

## Atomgewichte der chemischen Grundstoffe.

Name	Zeichen	Atomgewichte gekürzt	Atomgewichte mit 2 Dezimalen	Name	Zeichen	Atomgewichte gekürzt	Atomgewichte mit 2 Dezimalen
Aluminium . . . . .	Al	27	26,9 <sub>1</sub>	Nickel . . . . .	Ni	58	58,3 <sub>0</sub>
Antimon . . . . .	Sb	119	119,3 <sub>4</sub>	Niob . . . . .	Nb	93	93,2 <sub>5</sub>
Argon . . . . .	Ar	39 <sub>1</sub> <sup>2</sup>	39,6 <sub>0</sub>	Osmium . . . . .	Os	190	189,5 <sub>5</sub>
Arsen . . . . .	As	74	74,4 <sub>5</sub>	Palladium . . . . .	Pd	106	105,7 <sub>4</sub>
Baryum . . . . .	Ba	136	136,3 <sub>9</sub>	Phosphor . . . . .	P	31	30,77
Beryllium . . . . .	Be	9	9,03	Platin . . . . .	Pt	193	193,3 <sub>1</sub>
Blei . . . . .	Pb	205	205,35	Praseodym . . . . .	Pr	139 <sub>1</sub> <sup>2</sup>	139,4 <sub>1</sub>
Bor . . . . .	B	11	10,8 <sub>6</sub>	Quecksilber . . . . .	Hg	199	198,5 <sub>6</sub>
Brom . . . . .	Br	79	79,36	Radium . . . . .	Ra	223	223,3 <sub>3</sub>
Caleium . . . . .	Ca	40	39,7 <sub>6</sub>	Rhodium . . . . .	Rh	102	102,2 <sub>3</sub>
Cäsium . . . . .	Cs	132	131,8 <sub>9</sub>	Rubidium . . . . .	Rb	85	84,7 <sub>3</sub>
Cer . . . . .	Ce	139	139,2 <sub>0</sub>	Ruthenium . . . . .	Ru	101	100,9 <sub>1</sub>
Chlor . . . . .	Cl	35	35,18	Samarium . . . . .	Sa	149	148,9 <sub>1</sub>
Chrom . . . . .	Cr	52	51,7 <sub>4</sub>	Sauerstoff . . . . .	O	16	15,88
Eisen . . . . .	Fe	56	55,4 <sub>7</sub>	Scandium . . . . .	Sc	44	43,7 <sub>8</sub>
Erbium . . . . .	Er	165	164,7 <sub>0</sub>	Schwefel . . . . .	S	32	31,83
Fluor . . . . .	F	19	18,9 <sub>1</sub>	Selen . . . . .	Se	78 <sub>1</sub> <sup>2</sup>	78,5 <sub>8</sub>
Gadolinium . . . . .	Gd	155	155,5 <sub>7</sub>	Silicium . . . . .	Si	28	28,1 <sub>8</sub>
Gallium . . . . .	Ga	70	69,5 <sub>0</sub>	Stickstoff . . . . .	N	14	13,93
Germanium . . . . .	Ge	72	71,9 <sub>3</sub>	Strontium . . . . .	Sr	87	86,94
Gold . . . . .	Au	196	195,7 <sub>4</sub>	Tantal . . . . .	Ta	182	181,5 <sub>5</sub>
Helium . . . . .	He	4	4,0 <sub>0</sub>	Tellur . . . . .	Te	126 <sub>1</sub> <sup>2</sup>	126,6 <sub>1</sub>
Indium . . . . .	In	113	113,1 <sub>0</sub>	Terbium . . . . .	Tb	159	158,8 <sub>6</sub>
Iridium . . . . .	Ir	192	191,5 <sub>6</sub>	Thallium . . . . .	Tl	203	202,6 <sub>1</sub>
Jod . . . . .	J	126	126,0 <sub>0</sub> <sup>*)</sup>	Thor . . . . .	Th	231	230,8 <sub>0</sub>
Kadmium . . . . .	Cd	112	111,5 <sub>5</sub>	Thulium . . . . .	Tu	170	169,6 <sub>5</sub>
Kalium . . . . .	K	39	38,86	Titan . . . . .	Ti	48	47,7 <sub>4</sub>
Kobalt . . . . .	Co	59	58,56	Uran . . . . .	U	237	236,7 <sub>4</sub>
Kohlenstoff . . . . .	C	12	11,91	Vanadin . . . . .	V	51	50,8 <sub>4</sub>
Krypton . . . . .	Kr	81	81,2 <sub>0</sub>	Wasserstoff . . . . .	H	1	1,00
Kupfer . . . . .	Cu	63	63,1 <sub>2</sub>	Wismut . . . . .	Bi	207	206,8 <sub>5</sub>
Lanthan . . . . .	La	138	137,8 <sub>5</sub>	Wolfram . . . . .	W	183	182,6 <sub>6</sub>
Lithium . . . . .	Li	7	6,98	Xenon . . . . .	Xe	127	127,1 <sub>0</sub>
Magnesium . . . . .	Mg	24	24,18	Ytterbium . . . . .	Yb	172	171,7 <sub>4</sub>
Mangan . . . . .	Mn	54 <sub>1</sub> <sup>2</sup>	54,5 <sub>2</sub>	Yttrium . . . . .	Y	88	88,3 <sub>4</sub>
Molybdän . . . . .	Mo	95	95,2 <sub>6</sub>	Zink . . . . .	Zn	65	64,91
Natrium . . . . .	Na	23	22,88	Zinn . . . . .	Sn	118	118,1 <sub>6</sub>
Neodym . . . . .	Nd	143	142,5 <sub>2</sub>	Zirkon . . . . .	Zr	90	89,8 <sub>5</sub>
Neon . . . . .	Ne	20	19,86				

internationale Atomgewichtsausschuß bereits beschlossen hat<sup>5)</sup>), sondern auch die einzige wichtige Änderung vorweggenommen ist, welche nach den neueren Forschungen<sup>6)</sup> für 1905 zu erwarten steht. Diese Unveränderlichkeit der abgerundeten Atomzahlen empfinden wir beim Unterricht und bei der Herstellung unserer Lehrmittel<sup>7)</sup> als einen Vorteil, der gar nicht hoch genug angeschlagen werden kann. Wir geben uns daher auch der Hoffnung hin, daß der internationale Atomgewichtsausschuß bald einmal in der Lage sein wird, unserer ganzzahligen Atomgewichtsreihe neben den ganz genauen Zahlen einen Platz in seinen

<sup>5)</sup> Früher nach Stas zu 125,90 angenommen.

<sup>6)</sup> Diese Z. 1904, 65.

<sup>7)</sup> Scott, Proc. Chem. Soc. 1902, 17, 112; Ladenburg, Berl. Berichte 1902, 35, 1256; Köthner und Auer, Berl. Berichte 1904, 37, 2536.

<sup>7)</sup> Wandtafeln und andere Lehrmittel, welche auf Grund dieser gekürzten Atomzahlen angefertigt worden sind, können von dem anorganischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin gegen Ersatz der Auslagen bezogen werden.

Veröffentlichungen zu gönnen. Denn ein Bedürfnis nach solchen runden, rechnerisch bequem zu handhabenden und sich dem Gedächtnisse leicht einprägenden Zahlen dürfte wohl nicht nur in den deutschen Laboratorien empfunden werden.

### Zur Theorie des Bleikammerprozesses<sup>1)</sup>.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. d. 24.6. 1904.)

Sehr geehrte Herren!

Es scheint, daß die heutige Sitzung unter dem Zeichen des Stickstoffs stehen soll. Auch ich muß Ihnen über Stickstoffverbindungen berichten; und ich werde mich vorwiegend zu beschäftigen haben mit jenem merkwürdigen Stickstoffoxyd, das, obwohl schon

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 28.5.1904 in Heidelberg.

so lange bekannt und jetzt in Millionen von Kilogrammen jährlich verarbeitet, doch chemisch noch keineswegs erschöpft ist. Ich meine die salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure übt, wie Dr. Caro einmal sagte, auf das Gemüt des Chemikers eine faszinierende Wirkung aus; wen sie einmal in ihren Bannkreis gezogen hat, den läßt sie nicht wieder los. So erging es auch mir. Vor 17 Jahren<sup>2)</sup> glaubte ich, die Reaktion zwischen schwefligsäuren und salpetrigsäuren Salzen aufgeklärt zu haben; ganz von selbst ergaben sich daraus bestimmte Anschauungen über das Wirken von schwefliger Säure auf salpetrige Säure, und auf Grund dieser entstand eine neuartige Theorie des Bleikammerprozesses. Vielen Beifall hat dieselbe nicht gefunden, und mich selbst hinderten lange Zeit hindurch Berufsgeschäfte, an ihrem Ausbau weiter zu wirken. Erst vor wenigen Jahren fand ich wieder etwas Muße, um im Laboratorium zu arbeiten, und ich suchte sofort mein altes Steckenpferd aus der Rumpelkammer, in die es inzwischen geraten war, wieder hervor, um ihm frisches Leben einzuflößen. Das scheint mir auch gelungen zu sein, und was sich bei dieser Gelegenheit neues herausgestellt hat, das möchte ich Ihnen jetzt vortragen.

Doch zuvor muß ich Ihnen mit wenigen Worten die Reaktion, welche nach meinen früheren Feststellungen zwischen salpetrigsäuren und doppelt schwefligsäuren Salzen stattfindet, darlegen.

Wenn salpetrige Säure, die wir hier der besseren Übersichtlichkeit wegen  $N(OH)_3$  schreiben wollen, in Form eines ihrer Salze mit einem Molekül Bisulfit, nehmen wir z. B. Natriumbisulfit  $H \cdot SO_2 \cdot ONa$ , zusammen kommt, so tritt eine Hydroxylgruppe der salpetrigen Säure zusammen mit dem an Schwefel gebundenen Wasserstoffatom des Bisulfits in Gestalt von Wasser aus, und die Reste beider Moleküle treten zu einer neuen Verbindung zusammen, dem dihydroxylaminsulfosäuren Natrium:  $(HO)_2N - SO_2 \cdot ONa$ . Wirkt auf letztere Substanz ein weiteres Molekül Bisulfit, so wiederholt sich die Reaktion, und es entsteht hydroxylamindisulfosäures Natrium,  $HO \cdot N = (SO_2 \cdot ONa)_2$ , und auf dieses

kann nochmals ein Molekül Bisulfit einwirken; das Ergebnis dieser Endreaktion ist dann nitrilosulfosäures Natrium,  $N \equiv (SO_2 \cdot ONa)_3$ . Alle diese Salze und ihre Säuren haben das Bestreben, so, wie sie durch Wasserabspaltung entstanden sind, sich durch Wasseraufnahme wieder zu zersetzen, nur mit dem Unterschied, daß bei dieser Zersetzung die Hydroxylgruppe an den Schwefel und das Wasserstoffatom an den Stickstoff geht. Aus dem zuletzt genannten nitrilosulfosäuren Natrium,  $N(SO_3 Na)_3$ , entsteht also, wenn man es sich bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasser selbst überläßt, unter Aufnahme von H und OH das imidosulfosäure Natrium  $HN(SO_3 Na)_2$  und  $HOSO_3 Na$ , Natriumbisulfat. Und wenn man  $HN(SO_3 Na)_2$  in wässriger Lösung kocht, so spaltet es ein zweites Molekül Natriumbisulfat ab unter Bildung von  $H_2NSO_3 Na$ , dem amidosulfosäuren Natrium. Letzteres, mit Chlorwasserstoffsäure auf  $130^\circ$  erhitzt, liefert noch einmal Bisulfat und  $NH_3$ : Ammoniak.

Genau in derselben Weise spaltet sich das hydroxylamindisulfosäure Natrium,  $HON(SO_3 Na)_2$ , bei Anwesenheit von Wasser schon in der Kälte freiwillig in  $HO \cdot NH \cdot SO_3 Na$ , hydroxylaminomonosulfosäures Salz und in Bisulfat, und wenn man kocht, so tritt noch ein zweites Molekül Bisulfat aus; es bleibt Hydroxylamin übrig. So kann es im Großen billig hergestellt werden.

Auch die Salze der Dihydroxylaminsulfosäure,  $(HO)_2NSO_3 H$ , welche man natürlich auch als Nitrososulfosäure,  $ONSO_3 H$ , ansehen kann, was wir von nun an der Einfachheit halber tun wollen, zerfallen leicht in Bisulfate und einen hypothetischen Zwischenkörper  $(HO)_2NH$ , Dihydroxylamin, oder  $ONH$ , Nitroxyl, der aber nicht beständig ist, sondern von dem schnell je zwei Moleküle unter Wasserabspaltung zu  $N_2O$ , Stickoxydul, zusammentreten.

Stellt man die bisher beschriebenen Substanzen tabellarisch zusammen, so ergibt sich ungezwungen folgende staffelförmige Anordnung.

2) $ONSO_3 H$ Nitrososulfosäure	4) $N(SO_3 H)_3$ Nitrilosulfosäure
3) $HO \cdot N(SO_3 H)_2$ Hydroxylamindisulfosäure	7) $HN(SO_3 H)_2$ Imidosulfosäure
6) $HO \cdot NH \cdot SO_3 H$ Hydroxylaminomonosulfosäure	9) $H_2NSO_3 H$ Amidosulfosäure
8) $HONH_2$ Hydroxylamin	10) $H_3N$ Ammoniak

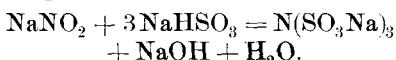
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 241, 161.

1)  $ONOH$   
Salpetrige Säure

2)  $ONSO_3 H$   
Nitrososulfosäure

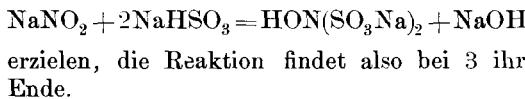
5)  $ONH$   
Nitroxyl

Der normale Reaktionsverlauf zwischen Nitrit und Bisulfit ist durch die Ziffern 1, 2, 3 und 4 gekennzeichnet; er entspricht der Gleichung:



Doch geht die Reaktion nie ganz zu Ende; denn nach dieser Gleichung entsteht im Prozesse freies Alkali, und solches wirkt der Reaktion entgegen. Einen vollkommen theoretischen Verlauf erhält man daher nur, wenn man dies entstehende Alkali durch eine schwache Säure, Kohlensäure oder Essigsäure, abbindet.

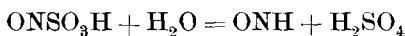
Es gibt aber noch andere Umstände, welche ein vollständiges Durchlaufen des Schemas von 1 nach 4 verhindern. Einer liegt auf der Hand: Mangel an Bisulfit oder, was dasselbe ist: Überschuß an Nitrit. Richte ich die Mengenverhältnisse so ein, daß auf 1 Molekül Nitrit nur 2 Moleküle Bisulfit kommen, und halte die Temperatur niedrig, stumpfe ich ferner das auch unter diesen Umständen auftretende freie Alkali ab, so läßt sich ein quantitativer Verlauf nach der Gleichung:



Ein anderes Hemmnis des glatten Verlaufs in der Richtung 1, 2, 3, 4 ist die Gegenwart von Säure. An sich stört saure Reaktion die Kondensation zwischen salpetriger und schwefliger Säure nicht; aber da die Stufen 3 und 4 nur in Form ihrer Salze einigermaßen Bestand haben, als Säuren aber fast augenblicklich in Schwefelsäure und die Stufen 6 oder 7 und 9 zerfallen, so ist, bevor noch die Reaktion den Weg von 3 nach 4 gehen kann, 3 zerfallen, und die Reaktion geht nun weiter von 6 nach 7 und dann nach 9.

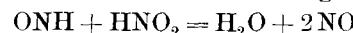
Freie schweflige und salpetrige Säure reagieren also, immer einen Überschuß von ersterer vorausgesetzt, nach Schema 1, 2, 3, 6, 7, 9, und das Endprodukt ist Amidosulfosäure, welche wirklich aufgefunden wurde.

Wirken schließlich beide Hemmnisse zusammen, reagieren also freie schweflige Säure und salpetrige Säure so aufeinander, daß letztere im Überschuß ist, so bleibt die Reaktion bei Stufe 2 stehen, weil es eben an der schwefligen Säure fehlt, welche die Nitrososulfosäure weiter sulfurieren könnte. Letztere zerfällt aber, da sie auf die Dauer nicht existenzfähig ist, im selben Sinne, wie die anderen Säuren auch, also nach der Gleichung:



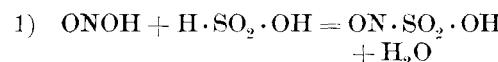
in Nitroxyl und Schwefelsäure. Und das

Nitroxyl tritt mit einem Überschuß von salpetriger Säure nach der Gleichung:

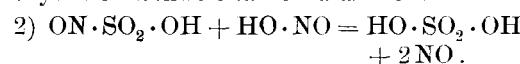


zu Wasser und Stickoxyd zusammen.

Das ist nun der Fall, welcher im Schwefelsäurebildungssprozeß der Bleikammern eintritt. In der Bleikammer haben wir schweflige Säure, salpetrige Säure im Überschuß, auch das nötige Wasser, und es mußte sich so ganz von selbst die Ansicht entwickeln, daß in der Kammer dieselbe Reaktion stattfindet, wie in wässriger Lösung auch: Zuerst tritt schweflige Säure mit salpetriger Säure zu Nitrososulfosäure zusammen:



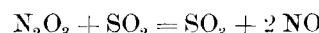
Diese zerfällt in Schwefelsäure und Nitroxyl, welches sodann durch ein zweites Molekül salpetriger Säure zu Stickoxyd oxydiert wird; oder aber, was im Ergebnis auf dasselbe hinauskommt, die Nitrososulfosäure tritt direkt mit salpetriger Säure zu Stickoxyd und Schwefelsäure zusammen:



Und schließlich geht Stickoxyd unter der Einwirkung des in der Kammer stets vorhandenen Sauerstoffs und des Wassers wieder in salpetrige Säure über:



Diese drei Formeln erklären den ganzen Bleikammerprozeß; die Summe der beiden ersten lautet, wenn man die reagierenden Substanzen in wasserfreier Form schreibt:



und ist dann nichts anderes, als die alte Schwefelsäuretheorie von Berzelius: Schweflige Säure wird durch salpetrige Säure zu Schwefelsäure oxydiert, wobei Stickoxyd entsteht. Dieses geht durch den Sauerstoff der Luft wieder in salpetrige Säure über, womit der Kreislauf neu beginnen kann.

Das einzige, was ich an der früher allgemein anerkannten Berzeliuschen Theorie geändert habe, ist also, daß ich ihren Gleichungen eine Form gegeben habe, in der sie den tatsächlich zwischen salpetriger und schwefliger Säure eintretenden Reaktionsverhältnissen entsprechen. Denn man darf eins nie vergessen: die Gleichung von Berzelius:



besteht nur auf dem Papier. In Wirklichkeit wirken die beiden Körper überhaupt nicht aufeinander ein; die Reaktion beginnt erst, wenn Wasser hinzukommt.

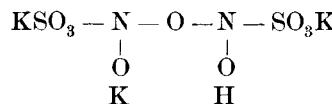
So waren meine Ansichten über den Bleikammerprozeß vor 17 Jahren. Ich betone:

meine Ansichten. Denn nicht alles, was oben dargelegt wurde, ließ sich streng beweisen. Bewiesen war freilich, daß schweflige und salpetrige Säure, gleichgültig ob in Form von Salzen oder als freie Säure, immer unter Bildung von Kondensationsprodukten, von Sulfosäuren, aufeinander einwirken, und daß erst bei deren Zerfall Stickstoffverbindungen, wie Ammoniak, Hydroxylamin und Stickoxydul auftreten, welche den Anschein erwecken, als habe schweflige Säure die salpetrige reduziert. Bewiesen war ferner, daß in letzter Linie, bei Anwesenheit von genügend schwefliger Säure, Nitrilosulfosäure,  $N(SO_3H)_3$ , oder ihre Spaltungsprodukte auftreten, daß ferner, wenn man die Reaktion nicht so weit gehen läßt, Hydroxylamindisulfosäure,  $HON(SO_3H)_2$ , oder deren Abkömmlinge entstehen.

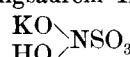
Aber nicht streng hatte sich beweisen lassen, daß die Reaktion sich zuerst nur zwischen je einem Molekül salpetriger und schwefliger Säure vollzieht, und daß das erste Produkt derselben Dihydroxylaminsulfosäure,  $(HO)_2NSO_2 \cdot OH$ , oder, was auf dasselbe hinauskommt, Nitrosulfosäure,  $ONSO_2OH$ , ist. Denn diese Substanz ließ sich, da sie offenbar sehr zersetzblich ist, weder für sich, noch in Form eines Salzes isolieren. Herstellen ließen sich nur zwei Salze, welche ihren Eigenschaften nach als basische Salze der Dihydroxylaminsulfosäure aufgefaßt wurden, indem sie beim Ansäuern Stickoxydul entwickelten. Das erste umständlich zu gewinnende, schon vor langer Zeit von Fremy aufgefundene Salz ist das sulfazinigsäure Kalium,  $K_2NHSO_5$ , nach meiner Auffassung



das andere, welches sehr leicht herzustellen ist, da es direkt ausfällt, wenn man zu kalt gehaltener konzentrierter Kaliumnitritlösung langsam unter Umschwenken starke Kalium-bisulfitlösung tropfen lässt, ist das sulfazin-saure Kalium von F remy,  $K_3N_2HS_2O_9$ , welches ich als:



auffaßte, also entstanden gedacht aus einem Molekül sulfazinigsaurem Kalium:



und einem Molekül dihydroxylaminsulfosärem Kalium:



HOV.

Diese beiden Salze, in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, entwickelten Stickoxydul; mit einer Lösung von Natriumnitrit in Essigsäure, also von salpetriger Säure, welche so verdünnt ist, daß sie für sich kein Stickoxyd entwickelt, versetzt, gaben sie Stickoxyd. Das schien eine sehr wichtige Beobachtung, namentlich wichtig für die Theorie des Kammerprozesses. Denn fertiges Stickoxydul wird von salpetriger Säure nicht im geringsten verändert; es ist ein chemisch ähnlich indifferentes Gas, wie der Stickstoff. Dagegen wird, wie eben dieser Versuch nachweist, entstehendes Stickoxydul durch salpetrige Säure in Stickoxyd übergeführt, also in eine für den Kammerprozeß nutzbare Substanz, oder, was auf dasselbe herauskommt, eine Substanz, welche, sich selbst überlassen, in das wertlose Stickoxydul und Schwefelsäure zerfallen würde, geht, wenn sie bei Gegenwart von salpetriger Säure zerfällt, in das wertvolle Stickoxyd und Schwefelsäure über.

Das war nun wieder bewiesen; was sich aber früher nicht beweisen ließ, das war meine Annahme, die Nitrosulfosäure sei eine derartige Substanz. Denn wie gesagt, sie war weder rein, noch in Form von Salzen herzustellen; nur die beiden genannten Salze, welche ihre Reaktionen wegen für basische Derivate der Nitrosulfosäure gehalten wurden, ließen sich rein gewinnen, und nur mit ihrer Hilfe war es möglich, die Eigenschaften des entstehenden Stickoxyduls festzustellen.

Seit der Veröffentlichung dieser Untersuchungen im Jahre 1887 sind von verschiedenen Forschern meine Ergebnisse nachgeprüft und teilweise auch weiter ausgeführt worden. Namentlich hat sich ein englischer, aber bis vor kurzem in Japan lebender Chemiker, Divers<sup>1)</sup>), im Verein mit einer Reihe von Mitarbeitern eingehend mit den vorliegenden Verbindungen befaßt. Er hat eine große Anzahl von neuen Salzen der verschiedenen Sulfosäuren hergestellt; und in den meisten Punkten stimmen seine Erfahrungen mit den meinigen überein. Aber in anderen fallen seine Versuchsergebnisse und daher auch seine Ansichten über die ganze Reaktion dermaßen abweichend aus, daß ich sie hier kurz behandeln muß.

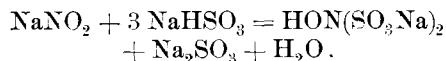
Vor allen Dingen behauptet Divers, zwischen Nitriten und neutralen Sulfiten finde überhaupt keine Reaktion statt; zu ihrem

<sup>1)</sup> Journal of the College of Science. Imperial University. Tokyo, Japan. Vol. VI, VII, IX, XI, XIII.

Eintreten sei die Anwesenheit von Bisulfiten notwendig und im Augenblick, wo diese durch das frei werdende Alkali in neutrale Sulfite übergeführt seien, höre jede weitere Wechselwirkung auf. Das ist richtig und ist nicht richtig, wie man es eben nehmen will.

Richtig ist, was ich aber von jeher behauptet und bewiesen habe, daß alkalische Reaktion ein gewisses Hindernis für den Fortgang der Kondensation zwischen schwefliger und salpetriger Säure bedeutet. Das geht so weit, daß das erste Produkt der Einwirkung, das schon genannte sulfazinsaure Kalium, unter Einfluß von starker Kalilauge sich wieder zurück in salpetrigsaures und schwefliggsaures Kalium spaltet. Da nun bei der Reaktion zwischen Nitriten und Bisulfiten stets etwas freies Alkali entsteht, mag sie nun in der ersten oder zweiten oder erst in der dritten Phase stehen bleiben, so muß man stets, wenn man ein Ende erreichen will, soviel freie Säure hinzufügen, wie dem Alkali, welches entstehen kann, entspricht. Unterläßt man dies, und hält man die reagierenden Lösungen kalt, so geht das entstehende Alkali an noch nicht in Reaktion getretenes Bisulfit, verbindet sich damit zu neutralem Sulfit, und da letzteres in der Kälte kaum auf Nitrit einwirkt, so ist das Ende der Einwirkung da im Augenblick, wo alles Bisulfit in Monosulfit übergeführt ist, und die Flüssigkeit, die vor der Reaktion, als Gemisch von Nitrit und Bisulfit, sauer war, neutral geworden ist. Notabene „neutral“ gegen Phenolphthalein; denn Lackmus zeigt seinen Farbenumschlag bei einem Mittelding zwischen Bisulfit und Monosulfit; gegen Lackmus ist also Monosulfit schon alkalisch.

Das ist alles genau so, wie Divers sagt, und wenn man Nitrit mit einem nicht zu großen Überschuß von Bisulfit unter guter Kühlung zusammenkommen läßt, so treten ganz richtig drei Moleküle Bisulfit in Reaktion, aber nur zwei davon kondensieren sich mit dem Nitrit, der dritte wird zum Neutralisieren des entstehenden Alkalis aufgebraucht:



An Stelle des dritten Moleküls Bisulfit, das nur als Säure wirkt, kann man natürlich jede beliebige andere Säure wählen. Sehr zweckmäßig ist z. B. Essigsäure. Alles das stimmt genau mit Divers' Ansichten überein; nur irrt er sich, wenn er meint, daß ich das jemals bestritten hätte.

Und er irrt sich ferner, wenn er meint, Monosulfit könne auf Nitrit überhaupt nicht einwirken, freies Alkali also unter diesen

Umständen nie entstehen. Ein einfacher Versuch beweist das Gegenteil. Ich bringe einige Kubikzentimeter Natriumnitritlösung ( $5/1$ -Normalösung; 350 g technisches Nitrit zum Liter gelöst) in ein Probierglas und gebe einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rot, weil in der Regel dem käuflichen Nitrit eine Spur Alkali anhängt, und diese Rotfärbung nehme ich mit einem Tropfen  $1/10$ -n. Salzsäure fort.

In einem anderen Probierglas löse ich einige Gramme käufliches kristallisiertes Natriumsulfit in etwa 10 ccm Wasser auf und gebe ebenfalls einen Tropfen Phenolphthalein hinein. Es entsteht eine starke Rotfärbung, weil in der Regel das Sulfit ein wenig Carbonat enthält. Auch diese Färbung wird mit einigen Tropfen  $1/10$ -n. Salzsäure fortgenommen, bis nur noch eine ganz schwache Rosafärbung übrig bleibt, welche für neutrales Sulfit charakteristisch ist. Und nun gieße ich beide Lösungen zusammen; sie werden farblos und bleiben es auch, wenn ich sie noch solange kalt stehen lasse. Sobald ich aber das Gemisch über der Flamme erwärme, färbt es sich tief rot. Doch wäre es voreilig, hieraus entnehmen zu wollen, es sei freies Alkali entstanden; denn eine Probe des neutralen Sulfits, welche ich zurückbehalten habe, färbt sich, ohne Zusatz von Nitrit erwärmt, ebenfalls rot. Das ist eben eine interessante Eigenschaft genau neutraler Natriumsulfitlösungen, daß sie bei sehr niedriger Temperatur durch Phenolphthalein gar nicht, bei Zimmertemperatur schwach rosa und bei Siedehitze tief rot gefärbt werden. Kühle ich aber diese rote Lösung ab, so entfärbt sie sich wieder, und kühle ich die mit Nitrit erhitzte Lösung ab, so entfärbt sie sich nicht. Daß also hier eine Reaktion stattgefunden hat, bei welcher eine wenn auch geringe Menge freies Alkali entstanden ist, kann nicht mehr zweifelhaft sein.

Noch viel schöner zeigt sich das Entstehen von freiem Alkali in einem anderen Versuch, den ich Ihnen hier vorführen möchte, weil er, wie kein zweiter in das Wesen der ganzen Reaktion zwischen Nitrit und Bisulfit einführt. Ich gebe in ein Becherglas von etwa  $1\frac{1}{2}$  Liter Inhalt 100 ccm Natriumnitritlösung  $5/1$ -n. und färbe sie wieder durch Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung rot. Und nun gieße ich zunächst 100 ccm  $5/1$ -n. Natriumbisulfitlösung (enthaltend 520 g NaHSO<sub>3</sub> im Liter)<sup>3)</sup> hinzu und schwenke

<sup>3)</sup> Der Versuch gelingt noch schöner, wenn man statt 100 ccm Nitritlösung 130 ccm nimmt. Als Bisulfitlösung kann man in der Regel auch die käufliche Lösung von 35–36° Bé, S.G. 1,32, welche ziemlich genau fünffach normal ist, anwenden.

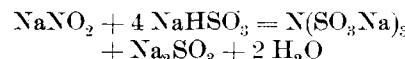
um. Natürlich verschwindet augenblicklich die Rotfärbung, die Flüssigkeit wird warm, und ein Thermometer, welches ich hineinstelle, zeigt 50—60° an. Ich habe jetzt auf je ein Molekül Nitrit ein Molekül Bisulfit angewandt, aber es wäre ein Irrtum, anzunehmen, daß etwa eine Reaktion nach der Gleichung:



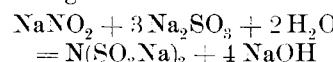
eingetreten wäre. Es ist vielmehr ein großer Teil des Nitrits unangegriffen geblieben, und die Reaktion hat sich, da man sie nicht durch Kühlung zurückgehalten hat, gleich auf mehrere Moleküle Bisulfit erstreckt; es hat sich gleich hydroxylaminidisulfosaures und auch nitrilosulfosaures Natrium gebildet.

Nach etwa einer Minute hat die Temperatur ihren Höhepunkt erreicht, und ich gebe ferner 100 ccm Bisulfitlösung hinein. Die Temperatur steigt wieder, und zwar bis auf 75—80° und wenn sie, ebenfalls nach einer Minute ungefähr, ihren höchsten Stand erreicht hat, so sehen wir schon, wie sich allmählich die Flüssigkeit gelbrot, dann deutlicher rot und schließlich dunkelrot färbt. Und nun füge ich zum dritten Male 100 ccm Bisulfit hinzu; die Rotfärbung verschwindet für kurze Zeit, aber die Temperatur steigt allmählich wieder, bis an 100°, und hätte ich für den Versuch nicht ein großes Becherglas, sondern einen kleineren Kolben benutzt, wo die Wärmeausstrahlung geringer ist, so würden wir sehen, wie die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen gerät. Jedenfalls bemerken wir auch hier, wie sie wieder allmählich eine kräftige rote Färbung annimmt; und diese Färbung bleibt beim Abkühlen bestehen, röhrt also nicht von neutralem Sulfit, sondern von freiem Alkali her. Die Lösung enthält jetzt nitrilosulfosaures Natrium,  $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ , ein äußerst leicht lösliches Salz; ich gebe nun einen Liter kalt gesättigter Chlorkaliumlösung zu, und sie erstarrt augenblicklich zu einem Kristallbrei, bestehend aus den feinen Nadeln der schwer löslichen nitrilosulfosauren Kaliums.

Wenn ich den Versuch unter Anwendung von 100 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Nitrit und nur 200 ccm  $\frac{5}{1}$ -n. Bisulfit anstelle, so kommt die Flüssigkeit nicht ganz zur Siedetemperatur; trotzdem ist der Verlauf der Reaktion im wesentlichen derselbe. Es entsteht fast ausschließlich nitrilosulfosaures Salz; hydroxylaminidisulfosaures findet man kaum; etwas Nitrit bleibt unangegriffen, und es entsteht so viel freies Alkali, daß man es sogar nach Abkühlen der Flüssigkeit durch Titration mit  $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure bestimmen kann. Eine solche Titration ergab, daß ungefähr 10% des nach der Gleichung:



entstandenen Natriummonosulfits weiter auf Nitrit unter Bildung von freiem Alkali nach der Gleichung:



eingewirkt hat.

Monosulfit wirkt also zweifellos auf Nitrit ein, aber nur bei erhöhter Temperatur und nur zum kleinen Teil, weil das entstehende freie Alkali den weiteren Fortgang hemmt.

Damit wollen wir diese Frage verlassen und wenden uns zu einer zweiten Ausstellung, die Divers an dem bisher bekannten macht, die aber gar nicht an meine Adresse, sondern an die meines Vorgängers auf diesem Gebiete gehört. Claus, nicht ich, wie Divers meint, hat seinerzeit die Behauptung aufgestellt, die Hydroxylaminmonosulfosäure



von der wir vorhin schon erfahren haben, daß sie beim Erwärmen mit Säuren in Schwefelsäure und Hydroxylamin gespalten wird (was Claus nicht bekannt war), erleide einen derartigen Zerfall beim Behandeln mit Überschuß von Alkali in der Kälte. Und ich habe darauf weiter gebaut und empfohlen, die in der organischen Praxis viel gebrauchten Hydroxylaminverbindungen der Aldehyde und Ketone, die Aldoxime und Acetoxime, billig so herzustellen, daß man das leicht erhältliche hydroxylaminidisulfosaure Kaliumsalz sauer werden läßt, wobei es in Monosulfosäure übergeht, und dann Alkali und einen Aldehyd oder ein Keton zufügt. Dabei nahm ich an, daß sich nach Claus die Monosulfosäure in freies Hydroxylamin und Schwefelsäure spalte, und ersteres sofort weiter wirke.

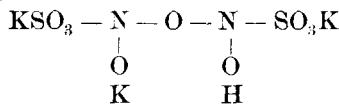
In der Tat erhält man so mit Leichtigkeit aus Aceton das Acetoxim, und aus Benzaldehyd kann man auf diese Art billig das Benzaldoxim und daraus durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali das Benzylamin herstellen. Die alkalische Spaltung geht also in diesen Fällen offenbar in dem von Claus gedachten Sinne vor; aber sie verläuft, was mir unbekannt blieb, nicht in gleicher Richtung, wenn kein Aldehyd oder Keton vorhanden ist. Denn Divers weist mit Sicherheit nach, und ich habe mich selbst von der Richtigkeit seiner Angaben überzeugt, daß Hydroxylaminmonosulfosäure mit Überschuß von starker Alkalilauge in der Kälte oder auch bei bis zu 50° gesteigerter Temperatur sich nicht in Hydroxylamin und Schwefelsäure, sondern in Oxyhydroxylamin und schweflige Säure spaltet. Wir haben hier

also einen vollständigen Parallelismus zwischen den organischen Sulfosäuren und der Hydroxylaminsulfosäure: Benzolsulfosäure liefert, sauer gespalten, Benzol und Schwefelsäure, alkalisch gespalten, Oxybenzol (Phenol) und schweflige Säure; Hydroxylaminmonosulfosäure gibt mit Säuren Hydroxylamin und Schwefelsäure, mit Alkalien Oxyhydroxylamin und schweflige Säure. Das Oxyhydroxylamin

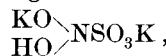


selbst bekommt man allerdings bei dieser Spaltung nicht, wohl aber in reichlicher Menge einen daraus durch Wasserabspaltung und Kondensation entstehenden Körper, die unsalpetrige Säure, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution  $\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$  hat. Divers hat in der Tat mit dieser Reaktion die beste Darstellungsweise dieser interessanten Verbindung aufgefunden.

In diesem Punkt müssen wir also Divers recht geben, und wir kommen nun zur dritten und letzten Frage, in der seine Anschauungen von den früher von mir vertretenen abweichen, eine Frage, die uns heute besonders interessiert, weil mit ihrer Bejahung oder Verneinung meine Theorie des Kammerprozesses steht oder fällt. Divers behauptet nämlich, das erste Produkt der Reaktion von Nitriten auf Bisulfite sei die Hydroxylamindisulfosäure. Seiner Ansicht nach wirken auf ein Molekül Nitrit zu Anfang stets zwei Moleküle Bisulfit; die von mir angenommene erste Stufe, die Nitrososulfosäure existiere gar nicht, und die von mir als Beweis für ihre Existenz herangezogenen Salze, das sulfazinsaure und das sulfazinigsäure Kalium seien nichts als Doppelsalze von neutralem oder basischem hydroxylamindisulfonsaurem Kalium mit Kaliumnitrit. In der Tat läßt sich die Formel des sulfazinsauren Kaliums, nach meiner Auffassung:



auch schreiben  $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{KNO}_2$ , und die vom sulfazinigsäurem Kalium

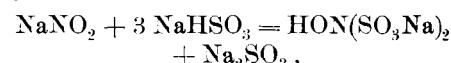


ergibt, verdoppelt:  $\text{KON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Auch die Eigenschaften lassen sich nach dieser Formulierung ungezwungen erklären; die Salze entwickeln beim Ansäuern Stickoxydul; aber wenn man sie als Doppelsalze ansieht, so wird beim Ansäuern unsalpetrige Säure und Hydroxylamin frei, und daß diese beiden miteinander Stickoxydul liefern, das hat schon vor vielen Jahren Victor Meyer nachgewiesen.

Lassen sich also aus den Eigenschaften der Salze keine Gründe gegen Divers' Auffassung herleiten, so kommt noch ein sehr gewichtiger für dieselbe hinzu. Divers hat diese beiden Salze aus ihren Komponenten dargestellt, und ich habe den Versuch wenigstens mit dem sulfazinsaurem Kalium wiederholt und mit dem gleichen Ergebnis. Sulfazinsaures Kalium läßt sich in der Tat durch Umkristallisieren von hydroxylamindisulfosäurem Kalium aus Kaliumnitritlösung herstellen. Danach ist an seiner Natur als Doppelsalz nicht mehr zu zweifeln; und ebenso wird es wohl auch mit dem sulfazinigsäuren Kalium sein. Die basischen Salze der Dihydroxylaminsulfosäure sind demnach aus der Literatur zu streichen, und Divers hat von seinem Standpunkt aus ganz recht, wenn er sagt: Nachdem die ersten greifbaren Produkte der Reaktion von Nitrit auf Bisulfit Doppelsalze der Hydroxylamindisulfosäure sind, muß man annehmen, daß die Reaktion sich sofort zwischen einem Molekül Nitrit und zwei Molekülen Bisulfit vollzieht, und daß die ganze Zwischenstufe der Dihydroxylaminsulfosäure nicht existiert.

Wäre dem wirklich so, so müßte ich meine Theorie des Kammerprozesses aufgeben; denn ohne diese Zwischenstufe fällt sie zusammen. Glücklicherweise geht aber der Schluß von Divers zu weit; das Reaktionsprodukt aus einem Molekül Nitrit und einem Molekül Bisulfit existiert doch, wenn es auch sehr kurzlebig ist, und es daher noch nicht gelang, derartige Verbindungen in fester Form zu gewinnen.

Der Beweis dafür läßt sich folgendermaßen führen: Wenn Divers recht hat, und die Reaktionsgleichung sofort und von Anfang an so lautet:



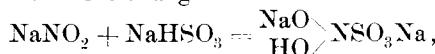
so muß ein kaltes Gemisch von Nitrit- und Bisulfitlösung in dem Maß weniger sauer werden, als es zu Anfang ist, in welchem die Reaktion vorwärts geht. Nehmen wir an, wir hätten 10 ccm  $1/1\text{-n}$ . Nitritlösung mit 30 ccm  $1/1\text{-n}$ . Bisulfitlösung gemischt, so braucht dieses Gemisch zu Anfang, wo noch keine Reaktion stattgefunden hat, 30 ccm  $1/1\text{-n}$ . Natronlauge zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indikator angenommen, welches gegen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  so gut wie unempfindlich ist und daher jeden Tropfen NaOH anzeigt, der mehr gebraucht wird, als zur Neutralisation des Bisulfits erforderlich), und zum Schluß, wo die Reaktion zu Ende gegangen ist, braucht es 0 ccm NaOH. Das Tempo, in welchem die Reaktion vorwärts geht, läßt sich leicht

feststellen durch Bestimmung der jeweils vorhandenen schwefligen Säure, also durch Titration mittels Jod; zu Anfang verbrauchen obige 40 ccm Reaktionsgemisch 60 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Jod, und zum Schluß, wo ein Molekül Monosulfit übrig geblieben ist, nur noch 20. Im selben Tempo, wie der Jodverbrauch von 60 auf 20 heruntergeht, muß also die Natrontitration von 30 auf 0 fallen.

Mische ich also Nitritlösung und Bisulfitlösung bei solchen Verdünnungsgraden miteinander, daß die Reaktion Stunden zur Vollendung erfordert, und ich eine Reihe von Natron- und Schwefligsäuretitrationen nacheinander machen kann, so muß diese Reihe, wenn die Einwirkung im Sinne von Divers erfolgt, vollkommen stetig, also etwa so aussehen:

ccm NaOH	ccm J	ccm NaOH	ccm J
30	60	12	36
27	56	9	32
24	52	6	28
21	48	3	24
18	44	0	20
15	40		

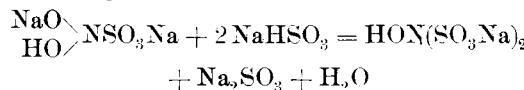
Nun will ich einmal annehmen, ich behielte diese Mischung von 1 Molekül Nitrit und 3 Molekülen Bisulfit bei, aber die Reaktion verlaufe zu Anfang, wie es meine Ansicht immer war, nur zwischen einem Molekül Nitrit und einem Molekül Bisulfit nach der Gleichung:



so ist es wenigstens nicht ausgeschlossen, daß dieses hypothetische erste Reaktionsprodukt, das halbbasisch dihydroxylaminsulfosaure Natrium, sich infolge Anhäufung von elektro-negativen Gruppen gegen Phenolphthalein neutral verhält. Und in diesem Falle würde eine in gleicher Weise wie oben durchgeföhrte Reihe von Titrationen zwei Reaktionsphasen zeigen müssen; die erste, der eben genannten Gleichung entsprechend, würde nichts konstatieren als das spurlose Verschwinden von einem Molekül Bisulfit, ohne daß dabei Alkali auftritt, und würde lauten:

ccm NaOH	ccm J	ccm NaOH	ccm J
30	60	24	48
28	56	22	44
26	52	20	40

und nachher erst würde die zweite Reaktionsgleichung einsetzen:



charakterisiert dadurch, daß die Titrationsreihe sich fortsetzt so:

ccm NaOH	ccm J	ccm NaOH	ccm J
20	40	8	28
18	38	6	26
16	36	4	24
14	34	2	22
12	32	0	20
10	30		

Das Ende ist natürlich genau dasselbe, als sei die Reaktion nach Divers verlaufen, aber in der Mitte sieht die Reihe anders aus. Läuft die Reaktion stetig, wie Divers meint, so ist in der Mitte ein Punkt, wo einem Verbrauch von 15 ccm NaOH 40 ccm J entsprechen; geht sie unstetig, wie meine Auffassung ist, so entsprechen diesem Mittelpunkt 20 NaOH und 40 J.

Eine titrimetrische Verfolgung des Verlaufs der Reaktion zwischen Nitrit und Bisulfit bis zum hydroxylaminsulfosaurem Natrium kann also Gewißheit darüber verschaffen, ob sie in einer Phase verläuft, wo sich sofort ein Molekül Nitrit mit zwei Molekülen Bisulfit kondensiert, oder in zwei Phasen, in deren erster ein Molekül Nitrit und ein Molekül Bisulfit zu einer freilich recht unbeständigen Verbindung zusammentreten. Und die Untersuchung hat im letzteren Sinne entschieden.

Freilich sind die Schwierigkeiten, welche einer derartigen titrimetrischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs entgegenstehen, nicht gering; und es hat sehr viel Arbeit gemacht, um sie aus dem Wege zu räumen. Zunächst stellte sich heraus, was auch ganz selbstverständlich ist, daß die Reaktion anfangs sehr schnell vor sich geht, um allmählich zu erlahmen und das Ende außerordentlich langsam zu erreichen. Wählt man eine Konzentration der Nitrit- und Bisulfitlösungen, bei welcher in einer praktisch angemessenen Zeit von einigen Stunden das Ende erreicht wird, das sind  $\frac{1}{1}$ -n. Lösungen, so ist die erste Hälfte des Weges mit einer solchen Schnelligkeit, in wenigen Minuten, durchlaufen, daß eine titrimetrische Verfolgung gerade dieses wichtigsten Abschnittes unmöglich wird. Und untersuche ich anderseits so verdünnte Lösungen, daß der Anfang sich gut verfolgen läßt, das sind etwa  $\frac{1}{30}$ -n. Lösungen, so ist das Ende der Reaktion gar nicht zu erleben. Länger wie 1—2 Stunden sollte aber keine Reaktion ausgedehnt werden, weil nach dieser Zeit sekundäre Prozesse, wie Spaltung der Hydroxylaminsulfosäure in Monosulfosäure und Schwefelsäure in so starkem Maße auftreten, daß das Resultat verwischt wird. Es blieb also nichts übrig als das Studium der Reaktion zu beginnen an sehr verdünnten Lösungen, also an einem Gemisch von einem

Liter  $\frac{1}{32}$ -n. Nitrit mit drei Litern  $\frac{1}{32}$ -n. Bisulfit, und dann nach einigen Stunden, wenn mit diesem Gemisch nichts mehr anzufangen war, die Untersuchung fortzusetzen mit doppelt so starken Konzentrationen, also mit  $\frac{1}{16}$ -n. Lösungen, und so fort mit  $\frac{1}{8}$ -,  $\frac{1}{4}$ -,  $\frac{1}{2}$ - bis zu  $\frac{1}{1}$ -n. Lösungen herunter. Die verschiedenen so gefundenen Reihen wurden dann aneinander gesetzt und gaben zusammen ein getreues Bild des Verlaufs.

Sehr viel Mühe machte anfangs die Bestimmung der schwefligen Säure in diesen Lösungen, welche immer noch salpetrige Säure enthalten. Abgesehen davon, daß man auch hier nach den Grundsätzen verfahren muß, welche allein eine genaue Titration der schwefligen Säure durch Jod gewährleisten, also Einlaufenlassen der schwefligen Säure in Jod, nie umgekehrt, kommen hier noch einige erschwerende Momente in Betracht. Während nämlich Nitrite und Bisulfite bei sehr starker Verdünnung, also in etwa  $\frac{1}{100}$ -n. Lösungen nur sehr langsam aufeinander wirken, treten bei gleicher Verdünnung, freie schweflige und salpetrige Säure sehr schnell zusammen. Nun entsteht aber bei der Titration Jodwasserstoff; die Flüssigkeit wird also sauer, und es ist kein Zweifel, daß ein Teil der schwefligen und der salpetrigen Säure dadurch in Freiheit gesetzt wird. Ist Zeit genug vorhanden, daß die beiden aufeinander wirken können, so geht die entsprechende Menge schwefliger Säure für die Analyse verloren; man findet also zu wenig  $\text{SO}_2$ . Und ferner: es ist bekannt, daß Jodwasserstoff durch salpetrige Säure oxydiert wird. Das kann auch hier während der Titration geschehen; dabei entsteht, wenigstens nimmt man bisher so an, freies Jod, und Jod wirkt, wie bekannt, auch in den allerverdünntesten Lösungen mit außerordentlich großer Geschwindigkeit auf schweflige Säure ein. Hier haben wir also wieder eine Fehlerquelle, welche den Gehalt an schwefliger Säure zu niedrig erscheinen läßt; denn man verbraucht natürlich bei der Titration so viel Jod zu wenig, wie während der Titrationsdauer durch die gedachte sekundäre Reaktion entsteht.

Um festzustellen, wie man diese Fehlerquellen vermeidet, wurden ausgedehnte Versuchsreihen mit Lösungen, die bekannte Mengen von Nitrit und Monosulfit enthielten, welche beiden ja, wie wir schon gesehen haben, in der Kälte nicht aufeinander einwirken, ange stellt; und das Ergebnis ist, daß man in Gemischen, wie sie hier in Betracht kommen, die also nicht allzu große Mengen von Nitrit enthalten, die schweflige Säure genau bestimmen kann, wenn man

1. sich die nötige Gewandtheit angeeignet hat, um in höchstens 5 Sekunden mit der Titration fertig zu sein,
2. das Gemisch von Bisulfit und Nitrit in die Jodlösung laufen läßt, welche
3. so verdünnt sein muß, daß auf den Liter nicht mehr als 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung kommen.

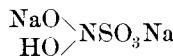
Zur Erfüllung dieser Bedingungen ist nötig, daß man vorher ungefähr weiß, wie viel Jodlösung man gebrauchen wird, man bringt dann eine Kleinigkeit weniger auf die notwendige Verdünnung — 1 Liter mit Stärke und Jod bereits hellblau gefärbten Wassers auf 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. J. —, läßt schnell das zu prüfende Nitritsulfitgemisch einfließen und vollendet die Titration eiligst mit einigen Tropfen Jodlösung. Nimmt man die schließlich auftretende Blaufärbung mit einem Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat fort, so hat man sehr schöne Gelegenheit, den Einfluß der oben genannten sekundären Reaktion, Einwirkung der salpetrigen Säure auf Jodwasserstoff, zu beobachten: nach etwa 10 Sekunden färbt sich die Lösung wieder blau, und nach einer Minute ist diese Färbung so tief, daß eine ganz erhebliche Menge von Thiosulfat zu ihrer Fortnahme nötig ist. Um diese Menge wäre natürlich die ganze Titration falsch ausgefallen, wenn sie die Zeit von einer Minute beansprucht hätte.

Nachdem so alle denkbaren Fehlerquellen festgestellt und ausgeschaltet waren, wurde mit den Versuchen begonnen in der Art, daß 10 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Nitritlösung auf das 32-fache verdünnt und mit 30 ccm ebenfalls auf das 32-fache verdünnter  $\frac{1}{1}$ -n. Bisulfitlösung bei Zimmertemperatur gemischt wurden. 50 ccm wurden sofort entnommen und sogleich mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein titriert. Dabei muß man als Ende der Titration eine kräftige Rotfärbung annehmen; eine schon vorher auftretende schwache Rosafärbung ist schon einem Gemisch von viel Monosulfit mit wenig Bisulfit eigen. Sofort nach dieser acidimetrischen Bestimmung wurden diese selben 50 ccm durch Eingießen in die ungefähr notwendige Menge entsprechend verdünnter (siehe oben)  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und Austitration mit Jod zur Schwefligsäurebestimmung verwandt. Nach 3 Minuten wurde eine zweite Titration mit neuen 50 ccm gemacht und so eine Stunde lang fortgefahren.

Allein es zeigte sich bald, daß noch eine Fehlerquelle da sein mußte, welche den Gehalt an schwefliger Säure zu niedrig erscheinen ließ; und als zur Ermittlung derselben einmal das Nitrit ganz fortgelassen wurde, da stellte sich heraus, daß man Bisulfit nicht so

titrieren darf, daß man es erst mit Natron neutralisiert und dann in dieser selben neutralen Lösung die schweflige Säure bestimmt. Denn während des Neutralisierens geht ein sehr beträchtlicher Teil der schwefligen Säure unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft in Schwefelsäure über; und als eingehende Versuche über diese auffallende Erscheinung angestellt wurden, da fand sich, daß Bisulfit durch eine bestimmte Menge Luft innerhalb einer gewissen Zeit relativ wenig oxydiert wird, Monosulfit unter den gleichen Umständen schon stärker, weitaus am stärksten aber ein Bisulfit, wenn man es während dieser Zeit zum Monosulfit neutralisiert. Ich will mich auf die Schlüsse, welche man aus dieser Beobachtung auf die Oxydation der schwefligen Säure im allgemeinen, auch bei der katalytischen Oxydation zu  $\text{SO}_3$ , sowie auf die Ursache der katalytischen Erscheinungen überhaupt, ziehen kann, heute nicht einlassen. Das würde uns viel zu weit vom Wege führen. Aber für den vorliegenden Arbeitsplan ergab sich aus diesen Erscheinungen der Schluß, daß man niemals ein und dieselbe Probe erst mit Alkali und dann mit Jod titrieren darf, sondern daß man dazu stets zwei verschiedene, aber natürlich zur selben Zeit genommene Proben des Nitritbisulfitgemisches anwenden muß.

Und dann ergaben die Titrationen in der Tat, daß die Reaktion nicht stetig verläuft, wie es der Fall sein müßte, wenn nach Divers' Anschaung je ein Molekül Nitrit sofort mit zwei Molekülen Bisulfit reagieren würde. Sondern die Reaktion verlief in den ersten 10 Minuten genau so, als verschwände Bisulfit, ohne daß Monosulfit gebildet wird; während die Natronzahl von 30 auf 20 fiel, ging die Jodzahl von 60 auf 40 herunter. Also im Tempo 1:2; für jeden ccm Natronlauge, welcher weniger gefunden wurde, als vorher, entfielen 2 ccm Jodlösung. Der Befund entspricht also für die ersten 10 Minuten meiner Annahme, daß zuerst ein Molekül Nitrit auf ein Molekül Bisulfit einwirkt, und daß dabei eine Substanz:



entsteht, welche auf Phenolphthalein neutral reagiert.

Und nachher ging die Reaktion im Tempo 1:1 weiter; der Natronverbrauch fiel von 20 auf 0, und der Jodverbrauch von 40 auf 20. Also wieder genau so, wie die Zahlen ausfallen müssen, wenn auf das Erstprodukt ein weiteres Molekül Bisulfit unter Entstehung von hydroxylaminidisulfosaurem Natrium wirkt.

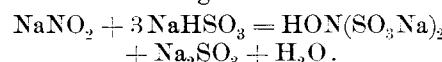
Eine Verbindung:



entstanden aus einem Molekül Nitrit und einem Molekül Bisulfit, existiert also doch; und sie verhält sich gegen Phenolphthalein wie ein neutrales Salz. Nur ist sie nicht zu fassen, weil sie unter dem Einfluß eines weiteren Moleküls Bisulfit schleunigst in die zweite, beständige Stufe, in das hydroxylaminidisulfosaure Salz übergeht.

Aber Sie werden einwenden: Warum bringt man, um nachzuweisen, daß eine Verbindung aus einem Molekül Nitrit mit einem Molekül Bisulfit entsteht, die beiden im Äquivalentverhältnis 1:3 zusammen? Warum läßt man nicht ein Molekül Nitrit mit nur einem Molekül Bisulfit oder gar mit noch weniger zusammen kommen und sorgt auf diese Weise dafür, daß ein zweites Molekül Bisulfit, welches auf das primäre Reaktionsprodukt weiter einwirken könnte, gar nicht vorhanden ist?

Die Antwort lautet seltsam: Weil unter diesen Umständen die Existenz des primären Produktes nicht nachweisbar ist. Bringt man ein Molekül Nitrit und ein Molekül Bisulfit zusammen, so bleiben genau zwei Drittel des Nitrits unverändert, und die Reaktion des Restes folgt glatt der mehrfach genannten Gleichung:



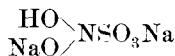
Ja selbst wenn ich die Bedingungen so wähle, daß in einen Überschuß von Nitrit wenig Bisulfit eintropft, so entspricht doch die nachweisbare Wirkung immer dieser Gleichung.

Das sieht gewiß paradox aus. Man denke: zwei Körper a und b, die sich im Verhältnis  $1a + 1b$  und  $1a + 2b$  miteinander verbinden können, sollen im Verhältnis  $1a + 3b$  gemischt, wenigstens primär, die Verbindung  $1a + 1b$  geben, und im Verhältnis  $1a + 1b$  miteinander zusammengebracht, soll  $1a + 2b$  entstehen? Und sogar, wenn ich  $2a$ ,  $3a$ ,  $10a$  mit  $1b$  zusammenbringe, soll  $1a + 2b$  entstehen, während  $1a + 1b$  eine existenzfähige Verbindung sein soll?

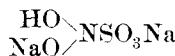
Und doch sind die Beobachtungen richtig und sogar leicht zu erklären. Das Verhältnis, in dem salpetrige und schweflige Säure miteinander zusammentreten, hängt nämlich weniger ab vom Mengenverhältnis der beiden zueinander, sondern vor allen Dingen davon, ob das Medium, in dem sie aufeinander wirken, mehr oder weniger sauer ist. Offenbar hat das primäre Produkt:



um so weniger Beständigkeit und tritt um so leichter mit einem zweiten Molekül Bisulfit zum sekundären Körper  $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$  zusammen, je mehr sich ihm die Möglichkeit bietet, in das Salz



überzugehen. Nun ist das Gemisch aus einem Molekül Nitrit und einem Molekül Bisulfit fast neutral; das Erstprodukt



bildet sich zwar, aber im Augenblick, wo es entstanden ist, zeigt es größere Affinität zu einem zweiten Molekül Bisulfit als das Nitrit selbst; und obwohl also letzteres reichlich vorhanden ist, tritt es doch nicht in entsprechendem Maße in die Wechselwirkung. Das Gemisch aus einem Molekül Nitrit und drei Molekülen Bisulfit ist schon saurer; das Reaktionsprodukt 1a + 1b bleibt daher wenigstens so lange beständig, daß man es durch Titrationen in verdünnten Lösungen nachweisen kann; nach wenigen Minuten aber geht es auch in die zweite Stufe 1a + 2b über. Sollte nicht, wenn ich noch einen Schritt weiter gehe und für dauernd saure Reaktion sorge, ein Punkt kommen, wo die erste Stufe genügend Beständigkeit und Widerstandskraft gegenüber der schwefligen Säure erhält, daß die Reaktion mit Vorliebe bei ihr stehen bleibt?

Diese Frage konnte leicht auf dem Wege des Versuches beantwortet werden, und dessen Antwort lautet: Freie schweflige und salpetrige Säure treten so gut wie ausschließlich im Molekularverhältnis 1:1 zur Verbindung:



Dihydroxylaminsulfosäure oder, was auf dasselbe herauskommt,  $\text{ONSO}_3\text{H}$ , Nitrososulfosäure, zusammen. Nur sehr große Überschüsse von schwefliger Säure bewirken die Entstehung der zweiten Stufe  $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$  oder gar der dritten Stufe  $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ .

Zum Nachweis dieser Verhältnisse, den ich Ihnen hier vorführen möchte, gebraucht man eine  $1/100$ -n. Lösung von salpetriger Säure, welche hergestellt wird durch Lösen von 10 ccm  $1/1$ -n.  $\text{NaNO}_2$  und 20 ccm  $1/1$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Liter. Diese Lösung enthält doppelt so viel Schwefelsäure als berechnet ist, um die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen, oder, was dasselbe sagen will, sie ist zu gleicher Zeit auch eine  $1/100$ -n. Schwefelsäure. Ich habe diesen Überschuß von Schwefelsäure gewählt, weil in einer solchen

Flüssigkeit der Nachweis von salpetriger Säure durch Jodkaliumstärke schneller und deutlicher erfolgt, als wenn kein Schwefelsäureüberschuß da ist. Im übrigen sind die Resultate dieselben, wenn man den Säureüberschuß etwas höher oder niedriger nimmt oder auch ganz fortläßt.

Diese  $1/100$ -n. salpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang beständig; sie läßt sich mit Alkali unter Anwendung von Phenolphthalein scharf titrieren, ebenso auch mit Permanganat, und gibt sogleich, wie auch einige Stunden später die berechneten Werte. Ich werde diese Lösung im folgenden kurzweg Salpetrigsäurelösung nennen.

Die schweflige Säure wendet man an in Gestalt einer  $1/10$ -n. Lösung, welche demnach 3,2 g  $\text{SO}_2$  im Liter enthält. Sie wird aufbewahrt in einer Flasche, wie sie in dieser Zeitschrift 1904, 584 beschrieben ist. Wenn diese Schwefligsäurelösung, wie sie im folgenden genannt werden soll, sich im Verhältnis  $1\text{SO}_2 : 1\text{HNO}_2$  mit der Salpetrigsäurelösung umsetzen soll, so müssen also 20 ccm der ersteren mit 100 ccm der letzteren gerade aufgehen.

Als Reagens für die salpetrige Säure wird Jodkaliumstärkelösung gebraucht, hergestellt durch Lösen von 1,66 g KJ und 20 g löslicher Stärke (von Merck bezogen) zum Liter. Da das Molekulargewicht des Jodkaliums 166 ist, so stellt diese Lösung eine  $1/100$ -n. KJ-Lösung vor.

Und nun gebe ich in einen Kolben von etwa 150 ccm Inhalt 120 ccm Salpetrigsäurelösung, pipettiere 20 ccm Schwefligsäurelösung hinein, setze einen Stopfen auf und schüttle einige Sekunden kräftig um. Alsdann gebe ich eine größere Menge (damit es nicht zu lange dauert, bis die Blaufärbung erscheint) also etwa 20 ccm Jodkaliumstärkelösung hinzu, und sie sehen, nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung tiefblau. Hier haben wir also offenbar Überschuß von salpetriger Säure.

Jetzt nehme ich einen Kolben von nur 100 ccm Inhalt, fülle 80 ccm Salpetrigsäurelösung hinein und füge wieder 20 ccm Schwefligsäurelösung hinzu. Nach dem Umschütteln gebe ich 2 ccm Jodkaliumstärkelösung hinein, aber eine Blaufärbung erscheint nicht, auch wenn ich noch so lange warte. Ja ich kann sogar aus einer Bürette verschiedene ccm  $1/10$ -n. Jodlösung zulaufen lassen, bis schließlich die Blauung auftritt. Hier haben wir also offenbar zu wenig salpetrige Säure, also zu Ende der Reaktion noch schweflige Säure.

80 ccm Salpetrigsäurelösung war also zu wenig, und 120 zuviel. Ich nehme jetzt einen Kolben von 125 ccm Inhalt, gebe 100

Salpetrigsäurelösung hinein, wieder 20 schweflige Säure, stopfe wieder zu und schüttle kräftig um. Nach Zusatz von 2 ccm Jodkaliumstärke bleibt die Lösung hell, aber es genügen wenige Tropfen  $1/10$ -n. Jodlösung, um sie tiefblau zu färben. Dieser Versuch zeigt uns genau das Verhältnis, in dem beide Körper aufeinander einwirken: Ein Molekül salpetrige Säure auf ein Molekül schweflige Säure.

Die nächste Frage ist nun: Was ist in dieser Reaktionsflüssigkeit enthalten? Ist die Reaktion wirklich nach der Gleichung

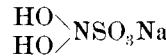


verlaufen? Haben wir hier eine Lösung von Nitrosulfosäure? Oder sollte vielleicht die salpetrige Säure nur als Oxydationsmittel gewirkt haben, etwa im Sinne der Gleichung:



Um diese Frage zu beantworten, ist zunächst ein auf dem beschriebenen Wege erhaltenes Reaktionsgemisch, bei dem jedoch zur Herstellung der Salpetrigsäurelösung an Stelle von 20 ccm  $1/1$ -n. Schwefelsäure nur 10 ccm und zwar  $1/1$ -n. Salzsäure dienten, qualitativ untersucht worden. Es wurden 100 ccm, dieser möglichst genau eingestellten  $1/100$ -n. Salpetrigsäurelösung mit genau 20 ccm  $1/10$ -n.  $\text{SO}_2$  in Reaktion gebracht, nach wenigen Sekunden Schüttelns war keins von beiden mehr nachzuweisen, und nun wurde Chlorbaryum zugefügt. Augenblicklich fiel ein dicker Niederschlag von Baryumsulfat. Schwefelsäure ist also vorhanden. Ist aber alle schweflige Säure in Schwefelsäure übergegangen?

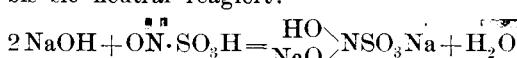
Die Antwort konnte vielleicht durch eine acidimetrische Titration erteilt werden. Im Falle alle schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt war, mußten 20 ccm  $1/10$ -n. Natronlauge zur Neutralisation gebraucht werden. In der Tat wurden beinahe 20, in der Regel 19,5—19,7  $1/10$ -n. Natronlauge gefunden. Aber dies Ergebnis wäre auch mit einer Nitrosulfosäure zu vereinbaren gewesen; denn wir haben ja vorhin schon gesehen, daß das Salz



gegen Phenolphthalein als Säure reagiert, und daß erst das Salz



neutral ist. Ist dem so, so muß eine Nitrosulfosäure 2 Moleküle  $\text{NaOH}$  aufzunehmen, bis sie neutral reagiert:



Eine quantitative Fällung der Reaktionsflüssigkeit mit Chlorbaryum ergab die berech-

nete Menge von Baryumsulfat. Aber das ist kein Wunder; denn zur Fällung mußte man zum Sieden erhitzen, und daß die Nitrosulfosäure das nicht ohne Zersetzung vertragen würde, hätte man voraussagen können. Ich änderte daher die Methode von Wolf Müller, Schwefelsäure mittels Benzidin zu bestimmen so um, daß man die Fällung in der Kälte vornehmen konnte<sup>4)</sup>. Wieder dasselbe Resultat. Man mag versuchen, was man will; immer verhält sich die Lösung als eine solche von Schwefelsäure.

Da aber immerhin der Fall nicht undenkbar war, daß eine in der Lösung vorhandene Nitrosulfosäure sich erst im Augenblick des Absättigens beim Titrieren, oder beim Fällen mit Benzidinlösung, selbst in der Kälte, unter Schwefelsäurebildung zersetzt, so wurde noch ein Versuch angestellt, der unbedingten Aufschluß versprach. Es wurde nämlich das aus 100 ccm Salpetrigsäurelösung und 20 ccm Schwefligsäurelösung entstandene Reaktionsgemisch, welches keine der beiden Komponenten mehr enthielt, nochmals mit 20 ccm Schwefligsäurelösung gemischt. War Nitrosulfosäure,  $\text{ONSO}_3\text{H}$ , vorhanden, so mußte man erwarten, daß sie sich mit diesem zweiten Molekül schwefliger Säure zur Hydroxylamin-disulfosäure,  $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , kondensieren würde. Aber auch davon war nichts zu bemerken; die zweiten 20 ccm schwefliger Säure wurden durch nachfolgende Jodtitration in Gestalt von 20 ccm  $1/10$ -n. Jodlösung restlos wieder gefunden.

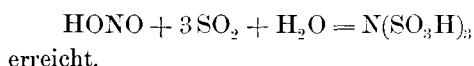
Nach alledem wäre Veranlassung gewesen, die Annahme der intermediären Bildung von Nitrosulfosäure nach Gleichung 1) fallen zu lassen und eine direkte Oxydation der schwefligen Säure nach Gleichung 2) anzunehmen, wenn nicht eine einfache Abänderung des eben beschriebenen Versuches mit 2 Molekülen schwefliger Säure schließlich doch auf den richtigen Weg, nämlich den der Gleichung 1) geführt hätte. In der Annahme nämlich, die primär gebildete Nitrosulfosäure zerfälle dermaßen schnell, daß das zweite hinterher gegebene Molekül schwefliger Säure schon zu spät komme, um sie noch vorzufinden, wurden jetzt 100 ccm Salpetrigsäurelösung direkt mit 40 ccm Schwefligsäurelösung auf einmal gemischt. Und da zeigte die Titration mit Jod, daß man nicht die 20 ccm schweflige Säure wieder findet, welche zuviel vorhanden sind, wenn man eine einfache Oxydation annimmt, sondern nur noch 15 davon. Und als dann 100 ccm Salpetrigsäurelösung mit 100 ccm Schwefligsäurelösung gemischt wurden, also

<sup>4)</sup> Diese Z. 1903, 617 u. 818.

im Molekularverhältnis 1:5, da fand man nur 60 schweflige Säure wieder; von den fünf Molekülen hatten also zwei eingewirkt nach der Gleichung:



Als aber gar 100 ccm Salpetrigsäurelösung mit 400 ccm Schwefligsäurelösung zusammen kamen, also im Molekularverhältnis 1:20, da lief die Reaktion unter dem Druck dieses großen Überschusses durch alle drei Phasen. Es wurden nur 17 von diesen 20 Molekülen wiedergefunden; hier haben wir also die Endreaktion:

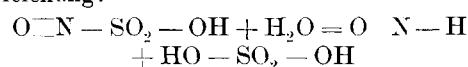


Und damit ist der Verlauf der Reaktion aufgeklärt. Diese höheren Stufen können nicht entstehen, wenn nicht Nitrososulfosäure als erste Stufe entstanden ist. Nur kann man sie nicht nachweisen, weil sie bei nahe momentan zerfällt. Wenn sie aber im Augenblick des Entstehens noch mehr schweflige Säure vorfindet, so reagiert sie mit dieser weiter und hinterläßt damit Spuren ihres Daseins.

Aber ein anderes sieht man bei dieser Gelegenheit auch. Die salpetrige Säure, welche fast momentan und quantitativ sich mit einem Molekül schwefliger Säure verbindet, nimmt ein zweites und gar ein drittes Molekül nur unter dem Druck eines sehr großen Überschusses von schwefliger Säure auf. Ganz anders, wie bei der Wirkung von Nitriten auf Bisulfit, wo mit Leichtigkeit über die erste Phase weg in die zweite eingetreten wird, haben wir hier, bei der Wirkung der freien Säuren aufeinander, eine große Neigung zum Beharren in der ersten Phase. Hier finden wir auch die Erklärung für die Tatsache, daß man einen Bleikammerbetrieb, wenn auch nicht rationell, so führen kann, daß die Gase schweflige Säure im Überschuß enthalten. Unter diesen Verhältnissen geht freilich ein Teil der salpetrigen Säure in das Spaltungsprodukt der dritten Phase, in Ammoniak über, wie ich selbst früher nachgewiesen habe<sup>5)</sup>, aber es bleibt doch immer bei einem sehr kleinen Teil. Andernfalls wäre ja augenblicklich alle salpetrige Säure für den Prozeß verloren.

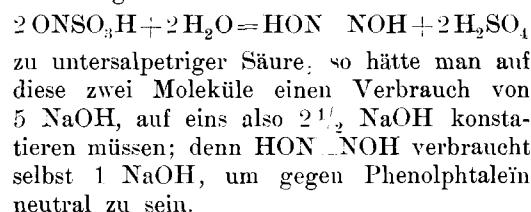
Haben wir nun gesehen, daß aus salpetriger und schwefliger Säure zuerst Nitrososulfosäure,  $\text{ONSO}_3\text{H}$ , entsteht, welche jedoch bei Gegenwart von Wasser sofort wieder zerfällt, so stehen wir jetzt vor der Frage: In was zerfällt sie? Das eine Bruchstück, die

Schwefelsäure, kennen wir schon und wissen, daß es in berechneter Menge entsteht. Was aber wird aus dem stickstoffhaltigen Rest? Zerfällt die Nitrososulfosäure, was am nahesten läge, unter Wasseraufnahme nach der Gleichung:



in Schwefelsäure und den Rest  $\text{O} \cdot \text{N} - \text{H}$ ? Oder ist dieser Rest nicht beständig und gibt sofort unter Austritt von Wasser Stickoxydul,  $\text{N}_2\text{O}$ ? Oder tritt unter diesen Umständen die jetzt recht gut bekannte undersalpetrige Säure auf, welche wohl zweifellos die Formel  $\text{HO} - \text{N} \cdot \text{N} - \text{OH}$  besitzt?

Wir wollen diese Fragen rückwärts durchnehmen. Zunächst läßt sich aller mit Sicherheit nachweisen, daß undersalpetrige Säure hier nicht auftritt. Diese Säure bildet ein ganz charakteristisches gelbes Silbersalz, welches in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich ist. Ein solches Silbersalz habe ich aus den Reaktionsprodukten von einem Molekül salpetriger Säure auf ein Molekül schwefliger Säure nie isolieren können, während die Fällung aus Flüssigkeiten, die wirklich undersalpetrige Säure enthielten, mit Leichtigkeit gelang. Zudem haben wir vorhin schon gehört, daß Nitrososulfosäure, mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein titriert, auf ein Molekül je zwei Moleküle NaOH gebraucht, indem sie dabei, wenn das nicht schon vorher geschehen ist, in Schwefelsäure zerfällt und in den neuen Körper, welcher also offenbar kein Natron verbraucht. Zerfiele die Nitrososulfosäure aber nach der Gleichung:



Und so entsteht also hier nicht.

Ein Auftreten von Stickoxydul würde mit allen beobachteten Reaktionen übereinstimmen. Und in der Tat entweicht Stickoxydul, wenn man mit einigermaßen konzentrierten Flüssigkeiten arbeitet und diese mäßig warm werden läßt. Wenn man sie aber kühl hält, so bemerkt man diese Gasentwicklung nicht, und es läßt sich leicht beweisen, daß dies Ausbleiben keineswegs daher röhrt, daß Stickoxydul gelöst bleibt. Ein Gemisch von 100 ccm Salpetrigsäurelösung und 20 ccm Schwefligsäurelösung, welches keines von beiden mehr enthält, verbraucht nämlich ganz

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. 241, 248 u. 248, 130.

erhebliche Mengen von Permanganatlösung, bis es bleibend gerötet wird. Untersucht man es gleich nach dem Mischen, so kann man bis zu 16 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat zufügen. Einige Minuten später ist der Verbrauch schon auf ungefähr 10 gefallen, und nach einigen Stunden kann man nur noch 2-3 konstatieren. Nun ist Stickoxydul gegen Permanganat gänzlich indifferent, wovon ich mich noch ausdrücklich überzeugt habe. Die Lösung enthält also eine andere Stickstoffverbindung, welche noch chemische Aktivität besitzt, aber sie in Zeit von einigen Stunden, dann offenbar unter Zersetzung in Stickoxydul und Wasser, verliert. Und diese Stickstoffverbindung kann nichts anderes sein, wie der Körper  $O^-N-H$ . Ich habe ihm, als ich diesen Vortrag hielt, den Namen Hydrostickoxyd beilegen wollen. Inzwischen sehe ich aber, daß auch ein anderer Forscher, Angelii<sup>6)</sup>, ihm auf der Spur ist und die Substanz Nitroxyl benannt hat. So will auch ich sie in Zukunft nennen.

Die Eigenschaften des Nitroxyls kann man nach obigem mit einiger Sicherheit angeben. Es ist eine neutrale Substanz, sehr unbeständig, zersetzt sich auch in wässriger Lösung, wenigstens bei Gegenwart von ein wenig Schwefelsäure, wie sie ja hier immer vorhanden sein muß, in Stickoxydul und Wasser und wird von Permanganat in saurer Lösung oxydiert. Dabei tritt aber keineswegs eine glatte Oxydation zu Salpetersäure ein; denn in diesem Fall hätte man in obigem Beispiel nicht 16 ccm, sondern 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat gebrauchen müssen. Dieser Minderverbrauch wird weniger auffallend erscheinen, wenn man in Rücksicht zieht, daß auch Hydroxylamin durch Permanganat nicht glatt zur Salpetersäure zu oxydieren ist<sup>7)</sup>, sondern selbst bei  $100^{\circ}$  nur so viel gebraucht, als ginge es in Stickoxyd über. Auch bei der Oxydation des Hydroxylamins entsteht nämlich intermediär das Nitroxyl, wie ich demnächst nachweisen werde.

Vollständig zerfällt das Nitroxyl aber in kalter wässriger Lösung auch nach Tagen nicht; die beschriebenen Lösungen reduzieren immer noch etwas Permanganat. Ein Kochen von 5 Minuten Dauer zerstört es aber vollständig. Ich habe früher<sup>8)</sup> eine Bestimmungsmethode für Hydroxylamin angegeben, die nach allem, was mir inzwischen bekannt geworden ist, auch heute noch die einzige ist, welche wirklich scharfe Resultate gibt. Bei dieser Methode wird etwa  $\frac{1}{10}$  g salzaures Hydroxylamin mit 20 ccm einer kalt ge-

sättigten Eisenammoniakalaunlösung nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mindestens 5 Minuten lang kräftig gekocht; dann kühlte man ab und titrierte das entstandene Eisenoxydulsulfat mit Permanganat. Man verbraucht dann genau so viel Permanganat, als einer Oxydation des Hydroxylamins zu Stickoxydul entspricht. Die Erfahrung hatte gelehrt, daß ein 5 Minuten dauerndes Kochen notwendig sei, aber der Grund dafür war mir immer unklar geblieben. Jetzt erst sehe ich, daß bei der Oxydation des Hydroxylamins durch Eisenoxydulsulfat Nitroxyl entsteht; wenn ich aber nicht 5 Minuten lang kochte, so ist es nicht vollständig in Stickoxydul und Wasser zerfallen und verbraucht selber etwas Permanganat. Die Analyse resultate fallen also, wie es auch in Wirklichkeit geschieht, zu hoch aus, sobald man die Kochzeit abkürzt.

Doch ist hier nicht Zeit, über die verschiedenen Oxydationsmethoden zu berichten, welche Hydroxylamin in Nitroxyl überführen. Ich will Ihnen nur noch eine Reduktionsmethode verführen, welche sich eng an unser Verfahren, salpetrige Säure mittels schwefriger Säure durch die Nitrososulfosäure hindurch in Nitroxyl umzuwandeln, anschließt: Zinnchlorür reduziert salpetrige Säure glatt zu Nitroxyl. Und zwar geht diese Reduktion so glatt, daß man versucht wäre, die Titration mit salzsaurer Zinnchlorürlösung als Bestimmungsmethode für Nitrit zu empfehlen, wenn nicht zur Nitritanalyse in der Permanganatmethode ein vollkommen zufrieden stellendes Verfahren vorläge, und wenn nicht ein Umstand das Ende der Reaktion etwas unscharf gestalten würde, von dem wir nachher noch ausführlicher sprechen müssen: der Umstand nämlich, daß während des Titrierens das anfänglich gebildete Nitroxyl auf noch nicht in Reaktion getretene salpetrige Säure unter Bildung von Stickoxyd einwirkt, welches sich an der Luft wieder zu salpetriger Säure oxydiert und so die Resultate ein wenig zu hoch erscheinen macht.

Ich habe hier eine  $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorürlösung, von der 10 ccm genau 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung entsprechen. Sie ist hergestellt durch Lösen von 500 g kristallisiertem Zinnchlorür in 500 g starker Salzsäure und Verdünnen auf ungefähr das 70-fache; schließlich wurde sie genau einer  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung gleichgestellt. Mit dieser Zinnchlorürlösung kann ich ganz dieselben Versuche anstellen, wie vorhin mit  $\frac{1}{10}$ -n. schweflige Säure. Ich gebe 120 ccm Salpetrigsäurelösung in einen Kolben, füge 20 ccm Zinnchlorür zu, schüttle um und weise durch Jodkaliumstärke nach, daß hier salpetrige Säure im Überschuß vorhan-

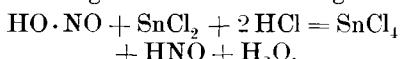
<sup>6)</sup> Berl. Berichte 1904, 2390.

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. 241, 188.

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. 241, 190.

den ist; die Flüssigkeit wird tiefblau. Und in einem zweiten Versuch nehme ich nur 80 ccm salpetrige Säure, schüttle wieder mit 20 ccm Zinnchlorür und setze ebenfalls Jodkaliumstärke zu; sie färbt sich nicht, und ich kann sogar  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zutropfen lassen, ohne daß Blaufärbung eintritt, der beste Beweis, daß hier Zinnchlorür im Überschuß vorliegt.

Und wenn ich schließlich 100 ccm auf 20 ccm nehmen würde, so könnte ich mit genau eingestellten Lösungen den Nachweis führen, daß weder salpetrige Säure, noch Zinnchlorür zum Schluß vorhanden sind; die Reaktion folgt also der Gleichung:



Beim Zinnchlorür habe ich gegenüber der schwefligen Säure den Vorteil, daß die gleiche Reaktion auch stattfindet, wenn die Lösungen nicht sauer sind. Ich kann hier mit Natriumnitrit arbeiten und mit der milchigen Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Zinnchlorür ohne Zusatz von Säure in Wasser löst. Infolgedessen kann ich die beiden Komponenten sehr konzentriert zusammen bringen. Ich kann die Lösungen mit Leichtigkeit so stark nehmen, daß die Flüssigkeitsmenge nicht reichen würde, um Stickoxydul, wenn es entstünde, gelöst zu halten. Trotzdem entweicht, wenn ich für gute Abkühlung sorge, kein Gas, ein Beweis, daß auch hier kein Stickoxydul entsteht, sondern zunächst Nitroxyl. Erst beim Erwärmen der Mischung tritt kräftige Stickoxydulentwicklung ein.

Sehr lehrreich ist bei dieser Reaktion, daß auch dann fast ausschließlich Stickoxydul entsteht, wenn ich bedeutende Überschüsse von Nitrit anwende. Man kann sogar in starke warme Nitritlösung die Zinnchlorürlösung eintröpfeln lassen und erhält doch einen regelmäßigen Strom von ziemlich reinem Stickoxydul. Stickoxyd ist nur dann in größeren Mengen beigemischt, wenn man eine saure Zinnchlorürlösung anwendet; in diesem Falle ist es offenbar durch sekundäre Reaktion von salpetriger Säure auf Nitroxyl entstanden.

Nachdem wir nun gesehen haben, daß Nitrososulfosäure nicht direkt in Stickoxydul und Schwefelsäure zerfällt, in welchem Falle sie natürlich nicht zur Erklärung des Bleikammerprozesses herangezogen werden könnte, da hier der Stickstoff auf Nimmerwiedersehen verschwunden wäre, sondern, daß zuerst Nitroxyl entsteht, kommen wir zu der wichtigsten aller hier aufzuwerfenden Fragen: Ist wirklich, wie ich von jeher angenommen habe,

salpetrige Säure imstande, Nitroxyl oder Nitrososulfosäure in Stickoxyd überzuführen, also in eine für den Kammerprozeß nutzbare Stickstoffverbindung? Zunächst also, wie verhält sich Nitroxyl gegen salpetrige Säure?

Will man die Einwirkung dieser beiden aufeinander untersuchen, so muß man in Rückicht ziehen, daß Nitroxyl kein längere Zeit haltbarer Körper ist; man wird ihn also zweckmäßig mit salpetriger Säure zusammen kommen lassen im Augenblick, wo er entsteht. Und diese Forderung ist sehr leicht zu erfüllen mit Hilfe unserer  $\frac{1}{100}$ -n. Salpetrigsäurelösung und der  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefligsäure- oder Zinnchlorürlösung. Während wir nämlich bisher 100 ccm der ersten Lösung auf einmal mit 20 ccm der zweiten mischten und dabei vollständiges Verschwinden beider Komponenten konstatieren konnten, lassen wir jetzt zu 100 ccm Salpetrigsäurelösung das  $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorür tropfenweise aus einer Bürette zufließen. Dabei entwickelt jeder einfallende Tropfen des Reduktionsmittels etwas Nitroxyl, das mit dem großen Überschuß an salpetriger Säure in Berührung bleibt. Entsteht dabei wirklich, wie meine Vermutung war, Stickoxyd, so kann es nicht ausbleiben, daß dieses Stickoxyd sich mit Hilfe des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs oxydiert und damit zunächst salpetrige Säure bildet. Diese kann nun wieder in Reaktion treten; es entsteht wiederum Nitroxyl und daraus Stickoxyd, und sollte der Sauerstoffgehalt der Lösung zu dessen Oxydation schließlich nicht ausreichen, so sorgt das Schütteln während der Titration schon dafür, daß neuer aus der Luft aufgenommen wird. Kurz, wenn meine Annahmen sich als richtig erweisen, muß eine Regeneration der salpetrigen Säure stattfinden mit dem Erfolg, daß viel mehr als 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorür bei der Titration verbraucht werden.

Stellen wir also den Versuch an. Ich bringe 100 ccm Salpetrigsäurelösung in einen Erlenmeyer-Kolben, gebe als Indikator für die salpetrige Säure 2 ccm meiner Jodkaliumstärkelösung hinein; die Lösung färbt sich sofort tiefblau; und nun lasse ich tropfenweise unter Schütteln  $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorür zulaufen. Dabei bemerken Sie zunächst, daß schon durch wenige Tropfen vollständige Entfärbung erzielt wird. Warte ich einen Augenblick, so färbt sich die Flüssigkeit wieder blau, um durch einen frischen Tropfen Zinnchlorür wieder entfärbt zu werden. Durch richtige Regulierung des Bürettenauslaufs kann ich es dahinbringen, daß je ein Tropfen Entfärbung bewirkt, und daß, bis der nächste Tropfen fällt, wieder Blaufärbung eingetreten ist. Die Erklärung für diese Erscheinung, welche das Titrieren

hier ganz anders aussehen läßt, wie sonst, ist, daß die Reduktion der Jodstärke viel schneller erfolgt, als ihre Wiederoxydation durch salpetrige Säure, und ferner, daß auch die Einwirkung von Zinnchlorür auf salpetrige Säure ein relativ langsam verlaufender Prozeß ist. Jeder einfallende Tropfen Zinnchlorür entfärbt also zunächst die Jodstärke, und was dann an Zinnchlorür von ihm übrig bleibt, wirkt auf die salpetrige Säure ein; allmählich bildet dann, nachdem alles Zinnchlorür verbraucht ist, die salpetrige Säure die Jodstärke zurück.

Volhard<sup>9)</sup> hat diese Erscheinung schon vor 25 Jahren beobachtet für den Fall, daß schweflige Säure mit salpetriger Säure zusammenkommt. Seine Erklärung dafür lautet anders. Auch sie trifft unter gewissen Umständen, auf welche wir noch kommen werden, zu.

Kehren wir jedoch zu unserer Titration zurück. Sie sehen, daß dieselbe äußerst langsam vorwärts geht. In dem Maße, wie die salpetrige Säure verschwindet, muß ich sogar das Tempo, in welchem das Zinnchlorür zutropft, noch mehr verlangsamen, wenn die Flüssigkeit sich vor jedem neuen Tropfen wieder blau gefärbt haben soll. Wir können den Versuch in der Vorlesung unmöglich zu Ende bringen und brechen ihn daher vorzeitig ab. Wir können das umso eher, als er, zu Ende geführt, keineswegs das Ergebnis liefert, welches ich erwartet hatte. Es werden freilich statt 20 ccm Zinnchlorür etwa 22 gebraucht, und es scheint demnach eine gewisse Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitroxyl und damit eine unbedeutende Regeneration der Salpetersäure stattzufinden, aber jedenfalls ist sie viel zu gering, um mit der Regeneration in den Bleikammern, wo dasselbe Molekül salpetriger Säure vielleicht hundertmal auf schweflige Säure einwirkt, bis es in Verlust gerät, verglichen zu werden.

Ich hätte freilich den Versuch so anordnen können, daß er viel flotter verlaufen wäre, indem ich einfach an Stelle der 2 ccm Jodkaliumstärkelösung 10 ccm oder noch mehr als Indikator angewandt hätte. Unter diesen Umständen kommt die Blaufärbung schneller wieder, und der Verbrauch an Zinnchlorür hebt sich auf 25 ccm und mehr. Aber ich will Ihnen nicht verschweigen, daß wir hier einem Irrtum verfielen, wollten wir aus diesem Mehrverbrauch Schlüsse zugunsten meiner Annahmen ziehen. Denn in diesem Falle ist es der Jodwasserstoff, welcher, wie ich durch besondere Versuche nachgewiesen habe, nach einer Reaktion, die ich ein anderes Mal

darlegen werde, auf salpetrige Säure in der Weise wirkt, daß aus  $HJ$  und  $HO \cdot NO$  schließlich  $H_2O$ ,  $NO$  und  $J$  entsteht. Das  $NO$  oxydiert sich natürlich schleunigst wieder zu salpetriger Säure, und das freie Jod führt beim Titrieren mit Zinnchlorür wieder in Jodwasserstoff über; das Spiel kann demnach von neuem beginnen. Hier wirkt also das Jod geradezu als Katalysator, indem durch seine Anwesenheit die sonst sehr langsam verlaufende Oxydation des Zinnchlorürs stark beschleunigt wird. Das ist auch Volhards Erklärung dieses Versuches; und ein Beweis für ihre Richtigkeit liegt darin, daß man hier deutlich sieht, wie die Blaufärbung immer von der Oberfläche der Flüssigkeit her, wo ständig frischer Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird, nach unten fortschreitet. Ganz anders ist die Erscheinung aber, wenn ich, wie Sie eben sahen, nur 2 ccm Jodkaliumstärkelösung als Indikator anwende. Da trat die Blaufärbung stets wie mit einem Schlag durch die ganze Flüssigkeitsmasse ein, und die Erklärung dafür ist schon oben gegeben. Die katalytische Wirkung des Jods bleibt bei diesen kleinen Mengen ohne Bedeutung.

Also mit der Wirkung der salpetrigen Säure auf Nitroxyl in wässriger Lösung ist es nichts, oder wenigstens so gut wie nichts. Indes in der Bleikammer haben wir keine wässrigen Lösungen, sondern ziemlich starke Schwefelsäure als Lösungsmittel. Sollte nicht doch eine Wirkung von salpetriger Säure auf Nitroxyl nachweisbar sein, wenn größere Mengen von Schwefelsäure anwesend sind?

Wiederholen wir also den Versuch und geben zu den 100 ccm Salpetrigsäurelösung noch 10 ccm  $10/1$ -n. Schwefelsäure und so dann wieder 2 ccm Jodkaliumstärke. Sie sehen, hier kann ich weit schneller titrieren als vorher. Aber das ist eine Erfahrung, die man immer macht: Je mehr freie Säure anwesend ist, desto schneller färbt salpetrige Säure die Jodkaliumstärke blau. Das Endergebnis ist darum nicht wesentlich anders als vorher; ich verbrauche statt 20 vielleicht 25 ccm Zinnchlorür; aber damit ist das Ende erreicht.

Wir wissen jetzt also, salpetrige Säure wirkt auf das durch Zinnchlorür gebildete Nitroxyl nicht wesentlich ein, selbst dann nicht, wenn ziemlich viel Schwefelsäure anwesend ist. Und damit können wir auch vorher sagen, was geschehen wird, wenn wir das Zinnchlorür durch schweflige Säure ersetzen: Der Vorgang wird genau derselbe sein; denn die zuerst entstehende Nitrososulfosäure zersetzt sich, wie wir schon wissen, bei nahe augenblicklich in Schwefelsäure und Nitroxyl.

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. 198, 334.

Stellen wir also den Versuch an. 100 ccm Salpetrigsäurelösung, durch 2 ccm Jodkaliumstärke blau gefärbt, wird unter Umschütteln mit Schwefligsäurelösung titriert. Das Bild ist genau dasselbe, wie bei dem Versuch mit Zinnchlorür, nur daß die weiße Trübung von ausgeschiedener Zinnsäure, welche bei allen jenen Versuchen auftrat, hier ausbleibt. Aber das Wiedereintreten der Blaufärbung braucht hier beinahe noch mehr Zeit wie dort, und wenn wir den Versuch zu Ende führen wollten, so würden wir einen Verbrauch an Schwefligsäurelösung feststellen, der, wie oben auch, nicht wesentlich über 20 ccm hinausgeht.

Doch das war, wie gesagt, vorauszusehen. Immerhin ist es gut, daß wir den Versuch angestellt haben; denn nicht immer trifft die Voraussage ein. Wollten wir z. B. auf die Erfahrungen, welche wir soeben mit dem Zinnchlorür gemacht haben, weiter bauen, so würden wir den gleichen Mißerfolg, den wir dort mit Zusatz von Schwefelsäure gehabt haben, auch hier in Aussicht stellen. Aber da hätten wir uns gründlich getäuscht. Ich will einmal zuerst den Versuch unter Zusatz von nur 1 ccm  $^{10/11}$ -n. Schwefelsäure wiederholen. Sie sehen ein ganz anderes Bild. Ich kann die Schwefligsäurelösung außerordentlich rasch zutropfen lassen; unter der Hand wird die Lösung immer wieder blau, und in ganz kurzer Zeit habe ich an die 30 ccm verbraucht, erheblich mehr als die berechnete Menge.

Nun will ich zu neuen 100 ccm Salpetrigsäurelösung 2 ccm Jodkaliumstärkelösung und 10 ccm  $^{10/11}$ -n. Schwefelsäure geben, also dieselbe Menge, welche sich bei der Reaktion mit Zinnchlorür als nutzlos erwiesen hat. Jetzt titriere ich mit Schwefligsäurelösung, und da sehen Sie etwas Wunderbares: Ich kann die Bläbung durch Tropfenlassen gar nicht mehr zum Verschwinden bringen. Ich muß den Bürettenhahn ganz öffnen und einen starken Flüssigkeitsstrahl austreten lassen, und schließlich gelingt es mir auch, die Aufhellung zu erzwingen, aber — da ist die Bürette schon leer; und im Handumdrehen ist die Blaufärbung wieder da. Über 50 ccm Schwefligsäurelösung, also fast drei Moleküle schwefliger Säure sind in kürzester Frist durch ein Molekül salpetriger Säure in Schwefelsäure übergeführt worden, und noch ist die Wirksamkeit der Stickstoffverbindung nicht erschöpft. Hier haben Sie wirklich eine Bleikammer im Wasserglase, eine Regeneration der salpetrigen Säure von greifbarer Deutlichkeit. Es ist auch ein leichtes, jetzt zu zeigen, daß der Sauerstoff der Luft zum Erfolg notwendig ist. Schüttle ich die sal-

petrige Säure kräftig, so daß sie ständig durchlüftet wird, so kann ich große Mengen von schwefliger Säure in ihr unterbringen, ohne daß die Blaufärbung verschwindet. Schwenke ich sanft um, so ist bald ein Punkt erreicht, wo sie farblos wird, und gieße ich jetzt die helle Flüssigkeit in einen Zylinder, so sieht man genau, wie sie sich allmählich von oben her blau färbt.

Wenn ich nun die Menge der Schwefelsäure vermehre, so werden die Resultate immer noch besser, nur kommt bald ein Punkt, wo der Versuch in der Vorlesung nicht mehr so gut zu zeigen ist, weil die Jodkaliumstärke als Indikator versagt und in Gegenwart von stärkerer Schwefelsäure nicht mehr durch salpetrige Säure gebläut wird. Man muß sich dann mit der Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier helfen. Und schließlich kann man auch nicht mehr mit wässriger Lösung von schwefliger Säure arbeiten, weil dadurch eine zu starke Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit hervorgerufen wird; man muß sie also entweder in verdünnter Schwefelsäure lösen, oder, noch besser, man leitet sie in Gasform ein. Nähert man sich aber zuletzt den Konzentrationen, welche in den Bleikammern üblich sind, so ist auch das nicht mehr angängig, denn in derartiger Schwefelsäure ist salpetrige Säure in so geringem Maße löslich, daß man mit ihr kaum mehr Versuche anstellen kann. Will man unter diesen Umständen die nötigen Reagenzien: Salpetrige Säure, schweflige Säure, Wasser und Luft aufeinander einwirken lassen, so muß man sie teils in Gasform, teils als verstäubte Flüssigkeit, also als Nebel anwenden, wie es eben in der Bleikammer geschieht.

Wir sehen also deutlich einen ganz allmählichen Übergang von der analytisch verfolgbaren Reaktion zwischen sehr verdünnter salpetriger und schwefliger Säure durch mäßige Schwefelsäurekonzentrationen hindurch bis zu den starken Säuren, welche in der Bleikammer eine Rolle spielen. Was liegt näher, als die Annahme, daß die chemische Reaktion in der Bleikammer dieselbe ist, wie in der verdünnten Lösung?

Indes vorläufig kennen wir einen wesentlichen Teil dieser Reaktion noch gar nicht. Wir wissen ja noch nicht, wie es kommt, daß das Nitroxyl, welches mit Hilfe von Zinnchlorür aus salpetriger Säure hergestellt ist, auf salpetrige Säure kaum einwirkt, gleichgültig ob wenig Schwefelsäure anwesend ist, oder viel, während das Nitroxyl, wenn es mit Hilfe von schwefliger Säure hergestellt wird, bei Ab-

wesenheit von Schwefelsäure auch nicht, bei Anwesenheit aber sehr gut auf salpetrige Säure einwirkt, und zwar unter Bildung von chemisch wertvollen Stickstoffverbindungen, vermutlich also vom Stickoxyd. Um diesen Unterschied zu erklären, müssen wir eine Annahme machen, deren Beweis vorläufig aussteht, die jedoch hochgradige innere Wahrscheinlichkeit besitzt. Wir müssen annehmen, daß die Schwefelsäure die Nitrososulfosäure vor dem Zerfall schützt, und daß der ganze Unterschied zwischen Zinnchlorür und schwefliger Säure darin liegt, daß im ersten Falle Nitroxyl, im zweiten aber Nitrososulfosäure mit der salpetrigen Säure zusammenkommt. Ersteres wirkt kaum darauf ein, letztere aber sehr stark.

Der strikte Nachweis, daß Nitrososulfosäure bei Gegenwart von viel Schwefelsäure nicht so schnell zerfällt, wie ohne diese, dürfte freilich schwer zu führen sein. Aber ein Analogon läßt sich nachweisen: auch bei Gegenwart von viel Salzsäure zeigt Nitrososulfosäure die gleiche höhere Beständigkeit. Zum Nachweis stelle ich eine Salpetrigsäurelösung her, indem ich 10 ccm  $\frac{1}{1}-n$ . Nitritlösung, 20 ccm  $\frac{1}{1}-n$ . Salzsäure und noch 50 ccm 10%ige Chlorbaryumlösung zum Liter verdünne. Und zu 100 ccm dieser klaren  $\frac{1}{100}-n$ . Salpetrigsäurelösung gebe ich 20 ccm Schwefligsäurelösung: fast sofort fällt schwefelsaures Baryum aus.

Jetzt wiederhole ich den Versuch, setze aber vorher 20 ccm konzentrierte Salzsäure zur Salpetrigsäurelösung. Sie sehen, ich muß schon verschiedene Sekunden warten, bis die anfänglich gebildete Nitrososulfosäure ihre Spaltung durch eine weiße Trübung von Baryumsulfat verrät. Und schließlich nehme ich 100 ccm der Salpetrigsäurelösung, mische sie mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure und lasse 20 ccm schweflige Säure zulaufen. Sie sehen, es dauert wohl eine Minute, bis eine Trübung erfolgt. Daß aber das verspätete Einsetzen der Trübung nicht etwa dem Umstehen zuzuschreiben ist, daß starke Salzsäure das Ausfallen von Baryumsulfat etwas verlangsamt, das sehen Sie, wenn ich den Versuch wiederhole und gleich nach Einlaufen der schwefligen Säure 20 ccm  $\frac{1}{10}-n$ . Schwefelsäure zugebe; in wenigen Augenblicken ist die Trübung da. Hier haben wir also den deutlichen Beweis, daß bei Gegenwart von viel Salzsäure aus salpetriger und schwefliger Säure etwas entsteht, das Chlorbaryum nicht fällt und unter diesen Umständen etwa 1 Minute beständig ist; also Nitrososulfosäure. Liegt es da nicht nahe anzunehmen, daß Nitrososulfosäure bei Gegenwart von Schwefelsäure ebenfalls für eine gewisse Zeit haltbar ist?

Und damit sind wir eigentlich mit der Einwirkung der salpetrigen Säure und auch mit der Bleikammertheorie am Ende angelangt. Sie sieht noch genau so aus, wie vor 17 Jahren. In erster Linie tritt schweflige Säure mit salpetriger Säure zu Nitrososulfosäure zusammen:

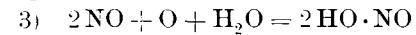


das ist bewiesen.

In zweiter Linie geht Nitrososulfosäure, wenn sie durch Anwesenheit von Schwefelsäure am vorzeitigen Zerfall in Nitroxyl und Schwefelsäure gehindert wird, mit salpetriger Säure eine Reaktion ein, bei welcher Stickoxyd entsteht, also:

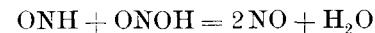


Das ist wenigstens recht wahrscheinlich gemacht. Und in dritter Linie oxydert sich Stickoxyd wieder mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft zu salpetriger Säure:



Das steht fest; und damit ist die Regeneration der salpetrigen Säure, welche das Wesentliche am ganzen Bleikammerprozeß ist, erklärt.

Ich will indessen nicht verschweigen, daß in der Gleichung 2) noch eine gewisse Unsicherheit liegt. Wie man sieht, kommt diese Gleichung heraus auf eine Oxydation der Nitrososulfosäure zu Stickoxyd und Schwefelsäure durch salpetrige Säure, welche dabei zu Stickoxyd reduziert wird. An letztem Vorgang wird man wohl unter allen Umständen festhalten müssen; denn wenn salpetrige Säure eine Substanz von der Oxydationsstufe des Stickoxyduls, wie es die Nitrososulfosäure ist, oxydiert, so kann natürlich aus ihr nur eine zwischen den beiden liegende Oxydationsstufe entstehen; und da ist einzig das Stickoxyd bekannt. Aber es ist nicht nötig, daß bei der Oxydation des Nitroxyls  $\text{ONH}$ , wie ich einmal jetzt der Einfachheit halber an Stelle ihrer Sulfosäure, der Nitrososulfosäure, sagen will, ebenfalls Stickoxyd entstehe. Früher freilich hätte man nie Anlaß gehabt, daran zu zweifeln, und als ich vor 17 Jahren diese Theorie des Bleikammerprozesses aufstellte, da nahm ich als Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitroxyl selbstverständlich das Einfachste an, und das ist:



Seitdem haben wir aber aus den Arbeiten von Engler, Bach, Manchot u. a. gelernt, daß die Natur bei Oxydationen gewöhnlich über ihr Ziel hinausschießt, und daß zuerst in der Regel höhere, oft unbeständige Oxydationsprodukte entstehen, welche dann schnell in die uns von alters her bekannten bestän-

digen Oxydationsstufen übergehen. Altbekannte Fälle derart, wo die höheren Stufen noch recht beständig sind, haben wir in der Verbrennung der Alkalimetalle, wo bekanntlich nicht die normalen Oxyde, sondern die weniger beständigen Superoxyde entstehen. Schon labiler ist das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs, das Wasserstoffsuperoxyd, und doch scheint es jetzt festzustehen, daß dieses und nicht das Wasser das erste Produkt der Wasserstoffverbrennung ist; erst später entsteht aus ihm das Wasser, welches wir in der Regel beobachten. Immerhin aber ist es wenigstens schon lange bekannt, daß in der Wasserstoffflamme sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, wenn man auch früher darin eine unwesentliche Nebenreaktion sah. Um aber einen Fall von ganz besonderer und bis vor kurzem unbekannter Bildung eines außerordentlich unbeständigen höheren Oxyds anzuführen, sei an die höheren Eisenoxyde von Manchot und ihr Auftreten bei der Schönbeinschen Wasserstoffsuperoxydreaktion erinnert. Wie bekannt, wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf Jodkali um so gut wie gar nicht ein, auf Stärkezusatz bemerkt man keine Blaufärbung. Fügt man aber eine geringe Menge eines Eisenoxydulsalzes, sagen wir Eisenvitriol, hinzu, so tritt augenblicklich eine starke Blaufärbung ein. Das ist der klassische Versuch von Schönbein, an dem sich außer Schönbein selbst schon viele Erklärer ohne Erfolg versucht haben. Heute wissen wir ganz genau, was bei der Reaktion vorgeht. Aus dem Eisenoxydul,  $FeO$ , entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd zunächst ein Eisensuperoxyd,  $Fe_2O_5$ , und dieses ist es, welches das Vermögen besitzt, Jodwasserstoff zu oxydieren und Jod in Freiheit zu setzen.

Sollte nicht ebenfalls ein höheres Oxyd des Stickstoffs existieren, welches vielleicht auch als erstes Oxydationsprodukt des Nitroxyls durch salpetrige Säure entsteht?

Auch diese Frage ist in den Kreis der Untersuchung gezogen worden und konnte bejaht werden. Ich will Ihnen den Weg, auf welchem man dahin kam, hier vorführen. Freilich müssen wir dazu einen Umweg einschlagen, indem wir zuerst die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Jodwasserstoff studieren.

Sie sehen hier, wenn ich zu 500 ccm meiner Salpetrige Säurelösung, die, wie Sie sich erinnern wollen  $1/100$ -n. ist, 5 ccm meiner Jodkali stärkelösung, welche ebenfalls in bezug auf  $KJ$   $1/100$ -n. ist, setze, so färbt sich das Ganze intensiv blau, wie wir bisher geglaubt haben, von Jodstärke. Nun will ich einmal zu 500 ccm Salpetrige Säurelösung 5 ccm  $1/100$ -n.

Jodkali lösung setzen, also dieselbe Lösung, wie soeben, doch ohne Stärke. Das Gemisch wird gelbbräun, ich lasse es 1—2 Minuten stehen und gebe alsdann die fehlende Stärke in Gestalt von 5 ccm einer 2%igen Stärkelösung hinzu. Zu unserem Erstaunen ist keinerlei Blaufärbung wahrzunehmen; der Jodwasserstoff ist also durch die salpetrige Säure nicht in Jod übergeführt worden, wie man bisher annahm, sondern in etwas anderes. Dieses andere ist keine Jodsäure, an deren Entstehung man in Anbetracht des großen Überschusses an salpetriger Säure vielleicht denken könnte; denn unsere Lösung zeigt eine Eigenschaft, die einer analog unter Anwendung von Jodsäure bereiteten Lösung nicht zukommt; sie wird nämlich durch 1—2 Tropfen einer  $1/10$ -n. Thiosulfatlösung blau gefärbt. Mehr Thiosulfat nimmt die Blaufärbung natürlich wieder fort. Aber wenn wir sie fortgenommen haben, erscheint sie nur äußerst langsam wieder, während doch frische Jodkali stärke unter sonst gleichen Konzentrationsverhältnissen sehr schnell gebläut wird. Wir sehen hier also, daß die landläufige Ansicht, Jodwasserstoff werde durch salpetrige Säure zu Jod oxydiert, unter Umständen nicht zutrifft. Im vorliegenden Falle, wo allerdings auf ein Molekül Jodkali 100 Moleküle salpetrige Säure entfallen, entsteht vielmehr eine Jodverbindung, welche durch Thiosulfat reduziert wird zu einer Substanz, welche Stärke blau färbt, die aber doch kein Jod zu sein scheint. Denn die blaue Stärke wird durch mehr Thiosulfat zwar entfärbt und reduziert, aber nicht zu Jodnatrium und Stärke. Wäre Jodnatrium entstanden, so hätte die Wiederbläutung unter dem Einfluß der großen Mengen freier salpetriger Säure sehr schnell eintreten müssen.

Nun will ich den Versuch wiederholen, aber mit 5 ccm meiner Jodkali stärkelösung, welche zu 500 ccm Salpetrige Säurelösung gesetzt werden. Es tritt starke Blaufärbung ein, und Sie werden sagen: In diesem Falle schützt die Stärke, welche von vornherein anwesend ist, das Jod vor weitergehender Oxydation; hier haben wir wirklich Jodstärke. Das wäre halb richtig und halb falsch. Allerdings hält hier die Stärke eine so weitgehende Veränderung des Jods, wie oben, zurück; aber verändert ist das Jod doch, und zwar gerade so weit, wie es eben verändert war, als ich durch wenig Thiosulfat Reduktion und Blaufärbung bewirkt hatte. Die Blaufärbung hier röhrt nämlich wieder nicht von Jodstärke her, sondern von einer Substanz, die ich Nitrosojodstärke nennen will, ohne damit bestimmt sagen zu wollen, daß ein Nitrosojod,  $ONJ$ , oder Nitrosyljodid, welches bisher noch nicht

bekannt ist, hier die Stärke blau färbt. Allerdings habe ich einige Gründe zu der Annahme, daß dem so ist; doch steht der Beweis noch aus. Aber daß hier etwas anderes vorhanden ist, wie Jodstärke, das ist leicht zu zeigen. Ich entfärbte meine Lösung durch Zutropfenlassen von  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat; dabei machen wir die Beobachtung, daß die Entfärbung viel trüger vor sich geht, als bei gewöhnlicher Jodstärke, wo sie geradezu momentan erfolgt; und wenn ich einmal entfärbt habe, tritt vielleicht erst nach einer Minute wieder Bläbung ein.

Noch viel auffallender erscheinen die Unterschiede der beiden Jodstärken, wenn ich bei Anwesenheit größerer Säuremengen arbeite. Ich nehme 100 ccm Salpetrigsäurelösung und füge 1 ccm  $\frac{10}{1}$ -n. Schwefelsäure und 2 ccm Jodkaliumstärke hinzu. Die Flüssigkeit wird tiefblau; ich gebe vier Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat hinein, und sie hellt sich ganz allmählich und mit auffallender Langsamkeit auf, bis sie farblos wird. Und dann bleibt sie wohl eine halbe Stunde lang hell, und ich kann in dieser Zeit leicht beweisen, daß sie kein Jodnatrium enthält, was doch sein müßte, wenn vorher Jodstärke dagewesen wäre.

Ich nehme jetzt nämlich wieder 2 ccm meiner Jodkaliumstärkelösung und will sie in wirkliche Jodstärke überführen. Das geschieht sehr leicht, indem ich 4 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und dann 4 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat zufüge. Nun habe ich eine dicke blaue Flüssigkeit, und die verwandle ich in Jodkaliumstärke zurück durch 3—4 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Sie hellt sich dabei wieder vollständig auf, und jetzt gebe ich etwas von der hell gewordenen Lösung des vorigen Versuches hinein: sofort dicke Blaufärbung. Also: die helle Lösung des vorigen Versuches ist imstande, eine Jodkaliumstärkelösung, welche aus Jodstärke mittels Thiosulfat hergestellt wurde, schnell blau zu färben. Sie enthält aber selbst bereits das Reduktionsprodukt einer blauen Stärke mittels Thiosulfat und bleibt doch für sich vielleicht eine halbe Stunde lang farblos; demnach kann diese blaue Stärke, entstanden aus Jodkaliumstärke durch salpetrige Säure, keine Jodstärke sein; wir nennen sie Nitrosojodstärke.

Immerhin ist das Verhalten gegen Thiosulfat ein recht diffiziles Unterscheidungsmittel zwischen den beiden Jodstärken, und ich hätte nie gewagt, mit diesen Beobachtungen hervorzutreten, wenn sich nicht noch ein anderer, viel größerer Unterschied herausgestellt hätte.

Nitrosojodstärke ist nämlich in Wasserstoffsuperoxyd farblos löslich, Jodstärke nicht.

Ich nehme 100 ccm meiner Salpetrigsäurelösung, gebe 2 ccm Jodkaliumstärkelösung zu und dann 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Wasserstoffsuperoxyd; die blaue Lösung entfärbt sich in wenigen Sekunden; hier haben wir Nitrosojodstärke.

Ich stelle mir aus 2 ccm meiner Jodkaliumstärkelösung durch 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl und 4 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  Jodstärke her, verdünne mit 100 ccm Wasser und setze alsdann 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Wasserstoffsuperoxyd hinzu; die Flüssigkeit bleibt blau. Hier haben wir Jodstärke.

Ich kann aber auch beweisen, daß sich Jodstärke durch salpetrige Säure in Nitrosojodstärke überführen läßt. Zu dem Ende wiederhole ich den letzten Versuch mit dem Unterschied, daß ich an Stelle von 100 ccm Wasser mit 100 ccm Salpetrigsäurelösung verdünne. Man muß dann einige Sekunden warten, um der Umwandlung sicher zu sein; und setze ich dann 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd zu, so löst sich alles farblos auf. Hier haben wir wieder Nitrosojodstärke.

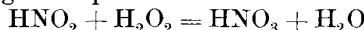
Sie sehen also, daß wir im Wasserstoffsuperoxyd ein Reagens gefunden haben, welches uns jederzeit sagt, ob eine blaue Stärke Nitrosojodstärke und durch salpetrige Säure entstanden ist, oder Jodstärke und durch etwas anderes entstanden ist. Und an Hand dieser Erfahrung können wir jetzt den Nachweis führen, daß es eine Übersalpetersäure gibt.

Sie entsteht bei der Oxydation der salpetrigen Säure durch Wasserstoffsuperoxyd; aus Salpetersäure ist sie auf die gleiche Weise nicht zu erhalten.

Ich habe hier nebeneinander sieben Gläser stehen. In die sechs ersten gebe ich je 100 ccm meiner Salpetrigsäurelösung, in das siebente 100 ccm  $\frac{2}{100}$ -n. Schwefelsäure. Zum ersten füge ich nichts, zum zweiten 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Wasserstoffsuperoxyd (enthaltend 1,7 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Liter), zum dritten 20, zum vierten 30, zum fünften 40, zum sechsten 50 und zum siebenten wieder 50 ccm. Und nun warte ich eine Minute, was bei der jetzt herrschenden Temperatur (von 30°) zur Oxydation ausreicht, und bringe in jedes Glas 1 ccm Jodkaliumstärkelösung. Die ersten sechs färben sich blau, das siebente bleibt hell. Aber die drei ersten werden durch je 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfärbt, die drei anderen nicht.

Was beweist diese Versuchsreihe? Erstens, daß in den drei ersten Gläsern noch salpetrige Säure enthalten war, denn sie lieferten Nitrosojodstärke. Zweitens, daß in den drei anderen Gläsern ein anderes Oxydationsmittel enthalten war, welches keine Nitrosojodstärke liefert, aber imstande ist, Jodstärke zu erzeugen, also nicht Salpetersäure. Drittens,

daß dieses andere nicht Wasserstoffsuperoxyd ist, sonst hätte sich das siebente Glas blau färben müssen. Es bleibt nichts anderes übrig als ein Stickstoffoxyd, welches über der salpetrigen Säure steht, aber keine Salpetersäure ist. Aber es muß auch über der Salpetersäure stehen. Denn in Glas 3 sind die Mengen so gewählt, 100 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{HNO}_2$  und 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wie einer Überführung in Salpetersäure nach der Gleichung:



entsprechen würde. Welches ist nun der Befund von Glas 3? Die Umsetzung nach dieser Gleichung ist nicht eingetreten; Salpetersäure würde ja Jodkaliumstärke nicht bläuen. Wasserstoffsuperoxyd ist nicht mehr in ihm vorhanden; denn in dem Glas ist ja Nitrosojodstärke vorhanden, welche sich in Wasserstoffsuperoxyd löst. Diese Lösung findet auch wirklich statt, wenn ich ein wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  hineingebe. Das Resultat ist also: Es ist im Glas 3 alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht worden, um eine neue Verbindung zu erzeugen, und doch ist salpetrige Säure übrig geblieben. Demnach braucht die neue Verbindung mehr Sauerstoff, als dem Verhältnis  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  entspricht; sie steht über der Salpetersäure; wir haben also eine Übersalpetersäure.

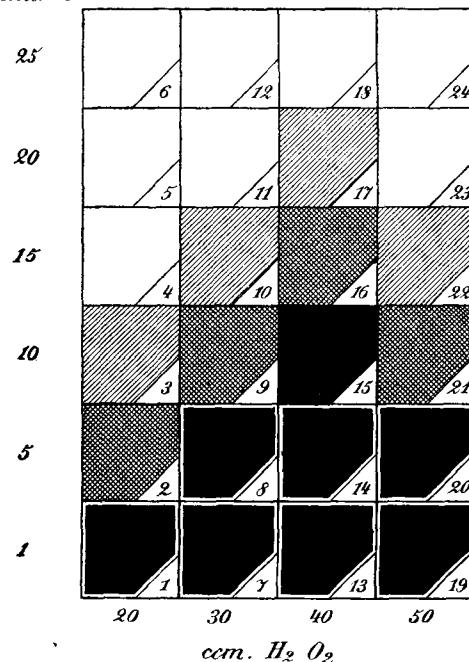
Und noch eins geht aus der Versuchsreihe hervor: die Übersalpetersäure ist natürlich schon im Glas 2 und in noch größerer Menge im Glas 3 vorhanden. Trotzdem hat sie sich nicht bemerkbar gemacht. Offenbar wird die Jodkaliumstärke, notabene wenn ich nur 1 ccm anwende, leichter und vollständiger durch salpetrige Säure in Nitrosojodstärke, als durch Übersalpetersäure in Jodstärke verwandelt. Sobald ich die Versuche aber mit 2 ccm Jodkaliumstärke anstellen würde, hätten wir gleich ein anderes Bild. Da wäre der Inhalt von Glas 2 nicht mehr ganz löslich in Wasserstoffsuperoxyd, und der vom Glas 3 schon gar nicht mehr. Da hätten wir also den Nachweis der Übersalpetersäure auch in den ersten Gläsern.

Leider ist die Übersalpetersäure ein sehr unbeständiger Körper, so daß es wohl nicht leicht gelingen wird, ihre Eigenschaften zu studieren und ihre Zusammensetzung einwandsfrei festzustellen. Selbst diese verdünnte wässrige Lösung, welche wir hier dargestellt haben, ist bei der jetzigen Sommerhitze nach 25 Minuten und bei kühlerer Temperatur nach  $\frac{3}{4}$  Stunden vollständig zersetzt. Ich habe hier dieselbe Serie von sieben Gläsern, wie wir sie eben untersucht haben, aber schon vor 25 Minuten hergestellt. Setze ich jetzt 1 ccm Jodkaliumstärke in jedes Glas, so färben sich nur noch die zwei ersten blau,

und die Färbung wird durch Wasserstoffsuperoxyd weggenommen. Die anderen bleiben hell. Die salpetrige Säure ist also geblieben, die Übersalpetersäure ist verschwunden.

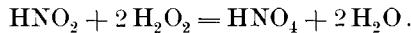
Aber gerade diese Leichtigkeit des Zerfalls gibt uns einen Anhalt für die Zusammensetzung der Übersalpetersäure. Ich sagte mir nämlich: Wo am meisten Übersalpetersäure vorhanden ist, da wird es am längsten dauern, bis sie vollständig zerfallen ist; und am meisten wird wohl da entstanden sein, wo das Mengenverhältnis zwischen der angewandten salpetrigen Säure und dem Wasserstoffsuperoxyd der Zusammensetzung der Übersalpetersäure am besten entspricht. Es wurden also die

Minuten



Färbungen mit Jodkaliumstärke in der Zeit zwischen 0 und 25 Minuten untersucht, in der Weise, daß 24 Gläser mit je 100 ccm derselben Salpetrigsäurelösung gefüllt wurden. 1—6 erhielt je 20, 7—12 je 30, 13—18 je 40 und 19—24 je 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Und nun wurden 1, 7, 13 und 19 sofort mit 1 ccm Jodkaliumstärke versetzt und die Intensität der Färbung als dunkelblau, blau oder hellblau in ein Koordinatennetz eingetragen; 2, 8, 14 und 20 wurden nach fünf Minuten ebenso geprüft; 3, 9, 15 und 21 nach zehn Minuten; 4, 10, 16 und 22 nach 15 Minuten; 5, 11, 17 und 23 nach 20 Minuten und schließlich 6, 12, 18 und 24 nach 25 Minuten. Die Ergebnisse finden sich in folgender Zusammenstellung und sprechen für sich: das günstigste Verhältnis ist 100 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. salpetrige Säure und 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.

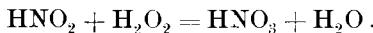
Wasserstoffsperoxyd. Diese Mengen entsprechen der Gleichung:



Die Übersalpetersäure hat also vermutlich die Formel  $\text{HNO}_4$ .

Stellt man dieselbe Versuchsreihe an mit einer salpetrigen Säure, welche statt mit Schwefelsäure und Nitrit, mit Salzsäure und Nitrit angesetzt ist, so ist das Ergebnis dasselbe. Aber es kommt noch etwas hinzu: die Blaufärbungen verschwinden wieder in Zeit von etwa einer Stunde. Und da bemerken wir wieder, daß sie am langsamsten verschwinden in den Flaschen, wo 40 ccm Wasserstoffsperoxyd vorhanden waren. Wenn die anderen längst farblos geworden sind, hebt sich dieses beste Verhältnis, nach dem offenbar die Übersalpetersäure zusammengesetzt ist, automatisch aus der ganzen Reihe hervor.

Besseres Material zur Erkenntnis der Zusammensetzung der Übersalpetersäure kann ich leider vorläufig nicht beibringen. Es läge nahe, sie mit Hilfe eines Überschusses von Wasserstoffsperoxyd herzustellen, und diesen Überschuß nachträglich, etwa durch Titration mit Permanganat, zu bestimmen. Das gelingt jedoch nicht; man verbraucht dabei stets ungefähr so viel Permanganat, als wäre durch das Wasserstoffsperoxyd eine Oxydation der salpetrigen Säure nur bis zur Salpetersäure erfolgt:



Da ein solcher Vorgang aber in Wirklichkeit, wie wir schon gesehen haben, nicht existiert, so muß wohl die Übersalpetersäure, welche hier vorhanden war, eine ähnliche Wirkung auf Permanganat ausgeübt haben, wie wir sie vom Wasserstoffsperoxyd kennen: Sie verhält sich mit anderen Worten so, wie eine Verbindung von Salpetersäure mit Wasserstoffsperoxyd.

Ganz genau so ist das Verhalten zu Permanganat noch eine halbe Stunde später, wo alle Übersalpetersäure zerfallen ist. Sie zerfällt demnach auch in Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure. Es kann daher auch nicht Wunder nehmen, daß sie nicht aus Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure entstehen will, und ferner, daß sie der Aufmerksamkeit der zahlreichen Forscher, welche die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf salpetrige Säure untersucht haben, entging. Sie fanden alle nur die Zersetzungsprodukte der Übersalpetersäure, nämlich Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure und meinten daher einstimmig, die Einwirkung folge der Gleichung:



Bisher hat man die Zusammensetzung derartiger höherer Oxyde dadurch festgestellt, daß man gesucht hat, Substanzen zu finden, welche durch Wasserstoffsperoxyd nicht verändert werden, die aber wohl die Neigung besitzen, den über das Normale hinausgehenden Sauerstoff der höheren Oxyde aufzunehmen. Solche Substanzen nennt man nach einem Vorschlag von Engler Akzeptoren. Für die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Eisenoxydul-salze ist z. B. Jodkalium der Akzeptor; es wird weder durch Eisenoxydul, noch wesentlich durch Wasserstoffsperoxyd angegriffen. Indem Manchot und Wilhelms<sup>10)</sup> unter gewissen Vorsichtsmaßregeln die Menge Jod bestimmten, welche aus einem Gemisch von Eisenoxydulsalz, Wasserstoffsperoxyd und Jodkalium in Freiheit gesetzt wird, konnten sie nachweisen, daß diese Oxydation von einem Eisensperoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , herröhrt.

Auch in unserem Falle wäre Jodkalium als Akzeptor zu betrachten; denn wir haben ja gesehen, daß Übersalpetersäure mit Leichtigkeit Jodkaliumstärke bläut, in Verdünnungen, wo Wasserstoffsperoxyd ohne Wirkung ist. Allein weitere Versuche haben ergeben, daß dieser Unterschied zwischen den beiden geringer wird, wenn man viel Jodkalium anwendet, wie es ja für eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs der Übersalpetersäure nötig wäre. Da fängt die Jodabscheidung durch Wasserstoffsperoxyd schon an, bevor die durch Übersalpetersäure vollendet ist. Bisher habe ich also auf diesem Wege keine Analyse zustande bringen können.

Daß aber doch die Übersalpetersäure eine chemisch charakterisierte Substanz ist, das lehrt ihr Verhalten gegen Bromkaliumlösung. Weder salpetrige Säure, noch Wasserstoffsperoxyd machen bei den Verdünnungen, welche wir hier angewandt haben,  $1/_{100}$ -n. und  $1/_{10}$ -n., aus Bromkaliumlösung Brom frei, das Gemisch von beiden aber, welches Übersalpetersäure enthält, zeigt auf Bromkaliumzusatz deutlichen Bromgeruch. Und wenn ich 10 ccm neutrale  $1/_{10}$ -n. Nitritlösung, 40 ccm neutralisiertes  $1/_{10}$ -n. Wasserstoffsperoxyd und 10 ccm  $1/_{1}$ -n. Bromkaliumlösung miteinander mische, wobei noch gar keine Reaktion auftritt, wenn man jede Spur von Säure vermieden hat, und ich gebe jetzt 30 ccm  $1/_{10}$ -n. Schwefelsäure hinein, so sehen Sie in dieser konzentrierteren Lösung starke Gelbfärbung, und durch einen Luftstrom kann ich große Mengen von Brom abtreiben. In gleicher Konzentration setzen weder salpetrige Säure, noch Wasserstoffsperoxyd für sich Brom in Freiheit.

<sup>10)</sup> Berl. Berichte 34, 2479.

Stelle ich Übersalpetersäure in Gegenwart von stärkerer Schwefelsäure her, so hat sie größere Beständigkeit und ist in  $1/1$ -n. Schwefelsäure noch nach einer Stunde nachweisbar. Wie es sich mit der Haltbarkeit in noch stärkerer Schwefelsäure verhält, ist noch nicht festgestellt. Denn die Jodkaliumstärkereaktion wird bei Gegenwart von soviel Schwefelsäure auch gegenüber Wasserstoffsperoxyd so empfindlich, daß sich mit ihrer Hilfe kein Unterschied mehr zwischen Übersalpetersäure und Wasserstoffsperoxyd nachweisen läßt. Jedenfalls ist es nicht ausgeschlossen, daß die Beständigkeit der Übersalpetersäure mit der Konzentration der Schwefelsäure weiter wächst, und daß sie existenzfähig ist auch bei Gegenwart so starker Säuren, wie sie in der Bleikammer vorkommen.

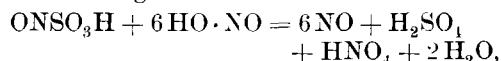
Aber das ist auch alles, was ich bis jetzt über die Übersalpetersäure sagen kann. Ich habe eine Zeitlang geglaubt, den Nachweis in der Hand zu haben, daß bei der Reaktion von schwefliger auf salpetrige Säure Übersalpetersäure entstehe. Wenn ich nämlich den ersten Versuch, den ich Ihnen mit den freien Säuren gezeigt habe, wiederhole, also 120 ccm Salpetrigsäurelösung mit 20 ccm Schwefligsäurelösung und 2 ccm Jodkaliumstärkelösung versetze und nun etwa  $1/2$  Minute schüttele, so kommt die Blaufärbung wieder und ist in 10 ccm Wasserstoffsperoxyd nicht löslich. Also Jodstärke.

Allein ein Gemisch von 100 ccm Wasser, 20 ccm  $1/10$ -n. Schwefelsäure und 20 ccm Salpetrigsäurelösung, welches ungefähr dieselbe Zusammensetzung hat wieder eben gezeigte Versuch an seinem Ende, gibt mit 2 ccm Jodkaliumstärkelösung ebenfalls eine in Wasserstoffsperoxyd unlösliche Blaufärbung, also ebenfalls Jodstärke, trotzdem sie mit Hilfe von salpetriger Säure entstanden ist. Ändert man den Versuch nur um die Kleinigkeit ab, daß man statt  $1/10$ -n. Schwefelsäure  $1/10$ -n. Salzsäure nimmt, so erhält man aber Nitrosojodstärke.

Nach diesen Versuchen geht also Nitrosojodstärke unter dem Einfluß von Schwefelsäure, namentlich wenn nicht viel salpetrige Säure anwesend ist, in Jodstärke über, gerade so wie umgekehrt Jodstärke durch viel salpetrige Säure in Nitrosojodstärke übergeführt wird. Unter diesen Umständen läßt sich also noch nichts bestimmtes darüber sagen, ob eine in Wasserstoffsperoxyd unlösliche Blaufärbung wirklich von Übersalpetersäure herrührt oder nur auf nachträglich durch Schwefelsäure aus Nitrosojodstärke entstandene Jodstärke deutet.

Der Beweis, daß Übersalpetersäure bei der Oxydation der Nitrososulfosäure durch

salpetrige Säure eine Rolle spielt, etwa nach der Gleichung:



steht also noch aus. Vorläufig können wir sie für die Erklärung des Bleikammerprozesses nicht in Betracht ziehen.

### Der Idrianer Schüttöfen und seine Verwendung zur Verhüttung von Quecksilbererzen.

Von Prof. Dr. AUGUST HARPF in Przibram.  
(Eingeg. d. 18.7. 1904.)

Die binnien kurzem zur Ausgabe gelangende neunte Lieferung der „Wandtafeln für den Unterricht in der allgemeinen Chemie und chemischen Technologie“<sup>1)</sup> wird auf Tafel 45 einen zur Verhüttung von Quecksilbererzen in Idria gebräuchlichen Ofen, den sogenannten Idrianer Schüttöfen, im Maßstabe 1:7 gezeichnet bringen<sup>2)</sup>.

Derartige Wandtafeln sind bekanntlich meistens aus allgemein zugänglichen Lehrbüchern, Spezialwerken u. dgl. abgezeichnet und bringen selten etwas Neues. Die hier besprochene Tafel aber ist gewissermaßen direkt der Praxis entnommen, indem sie von einem naturgetreuen Modell abgezeichnet wurde, welches der montanistischen Hochschule zu Przibram von der Werksdirektion in Idria vor wenigen Jahren erst zu Unterrichtszwecken überlassen worden ist. Dazu kommt außerdem noch, daß ich i. J. 1898 auf einer Studienreise Gelegenheit hatte, die ganze Anlage des Quecksilberwerkes in Idria zu besichtigen. Durch diese Umstände gewinnt die erwähnte Tafel 45, sowie die dazu gehörige Beschreibung gegenüber den anderen übrigen Wandtafeln jedenfalls an technologischem Werte. Es dürfte daher berechtigt erscheinen, Zeichnung und Beschreibung in den Spalten dieser Zeitschrift auch jenen Kreisen unserer Fachgenossen zugänglich zu machen, welche keine Ursache haben, sich mit Wandtafeln zu beschäftigen.

Das größte Quecksilberwerk von Mitteleuropa ist heute dasjenige zu Idria in Krain (Österreich). Es hat daher für uns die größte Wichtigkeit; seine Einrichtungen sind mustergültig und für viele Quecksilber-

<sup>1)</sup> Verlag von Th. G. Fisher & Co. in Berlin-Charlottenburg.

<sup>2)</sup> Die oben erwähnten Tafeln wurden von den Brüdern G. und J. von Schroeder begonnen und sind von mir gemeinsam mit Alfred Schierl und Hugo Krause fortgesetzt worden. Mit der zehnten Lieferung wird das Werk abgeschlossen sein.