction zwischen Schwefelsäure und Unteralpetersäure ist eine umkehrbare, indem auch die entstehende Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Unteralpetersäure einwirkt; infolge dessen stellt sich in Mischungen von Unteralpetersäure und Schwefelsäure ein Gleichgewichtszustand her, wobei alle 4 Körper, Schwefelsäure, Unteralpetersäure, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, nebeneinander vorhanden sind.

2. Bei der conc. Schwefelsäure ( $66^{\circ}$  Bé.) ist die Umwandlung der Unteralpetersäure in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure die Hauptreaction; die entgegengesetzte Reaction kommt erst dann zur Geltung, wenn die Menge der Schwefelsäure sehr gering ist im Vergleich mit der der Salpetersäure.

3. Die Affinität der Schwefelsäure zur Unteralpetersäure nimmt mit wachsendem Wassergehalt sehr rasch ab, sodass bei Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,65 die Einwirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure auf den ersten Plan tritt; von der hinzugefügten Unteralpetersäure bleibt daher ein grosser Theil frei, obwohl die Menge der Salpetersäure, die sich ja erst bei der Reaction bildet, gering ist.

4. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Menge der Schwefelsäure die der Salpetersäure so weit, dass sämmtliche Unteralpetersäure so gut wie quantitativ im Zustande von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure vorhanden ist; die in den früheren Arbeiten von Lunge aufgestellten Schlüsse behalten daher, was ihre Anwendung auf die Praxis der Schwefelsäurefabrikation betrifft, ihre volle Geltung.

5. Genau dasselbe gilt von der von Lunge und seitdem von vielen Anderen ausgeübten analytischen Bestimmung der nitrosen Gase durch Absorbtion in conc. Schwefelsäure, weil auch in diesem Falle die Menge der Schwefelsäure stets eine stark überwiegende ist.

### Zur Atomgewichtseinheit für praktisch-analytische Rechnungen.

Exacte und übereinstimmende physikalische und chemische Messungen haben uns in den letzten Jahren volle Sicherheit über den wahren Werth einiger wichtiger Grundconstanten gebracht. Für die Technik ist dies mit um so grösserer Freude zu begrüssen, als sich die neuen Ergebnisse für