

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 20.

18. Mai 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annonenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 88. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Geosgr. 99. **Kassel**, Ober-Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

Lunge u. Berl: Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß (Schluß) 881.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom am 28. April bis 3. Mai 1906 (Schluß).

Allgemeiner Bericht 694.

Abteilungssitzungen 895.

Referate:

Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben) 925.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Werke der Neu-Jersey Zinc. Co. zu Palmerton 932; — Der Außenhandel Frankreichs; — Explosion im Kalibergwerk der Gewerkschaft „Desdemona“; — Handelsnotizen 934; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Internationaler Verein der Lederindustrie-Chemiker 937; — Verein deutscher Ingenieure; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 938; — Patentlisten 940.

Verein deutscher Chemiker:

Hauptversammlung in Nürnberg: Einladung der Abteilung für Mineralölchemie.

Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß.

Von G. LUNGE und E. BERL.

(Schluß von S. 869.)

V. Erörterung der Frage über die Bildung von Stickstofftrioxyd und dessen Existenz im Gaszustande.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß Raschig den klaffenden Widerspruch zwischen der auf Grund physikalischer Methoden nachgewiesenen weitgehenden bzw. totalen Spaltung des Stickstofftrioxyds in NO und NO_2 und seinen eigenen Versuchen, die anscheinend die dauernde Existenz dieses Körpers erwiesen, mit dem Satz abfertigt: „Also ist Avogadro's Hypothese falsch.“ Er gibt auch zu, daß er damit einen der Hauptpfeiler unseres ganzen Lehrgebäudes abgräbt, ohne an seine Stelle einen anderen, geschweige denn einen besseren setzen zu können. Jedenfalls ist der Mut Raschigs zu bewundern, mit der er die letzten Konsequenzen aus seinen Versuchen zieht, und die ihm zu einem solchen Ausspruch brachten. Es muß darauf hingewiesen werden, daß Raschig Avogadro's Hypothese als solche verwirft und nicht etwa jene kleinen Differenzen meint, welche die Gase, vermöge der Abweichung vom idealen Gaszustand ebenso zeigen, wie Abweichungen gegenüber dem Boyle'schen und Boyle-Mariotteschen Gesetz, und welche die Avogadro'sche Hypothese ebenfalls als Grenzgesetz erscheinen lassen. Wir wollen gegenüber Raschig darauf hinweisen, daß die Avogadro'sche Hypothese der kinetischen Gastheorie zugrunde liegt, und daß mit der Unrichtigkeit ersterer auch die letztere und die aus ihr ableitbaren Folgerungen zu verwerfen sind. Hinfällig wäre dadurch

das Boyle'sche und Boyle-Mariottesche Gesetz über den Zustand der Gase, die Theorie der verdünnten Lösungen und mit ihr die moderne Dissoziationstheorie, die auf einem der Avogadro'schen Hypothese analogen Gesetz aufgebaut sind; wertlos würde dadurch das klassische Handbuch von Nernst: „Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik“, da es, falls es auf falscher Grundlage stände, naturgemäß falsche Anschauungen und Lehren verbreiten müßte.

Wir können es nicht glauben, daß Raschig selbst diesen seinen Ausspruch aufrecht erhalten wird, umso mehr, als er auf Versuchen aufgebaut ist, die, wie wir erwiesen haben, sowohl was ihr Ergebnis als auch ihre Interpretation anbelangt, keineswegs haltbar sind.

Das Hauptargument, auf das Raschig sich stützt, ist dieses: daß trotz des physikalischen Verhaltens, das für Stickstofftrioxyd eine praktisch vollständige Dissoziation ergibt, seine Versuche angeblich die Dauerexistenz des chemischen Individuums N_2O_3 erkennen lassen, und daß dieses beim Übergang des Stickoxyds in Stickstoffperoxyd stets als Zwischenstufe auftritt.

Wir hoffen, im vorgehenden überzeugend nachgewiesen zu haben, daß diese Annahme unrichtig ist, daß die Oxydation des Stickoxyds zu Peroxyd eine unmittelbare ist, und daß die chemische Analyse bei unvollständiger Umsetzung nur ein Verhalten vorstellt, das auf teilweise Bildung des chemischen Individuums N_2O_3 schließen lassen könnte. Schon in einem früheren Teile dieser Untersuchung haben wir den Beweis geführt, daß auch die Absorptionsverhältnisse des molekularen $\text{GemeinschaftsNO} + \text{NO}_2$ sich vollständig von diesem Gesichtspunkte aus betrachten lassen, und daß vor-

züglich die Ergebnisse der Untersuchung mit verdünnten Natronlaugen zum Schluß drängen, daß hier kein chemisches Individuum, sondern ein physikalisches Gemisch vorliege. Wir haben für die Erklärung der Absorptionsverhältnisse jenes Gemisches der Anschaugung Raum gegeben, daß primär die Lösung des Peroxyds und sekundär eine Reduktion desselben durch Stickoxyd zu Nitrit erfolge, und von diesem Standpunkte aus haben wir die Versuche von R a s c h i g selbst ungezwungen deuten können. Auf Grund der älteren Versuche L u n g e s stehen wir weiter auf dem gleichen Standpunkt, daß das Verhalten des flüssigen Stickstofftrioxyds bei der Destillation bei niedriger Temperatur, wobei zunächst Stickoxyd entweicht und schließlich reine Salpetersäure zurückbleibt, einen wichtigen Faktor für die Annahme weitgehender Dissoziation abgibt.

Wir halten das Gegenargument R a s c h i g s, daß zahlreiche Substanzen, z. B. Wasserstoffsperoxyd und Ozon, die sich nicht ohne Zersetzung bei Atmosphärendruck destillieren lassen, doch in Gasform selbst bei erhöhter Temperatur recht beständig sind, nicht für stichhaltig. R a s c h i g übersieht hierbei, daß ein Vergleich des Verhaltens dieser Körper gegenüber dem des flüssigen Salpetersäureanhydrids bei der Destillation nicht zu ziehen ist. Der fundamentale Unterschied zwischen beiden Fällen liegt darin, daß N_2O_3 ein exothermer, H_2O_2 und O_3 endotherme Stoffe sind. Beim erstenen muß mit steigender Temperatur ein starker und endlich volliger Zerfall eintreten; letztere werden nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges bei Temperaturerhöhung immer stabiler. Der Grund, warum der Zerfall bei der Destillation erfolgt, ist ein völlig verschiedener. Beim Salpetersäureanhydrid ist er begründet durch den Zerfall in Folge der Temperatursteigerung, wobei hier eine rasche Gleichgewichtseinstellung in die beiden Komponenten erfolgt, nämlich NO , das gasförmig entweicht, und N_2O_4 , das flüssig zurückbleibt; im Falle des Ozons und des Wasserstoffsperoxyds aber erfolgt der Zerfall dadurch, daß die Stoffe aus dem labilen Zustand, der scheinbar durch die früher geringe Zerfallsgeschwindigkeit bei der tieferen Temperatur als der stabile erscheint, nunmehr durch die gesteigerte Zerfallsgeschwindigkeit in den wirklich stabilen übergeführt werden, der dem Gleichgewichtszustand der höheren Temperatur entspricht. An Stelle der Temperaturerhöhung kann bei H_2O_2 und O_3 die Zerfallsgeschwindigkeit durch Katalysatoren erhöht werden, während im Falle des N_2O_3 durch rasche Gleichgewichtseinstellung tatsächlich praktisch sofort das Gleichgewicht erreicht wird, das durch Katalysatoren nicht verschiebar ist.

Auch die weiteren Argumente, die R a s c h i g für die dauernde Existenz des N_2O_3 ins Feld führt, scheinen uns nicht dazu angetan zu sein, seine Anschaugung zu stützen. R a s c h i g stellte nach S. 1297 Versuche an, die das Verhalten eines mit Stickstoff stark verdünnten Gemisches von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd gegen Natronlauge zum Gegenstand haben. Bei Gegenwart von Stickstoff findet er das Verhältnis von N zu O kleiner als ohne Stickstoffbeimischung und schließt daraus (S. 1299), daß die Dissoziation durch Verdünnung

mit einem inertem Gase im Gegensatz zur Theorie nicht erhöht werde. Diese Versuche sind an sich nicht derart, daß hieraus irgend welche Schlüsse zu ziehen sind, denn trotzdem er eine erhöhte Bildung von N_2O_3 bei längerer Zeitdauer erwartet, weisen die Versuche hierbei im Gegenteil eine geringere Bildung desselben auf (S. 1297).

Um das Verhalten des vergasten Stickstofftrioxyds zu erklären, das den Raum zweier Moleküle einnimmt, woraus bisher allgemein der Schluß seiner fast vollständigen Dissoziation gezogen wurde, nimmt R a s c h i g Zuflucht zu der neuartigen Annahme von „Molekülassoziationen“, die äußerst labile Verbindungen repräsentieren und chemisch sich wie ein Molekül, physikalisch aber, was Raumerfüllung anbelangt, wie zwei Moleküle verhalten sollen.

Bis jetzt konnte in allen Fällen, wo ein angeblicher Widerspruch gegen die A v o g a d r o s c h e Hypothese auftauchte, das Verhalten der Körper durch ihren Zerfall in einzelne Komponenten erklärt und diese experimentell nachgewiesen werden. R a s c h i g stellt sich nun heute als Gegner dieser bisher allgemein angenommenen Dissoziationstheorie vor; er behauptet, daß der Nachweis der vollständigen Spaltung von Salmiak und Phosphorpentachlorid noch ausstehe, und spricht von einem „faulen Frieden“, der zwischen Freunden und Gegnern der Dissoziationstheorie geschlossen wurde.

Es muß betont werden, daß nicht allein die Messung der Dampfdichten, sondern damit übereinstimmend, die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit (G o l d s c h m i d t, Berl. Berichte **13**, 768 [1880]; Y e a t m a n, Pharm. Journ. Trans. (3) **15**, 609 [1885]; B e n d e r, Berl. Berichte **6**, 665 [1873]), sowie kolorimetrische Bestimmungen beim Phosphorpentachlorid (D e v i l l e, Compt. r. d. Acad. d. sciences **62**, 1157 [1862]; L i e b i g s Ann. **140**, 166 [1866]) und beim Stickstoffperoxyd (S a l e t, Compt. r. d. Acad. d. sciences **67**, 488 [1867]; Bull. soc. chim. (2) **11**, 479 [1868]) überzeugend in gleicher Weise die Erklärung der abnormen Dampfdichten durch Dissoziation ermöglichen. Wie wäre ohne diese der Befund zu interpretieren, daß z. B. bei Salmiak fast die halbe Dampfdichte gefunden wird, wo die Spaltung in Ammoniak und Salzsäure bei der Verdampfung eingetreten ist, daß aber nach den Versuchen von B a k e r (Chem. News **69**, 270 [1894]) der normale Wert der Dampfdichte und damit das richtige Molekulargewicht resultiert, wenn durch sorgfältigsten Ausschluß von Feuchtigkeit die Spaltung des Chlorammoniumdampfes völlig hintangehalten wird? Wir führen hier aus W i n d i s c h: „Die Bestimmung des Molekulargewichts“, jene Körper an, bei denen eine vollständige Dissoziation experimentell erwiesen ist, und glauben damit, daß R a s c h i g s Forderung, S. 1298, daß hierdurch die abnormen Dampfdichten einwandsfrei erklärt werden mögen, Genüge geleistet ist:

Jod, Stickstofftetroxyd, Jodtrichlorid, Vierfachchlorschwefel, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure, Schwefelsäurehydrat, Selentetrachlorid, Bromammonium, Jodammonium, Cyanammonium, Ammoniumsulhydrat, Äthylammoniumsulhydrat, Diäthylammoniumsulhydrat, carbaminsaures Ammonium,

Chloralhydrat, Chloralmethylat, Chloraläthylat, Chloralbutylat, Chloralamylat.

Zur Beurteilung der von Raschig angenommenen neuen Molekulassoziationen, und zwar von verschiedenen artigen Molekülen, wie hier NO und NO_2 unter Bildung des Doppelmoleküls N_2O_3 , und nicht etwa gleichartiger wie z. B. Wasser als $(\text{H}_2\text{O})_2$ resp. $(\text{H}_2\text{O})_3$, oder $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (als Flüssigkeit in Benzol und als Essigsäuredampf) muß hervorgehoben werden, daß dieser Forcher noch andere Assoziationen annimmt, vorzüglich $2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$, und diese Anschauung aus dem Verhalten von mit Sauerstoff gemischtem Stickstoffperoxyd und Stickstofftrioxyd (im Sinne Raschigs) gegen Zinnchlorür ableitet. Von der ersten Verbindung, also $2\text{NO}_2 + \text{O}_2$, ist bereits am Beginne seiner Abhandlung, S. 1293, die Rede, wonach Raschig Grund zur Annahme haben will, daß sich aus NO_2 und O äußerst labile Additionsprodukte bilden, welche mit Natronlauge freilich glatt wieder in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfallen, mit Schwefelsäure aber teilweise in Stickstoff und Ozon.

Man sieht aber, daß unsere Resultate den Raschig schen Anschauungen gerade zuwiderlaufen. Die Schwefelsäure, die eine Spaltung der Molekulassoziation $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ unter Bildung von Ozon, Stickoxydul und Stickstoff hervorrufen soll, gibt völlig richtige Zahlen bei der Analyse, und Natronlauge, der von ihm eine glatte Spaltung der Molekülverbindung zugeschrieben wird, verhält sich hierbei durch Eintreten einer Oxydationsreaktion im Entstehungszustand ähnlich wie das Zinnchlorür. Wir hatten oben Gelegenheit, auf ähnliche Vorgänge im statu nascendi hinzuweisen, deren innerer Mechanismus noch ziemlich dunkel ist. In diesem Falle ist es doch besser, dies einzugestehen, als zu Annahmen zu greifen, die, an sich unwahrscheinlich, in ihrer weiteren Verfolgung zur Kollision mit tausendfach bewährten Grundanschauungen führen, welche die Hauptfundamente unseres chemischen wie physikalischen Lehrgebäudes sind.

VI. Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Im zweiten Teile seiner Arbeit beschäftigt sich Raschig mit den Vorgängen in der Bleikammer und fügt seinen früheren Gleichungen noch weitere hinzu, die die Bildung und den Zerfall einer neuen Zwischenstufe, die er Nitrosulfosäure nennt, versinnlichen sollen. Bevor auf seine Theorie der Schwefelsäurebildung des näheren eingegangen wird, möge die Besprechung der aus seinen analytischen Befunden zu ziehenden Schlüsse und seiner Anschauungen über den technischen Prozeß vorgenommen werden. Es wurde bereits in Kapitel I und II dieser Arbeit ausführlich dargelegt, daß Raschig im Irrtum ist, wenn er annimmt, daß im Kammerbetrieb große Stickstoffverluste entstehen, einerseits durch unvollständige Absorption im Gay-Lussacturm (Stickstoffperoxyd soll nach ihm geringere Lösungsgeschwindigkeit als das Gemisch $\text{NO} + \text{NO}_2$ aufweisen), andererseits durch Spaltung von am Ende des Kammersystems entstandenem Stickstoffperoxyd in Stickstoff oder Stickoxydul durch die konzentrierte Ab-

sorptionssäure des Gay-Lussacturmes. Raschig zieht aus seinen analytischen Ergebnissen auf S. 1289 den Schluß: „Der Schwefelsäurefabrikant, der seinem Gay-Lussacturm Gase zuführt, die vorwiegend NO_2 enthalten, erleidet also namhafte Salpeterverluste“. Daß es ein unrichtiger Betrieb ist, wenn die Gase in der letzten Kammer überschüssiges NO_2 (d. h. über das Verhältnis $\text{NO} + \text{NO}_2$ hinaus) enthalten, ist längst bekannt und ist schon 1882 von Lunge und Naeff, sowie in Lunge's „Handbuch“ ausführlich erörtert worden. Aber eben daselbst hat Lunge schon längst die Belege dafür gegeben, daß der Nachteil dieser unrichtigen Beschickung mit nitrosen Gasen auf anderen Seiten zu suchen sei, als in einer unvollständigen Absorption des NO_2 durch 60grädige Schwefelsäure. Trotzdem haben wir nun, um jeden Zweifel über diesen Gegenstand zu beseitigen, Veranlassung genommen, der Absorption von Stickstoffperoxyd durch 66grädige (wenn in dieser Abhandlung von „konzentrierter“ Schwefelsäure die Rede ist, so ist immer 66° Bé. = 93–95% H_2SO_4 gemeint) und 60°ige (80%) Schwefelsäure nochmals zu untersuchen, eben wegen der Konsequenzen aus dieser Anschauung Raschigs. Das im ersten Teile dieser Arbeit niedergelegte experimentelle Material ließ uns zum Schlusse kommen, daß, was die Gesamtabsorption der wertvollen Stickstoffverbindungen anbelangt, konzentrierte und 80%ige Schwefelsäure beide als Absorptionsmittel anzusprechen sind, die weder durch Spaltung der Stickoxyde im wertlose Spaltprodukte, noch auch vielleicht durch geringe Absorptionsgeschwindigkeit irgendwie in Betracht zu ziehende Stickstoffverluste ergeben. Damit werden aber auch die am Schlusse von Raschig's Abhandlung ausgeführten Überlegungen ziemlich gegenstandslos. Raschig bezieht sich vorzüglich auf das auf einer irrgen Anschauung C. L. Winklers (von ihm selbst später als irrtümlich erkannt, vgl. Lunge's „Handbuch“ S. 188 und 191) basierende Patent von Brivet, Lasne und Beneker (D. R. P. 17 154), wonach in das Austrittsgas auf dem Wege von der letzten Kammer zum Gay-Lussacturm noch einmal frische Röstgase zur Verhinderung der Bildung von N_2O_4 einzuführen seien. Dieses Verfahren unterliegt ohnehin großen Bedenken. Wenn nämlich die Mischung nicht sehr sorgfältig erfolgt, dann erleidet man durch Bildung der später zu besprechenden „Sulfonytronsäure“ (der Nitrosulfosäure Raschigs) im Gay-Lussacturm, große Verluste. Die Anschauung C. L. Winklers, wonach N_2O_4 mit der Gay-Lussac-säure nur eine lose Verbindung abgebe, woraus die genannten Erfinder schlossen, daß im Turme nur wenig N_2O_4 absorbiert werde, sofern es nicht durch SO_2 zu N_2O_3 reduziert wird, taucht in wenig veränderter Gestalt in Raschig's Behauptung wieder auf. Das oben erwähnte Patent und damit auch diese Annahmen fanden bereits im „Handbuch“ S. 552 und 553 eine durchaus abfällige Beurteilung, die durch die jetzt vorliegenden analytischen Befunde auf das ausdrücklichste unterstützt wird. In der Tat wissen alle erfahrenen Praktiker schon längst, und es ist neuerdings wiederum durch eine Arbeit von Inglis (J. Soc. Chem. Ind. 23, 643; 690; 778 [1904]; 24, 149 [1906]) und die sich hieran anschließende Diskussion erwiesen worden, daß von dem Ent-

weichen irgend wesentlicher Mengen von nitrosen Gasen aus dem Gay-Lussacturm durch unvollständige Absorption bei normaler Arbeit nicht die Rede sein kann, und daß die Stickstoffverluste stets in dem Maße abnehmen, als der Turm leistungsfähiger konstruiert wird. Die Annahme „chemischer Verluste“ im Gay-Lussac, abgesehen natürlich von denjenigen, welche durch die reduzierende Wirkung des Koks entstehen, auf die ja Lunge zuerst hingewiesen hat, ist längst schon von allen Seiten aufgegeben worden (vgl. „Handbuch“ S. 554) und müßte nach dem großen hierüber schon vorliegenden Materiale aus der Praxis durch ganz andere Argumente als durch die von Raschig angeführten gestützt werden, wenn man ihr wieder Beachtung schenken sollte.

Zu Raschigs Überlegungen über die analytisch verfolgbaren Vorgänge im Gloverturme übergehend, muß darauf hingewiesen werden, daß die von diesem Forscher (diese Z. 18, 1315 [1905]) als neues Ergebnis aufgestellte Anschauung, wonach der Gloverturmprozeß genau dieselbe ist wie der Bleikammerprozeß, und wonach er, da er sich bei höherer Temperatur vollzieht, stärkere Säure liefert, in der Tat längst Gemeingut der Fachwelt ist; dieser Tatsache ist im „Handbuche“ an mehreren Stellen ausführlich gedacht. Auf S. 1319 behauptet Raschig, daß dieselbe Schwefelsäure von 60° Bé., welche im kalten Gay-Lussacturm salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure) aufnimmt, diese im Gloverturm bei einer um 100° höheren Temperatur wieder vollständig abgebe. Man könnte also dem Schaden, der infolge allzu starker Konzentration der niederfallenden Schwefelsäure und hierdurch bedingter stärkerer Absorption an Stickoxyden eintritt, durch hohe Temperatur entgegenwirken. Hier hat Raschig überschen, daß die „Nitrosulfonsäure“ (Nitrosylschwefelsäure) in konz. Schwefelsäure selbst beim Siedepunkt derselben, also sogar 250° über der Temperatur des Gay-Lussacturms oder 200° über der höchsten der Bleikammern, durchaus beständig ist, durch Hitze daher niemals die salpetrige Säure aus der konz. Schwefelsäure ausgetrieben werden kann. Auch 60°ige nitrose Schwefelsäure kann nimmermehr durch Hitze allein denitriert werden; selbst bei gleichzeitiger Wirkung von SO_2 , wie sie im unteren Teile des Gloverturms auf 60°ige Säure eintritt, wird dies nicht bewirkt, und wenn man nicht im oberen Teile des Turmes die Denitrierung durch Verdünnung befördert und faktisch durchgeführt hat, so kommt unten stets eine nitrose Säure heraus (alles das ist im „Handbuche“ ausführlich beschrieben). Beabsichtigt man also eine wirkliche Denitrierung, so ist unbedingt entweder starke Verdünnung, wie in der alten Kochtrommel, oder Einwirkung von SO_2 auf schon einigermaßen durch Kammersäure (oder geradezu durch Wasser!) verdünnte Nitrose, wie im Gloverturme, notwendig.

Um nun nochmals über den Einfluß der Hitze auf die Absorptionsverhältnisse von Stickoxyden in 80%iger Schwefelsäure direkte Belege zu erlangen, haben wir im Anschluß an die im Abschnitt I und II niedergelegten Versuche folgenden angestellt: Eine Kugel mit flüssigem Stickstoffperoxyd wurde in der früher beschriebenen, durch einen Gummikappen-

verschluß über dem eingeschliffenen Glashals dazu tauglich gemachten Drechselnschen Flasche zerbrochen. Mit Hilfe von Sauerstoff wurde das nitrose Gas in eine mit 45 ccm 80%iger Schwefelsäure gefüllte Hugershoff'sche Waschflasche mit Glasspiraleinsatz eingeleitet, die in einem auf 160° erhitzen Schwefelsäurebade stand. Die diesen Apparat unabsoorbirt verlassenden Gase wurden durch einen mit kalter konz. Schwefelsäure beschickten, mit kaltem Wasser gekühlten ähnlichen Absorptionsapparat geführt und nach 35 Minuten langem Durchleiten die Analyse der Absorptionsäuren vorgenommen. Anfänglich wurde allcs gefärbte Gas schon in dem ersten Gefäß absorbiert, gegen Ende der Operation war eine schwache Färbung der Gase, die den ersten Absorptionsapparat verließen, zu bemerken. Die Analyse ergab (die Versuchsdaten werden der Kürze wegen nicht im einzelnen angeführt), daß im ersten auf auf 160° erhitzen Absorptionsapparat von der in beiden Apparaten absorbierten Menge 92,19%, im zweiten gekühlten 7,71% zurückgehalten wurden. Die weitere Analyse zeigte, daß im Absorptionsapparat I das Verhältnis von $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5 = 55,43 : 44,57$ war, daß also infolge der erhöhten Temperatur eine gewisse Sauerstoffabspaltung aus der bei der Absorption entstandenen Salpetersäure erfolgte, eine Tatsache, die mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmt, und die ja von Lunge (vgl. „Handbuc“ 3. Aufl. I, 190) näher verfolgt worden ist. Dieser Versuch erweist aufs neue, daß bei höheren Temperaturen (wir sind noch um ein Beträchtliches über die Temperatur der Denitrierzone im Gloverturm hinaus gegangen) der durch die Hitze allein erfolgende Anteil der Denitrierung ein sehr geringer ist, denn wäre er größer, so hätte sich naturgemäß eine solch hohe Absorptionsziffer nicht ergeben können. Wir müssen darum auch die früher angeführte Behauptung Raschigs, daß die Denitrierung ganz wesentlich durch Temperatursteigerung im Gloverturm eintrete, und daß aus diesem Grunde die Groversäure keine nennenswerten Mengen Stickoxyde in Form von Nitrosylschwefelsäure enthalte, als unrichtig zurückweisen.

Was die Behauptungen Raschigs über den Zustand der reagierenden Stoffe in der Kammer betrifft, so muß vorzüglich seine von den bisherigen Annahmen abweichende Anschauung besprochen werden, der zufolge dort *keineswegs Gase und Flüssigkeiten* miteinander reagieren, sondern *ausschließlich Gase*, und daß die tatsächlich immer beobachtete Nebelbildung nicht von den aufeinander reagierenden Körpern, sondern nur von dem Reaktionsprodukt, der Schwefelsäure, herrühre. Hier vergibt er zunächst, daß die von ihm selbst postulierten, in die Reaktion eingetretenen Zwischenkörper, die Nitro- und Nitrosulfonsäure, keine Gase sein können, und daß beide Körper, falls sie wirklich in der Kammer auftreten, dort nur in schwefelsaurer Lösung vorhanden sein können. Die Annahme von Dunst- und Nebelteilchen läßt sich also auch hier nicht umgehen, noch viel weniger deren Bedeutung für die Vorgänge in der Bleikammer. Mögen die Zwischenkörper wie auch immer beschaffen sein, immer werden sie nur in schwefelsaurer Lösung vorliegen, und die über sie erfolgen-

den Reaktionen als heterogene, an der Grenze zwischen Flüssigkeitströpfchen und Gasphase erfolgend, zu denken sein. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Medien eine Funktion der Berührungsfläche ist, so wird jene nur dann größere Beträge erreichen, wenn diese möglichst groß gemacht wird, mit anderen Worten, die Auflösung in feinste Dunst- und Nebeltröpfchen von teilweise ultramikroskopischer Größe (man vergleiche die Beobachtungen Zsigmondy's über den Zigarettenrauch, S. 152, in seiner Schrift: „Über die Erkenntnis der Kolloide“) bedingt eben die auftretenden Umsatzgeschwindigkeiten. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß zur Durchführung der Reaktion in der Kammer viel mehr Wasser benötigt wird, als der Tension des Wasserdampfes bei der jeweiligen Reaktionstemperatur entspricht. Dazu kommt noch der Umstand, daß, wie im „Handbuch“ S. 472 des näheren ausgeführt wird, infolge der Tensionsverminderung durch die trocknende Schwefelsäure auch ein großer Teil des in Form von Wasserdampf eingeführten Wassers sich zu Flüssigkeitsnebeln kondensiert. Alles dies erweist die Unhaltbarkeit von Raschig's Annahme, daß in der Bleikammer nur Gase reagieren, zu schweigen davon, daß man jetzt an vielen Orten von vornherein ausschließlich mit Wasserstaub arbeitet. Die Behauptung Raschig's, daß letzterer sich beim Einblasen in die Kammer zu Dampf auflöse, ist entschieden irrig. Solcher anscheinende „Dampf“ ist, wie jeder mit Dampfmaschinen Bekannte weiß, mangels besonderer Überhitzung ein Gemisch von wirklichem Dampf mit dem Auge unsichtbaren Tröpfchen von flüssigem Wasser, also auch ein heterogenes Gebilde. Die im „Handbuche“ an mehreren Orten gegebenen Berechnungen erweisen dies zur Evidenz.

Gerade der Umstand, daß ein Teil der Bildungsreaktionen, insbesondere die hydrolytische Spaltung der nitrosen Säuretröpfchen im Innern der Kammer, unbedingt das Wasser im flüssigen Zustande verlangt, wird aus der Praxis des Kammerbetriebes durch zwei wichtige Umstände erwiesen. Erstens dadurch, daß diese Reaktionen durch den Anprall des Kammerinhaltes an die Kammerwände oder an zwischen den Kammern eingeschaltete Elemente mächtig befördert werden; hier kommen eben die vorher durch Gaszwischenräume voneinander getrennten Nebeltröpfchen zum schnelleren Zusammenfließen und zur Reaktion aufeinander. Wenn die Reaktionen unter Gase eintraten, so wäre nicht abzusehen, warum ein solcher Anprall befördernd einwirken könnte, da ja, wie Lunge und Naeff seinerzeit nachgewiesen haben, schon bald nach Eintritt der Gase, etwa in der Mitte der ersten Kammer, das Gasgemisch homogen ist, die Gase also bereits durchgemischt sind. Zweitens dadurch, daß, wie allbekannt, der Kammerprozeß, der doch bei der Erhöhung der Temperatur eine schnell vermehrte Geschwindigkeit zeigen müßte, wenn nur Gase und wirkliche Dämpfe aufeinanderwirken, im Gegenteil über ein gewisses Optimum hinaus, etwa 80°, langsamer verläuft, also z. B. im Sommer im gleichen Raume immer weniger Säure gebildet wird als im Winter. Die Erklärung dafür ist jedenfalls die, daß alsdann zu wenig Wasser im flüssigen Zustande verharrt, und daß der

an Wasser dampf als solcher eben den Reaktionen oder zu mindest an den hydrolytischen nicht teilnimmt. Wären nur Gase und Dämpfe bei der Reaktion beteiligt, so wäre ein derartiges Zurückgehen der Reaktionsgeschwindigkeit bei solch mäßigen Temperaturerhöhungen ganz unerklärlich.

Merkwürdigerweise findet Raschig in seiner langen Abhandlung, die sich größtenteils direkt oder indirekt mit einer gegen Anschauungen von Lunge gerichteten Polemik beschäftigt, keinen Raum, um die wichtigsten Einwürfe Lunges gegen seine Theorie zu erwähnen, geschweige denn zu widerlegen, die in Kürze nochmals klar hingestellt sein mögen:

1. Es ist unbedingt untrüglich, die beim Zusammentreffen der Agenzien unvermeidlich und beim Kammerbetriebe notorisch vor sich gehende massenhaft die Bildung von Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH , zu verschweigen, oder sie als nur ausnahmsweise bei fehlerhaftem Betriebe auftretend hinzustellen.

2. Es ist unbedingt untrüglich, die von Raschig aufgestellten Reaktionen als die wesentlichen oder gar alleinigen in den Kammern hinzustellen, denn wenn die von ihm als Zwischenkörper angenommene „Nitrososulfonsäure“ so schnell in andere Formen überginge, daß man ihre Existenz hier (so wenig wie auch sonst) nicht zu erweisen vermöge, so muß man doch umso mehr verlangen, darüber Auskunft zu erhalten, wohin die durch Koppelung dieser Säure mit schwefliger Säure und nachfolgende Hydrolyse entstehenden stabilen, nicht reversiblen Endprodukte kommen, die dem Raschig'schen Reaktionsschema gemäß unbedingt und an vielen Stellen, also auch in erheblichen Mengen in der Kammer entstehen müßten, nämlich Stickoxydul, Hydroxylamin und Ammoniak.

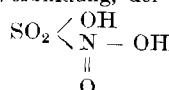
Über das Ammoniak bewahrt er trotz der mehrfachen Hinweise Lunge in seiner letzten großen Abhandlung überhaupt völliges Schweigen. Daß die einmal (möglichlicherweise auch sonst ganz ausnahmsweise) bemerkte Anwesenheit kleiner Spuren von Ammoniak in einer besonders schweflig gehaltenen Kammer hier gar nicht mitsprechen kann, wo man allenfalls und erhebliche Mengen von Ammoniak finden müßte, ist von Lunge schon früher mehrfach betont worden. Auch von Hydroxylamin sagt er gar nichts.

Von Stickoxydul handelt doch wenigstens eine Stelle auf S. 1317. Raschig hat früher angegeben, daß diejenigen Moleküle von Nitrososulfonsäure, die nicht mit salpetriger Säure reagieren, Gelegenheit haben, in Stickoxydul und Schwefelsäure zu zerfallen. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß dann, falls die Reaktion über diesen Zwischenkörper ginge, ein großer Teil der Stickstoffoxyde als N_2O verloren gehen müßte. Diesem Einwurfe möchte Raschig dadurch begegnen, daß er, mit Rücksicht auf die von Lunge (diese Z. 18, 65 [1905]) behauptete und neuerdings von ihm selbst erwiesene Tatsache (diese Z. 18, 1318 [1905]), wonach unverbundene schweflige Säure neben salpetriger Säure in der Kammer vorkommt, annimmt, daß der Prozeß umkehrbar sei; und daß jener Teil von Nitrososulfonsäure, der nicht mit salpetriger Säure weiter reagiert, in salpetrige und schweflige Säure zurück zerfalle.

Diese Annahme ist aber eine durchaus unrichtige. Es ist unbestritten unzulässig, für einen Körper ohne Änderung der äußeren Bedingungen, wie Temperatur, Konzentration, Druck oder Änderung des Lösungsmittels, zuerst seine Bildung und (wenn nicht die Möglichkeit einer Veränderung durch Reaktion mit einem anderen Körper vorliegt) hierauf seinen Zerfall anzunehmen. Unter der Annahme eines Gleichgewichtszustandes erfolgt die Bildung des Produktes, hier der Nitrosulfinsäure, bis zu jenem Betrage, der dem Gleichgewichte unter den gegebenen Umständen entspricht. Wird durch eine Veränderung des gebildeten Reaktionsproduktes dieses aus dem Gleichgewichte entfernt, dann erst vermag eine Neubildung einzutreten. Einen vollständigen Rückzehrall annehmen, ist indes unstatthaft. Die Veränderungen, die demnach ein Körper von der Konstitution der Nitrosulfinsäure, wenn wir einen Augenblick die Möglichkeit seiner Existenz annehmen, unter Bleikammerverhältnissen erfahren kann, sind folgende:

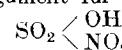
1. Es ist anzunehmen, daß diese Säure in erster Linie mit dem in der Kammer in großem Überschusse vorhandenen Sauerstoff unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH , reagieren würde.
2. Nächstdem würde sie an vielen Stellen, wo Stickoxydmangel und Schwefligsäure-Überschüß vorhanden sind, unter Bildung von Hydroxylaminidisulfinsäure und Nitriolotrisulfinsäure reagieren, deren Hydrolyse-Endprodukte Hydroxylamin und Ammoniak sind.
3. An vielen Stellen der Kammer müßte aus ihr durch sofortige Hydrolyse Stickoxydul entstehen.
4. Nur bei genügender Anwesenheit reaktionsfähiger Stickoxyde würde dann außer den Vorgängen 1—3 auch das Raschig'sche Reaktionsschema eintreten. Raschig's Behauptung (S. 1314), daß es unbillig sei, zu verlangen, daß man das Entstehen der Nitrosulfinsäure nachweise, weil jedes Molekül Nitrosulfinsäure unter Kammerbedingungen sogleich ein Molekül salpetriger Säure aufsuche, um unter Bildung von Stickoxyd und Sulfonitronsäure (Nitrosulfinsäure Raschig's, s. u.) zu zerfallen, ist doch wohl nicht ernst zu nehmen, da eine so außerordentlich labile Verbindung, wie die Nitrosulfinsäure es sein müßte, jeder Art von möglicher Veränderung zugänglich wäre und diese im vorangehenden des Ausführlicheren dargelegt sind.

Wie schon öfters erwähnt, führt Raschig in seiner letzten Arbeit ein neues Zwischenglied für die Bleikammerreaktionen ein, dessen Bildung angeblich auf die der hypothetischen Nitrosulfinsäure folgen und zur Schwefelsäure überleiten soll, nämlich die von ihm „Nitrosulfinsäure“ genannte blaue Verbindung, der er die Formel

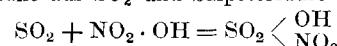


oder brutto SO_5NH_2 zuerteilt. Dieser Körper ist vorzüglich von Sabatier (Compt. r. d. Acad. d. sciences 122, 1479 [1896]) studiert und von Trautz

(Z. physikal. Chem. 47, 601 [1904]) in den Vordergrund der Betrachtung gestellt worden. Letzterem Forscher gebührt also das große Verdienst, auf die Wichtigkeit dieses Körpers für die Bleikammer hingewiesen zu haben, Raschig aber nicht minder das Verdienst, daß er diesen glücklichen Gedanken mit der ihm eigenen Energie aufgriff und mit großem Scharfsinn die Konstitution dieses Stoffes, der noch bis heut nur in konz. Schwefelsäurelösung erhalten werden konnte, zu erweisen trachtete. Hierbei steht Raschig zweifelsohne auf festerem Boden, als bei vielen seiner anderen Annahmen. Wir akzeptieren in dieser Abhandlung für unsere Betrachtungen die Raschig'sche Formel, obwohl die weiter unten angeführte Darstellungsweise dieses Körpers durch Einwirkung von NO auf Nitrosen vom spez. Gew. 1,70—1,84 möglicherweise zu einer anderen Formulierung führen könnte. Immerhin wollen wir uns gestatten, den, wie wir glauben, von ihm nicht glücklich gewählten Namen der Säure durch einen anderen zu ersetzen, wozu wir uns für berechtigt halten, da ja diese Verbindung in Lösung und in Salzen längst bekannt war und auch von Raschig nicht im freien Zustande isoliert worden ist. Raschig wählt den Namen Nitrosulfinsäure, um auszudrücken, daß sie zwischen Nitrosulfinsäure, $\text{NO} \cdot \text{SO}_3 \text{H}$, und Nitrosulfinsäure (Nitrosylschwefelsäure), $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{H}$, stehe. Nun erachten wir keineswegs Raschig's Argumentationen, die ihn zum Ersatz der Nitrosylschwefelsäureformel für die Kammerkristalle durch die Nitrosulfinsäureformel veranlassen, für entscheidend. Die Gründe, die seinerzeit Lunge veranlaßten, an Stelle der schon von Michaelis vorgeschlagenen Nitrosulfinsäureformel, also der einer echten Schwefelstickstoffsäure, die Anschauung als Nitrosylschwefelsäure, also einer Säure mit Schwefelsauerstoffbindung zu vertreten, sind nach unserer Ansicht ganz überwiegend. Raschig's Hauptargument für die Nitrosulfinsäureformel ist dies: daß es ihm gelungen ist, die Verbindung SO_5NH aus einer unzweifelhaften Schwefelstickstoffsäure, der Hydroxylaminomonosulfinsäure, mit Hilfe von Caro'schen Reagens darzustellen. Es hätte dieser, zweifelsohne sehr interessante Reaktion gar nicht einmal bedurft, um ein Argument für die Formel:

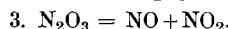
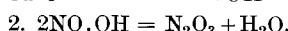
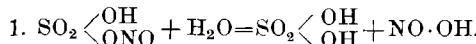


zu liefern, denn ein solches liegt doch schon längst in der allbekannten Darstellungsmethode der Kammerkristalle aus SO_2 und Salpetersäure vor

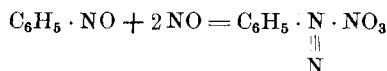


Aberdem steht denn doch die gleichfalls bekannte Tatsache gegenüber, daß die Verbindung SO_5NH ebenso leicht und glatt aus Schwefelsäure und salpetriger Säure entsteht, entweder durch Einleiten von nitrosen Gasen, von einer dem stöchiometrischen Gemenge $\text{NO} + \text{NO}_2$ (das ja von Raschig gerade als Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 , angesprochen wird) möglichst nahestehenden Zusammensetzung, oder noch bequemer, durch Auflösung von Natriumnitrit in überschüssiger konz. Schwefelsäure. Wir kommen also zu der Verbindung SO_5NH sowohl dann, wenn wir eine Nitroverbindung, als wenn wir eine Nitrosoverbindung zum Ausgangspunkt wählen. Ist aber diese Verbindung einmal gebildet, so verhält

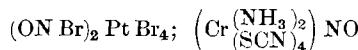
sie sich unbedingt wie eine Nitrosoverbindung, indem sie durch Wasser augenblicklich quantitativ zu Schwefelsäure und salpetriger Säure hydrolysiert wird, welch letztere, da sie unter diesen Verhältnissen nicht beständig ist, sofort in H_2O , NO und NO_2 zerfällt, nach dem Schema :



Diese Verhältnisse lassen sich ja in einfacher Weise, analog mit unzähligen anderen Fällen, dadurch erklären, daß da, wo ursprünglich eine Nitroverbindung mit unmittelbarer Bindung des Stickstoffs am Schwefel entstanden war, diese sofort durch Umlagerung in die tautomere Nitrosoverbindung übergeht. Ob dies schon bei den festen Kammerkristallen, wie sie aus SO_2 und HNO_3 entstehen, der Fall ist, das können wir nicht sicher wissen. Wohl aber können wir es mit aller Bestimmtheit von deren Lösung in Schwefelsäure, der sogenannten Nitrose, behaupten, die sich in allen Beziehungen als ein Abkömmling der salpetrigen Säure, also als Lösung von Nitrosylschwefelsäure verhält, und die uns allein bei allen Betrachtungen über Schwefelsäurefabrikation interessiert. Übrigens lassen auch anderweitige strukturchemische Überlegungen, für die wir Herrn Prof. A. Werner zu Danke verpflichtet sind, ebenfalls die Lunge'sche Nitrosylschwefelsäureformel als die wahrscheinlichere gelten. Abgesehen davon, daß bei der Bambergerischen Reaktion der Bildung von Diazoniumnitrat nach

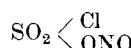


eine Wanderung des Stickstoffs eintritt, die sich auch bei obiger Oxydation durch Carosches Reagens möglicherweise vollzieht, gibt es eine Reihe von Beispielen, wo die einwertige NO -Gruppe die Rolle eines einwertigen Elementes vertreten kann, wie z. B. in den bisher dargestellten Nitrososalzen

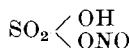


(Reinecke'sches Salz)

und namentlich

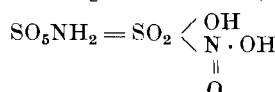


die völlig der Formel der Nitrosylschwefelsäure

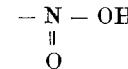


entspricht.

Da einerseits die Nitrososulfonsäure eine durchaus hypothetische Verbindung ist, anderseits für SO_5NH mit zu mindest gleichem Rechte die Nitrosylschwefelsäureformel anzuwenden ist wie die Nitrosulfonsäureformel, da ferner auch (wie R a s c h i g selbst zuzugeben schreibt) eine Umänderung des Vokals *o* in *i* eine derartige Zwischenstellung kaum richtig markiert, so gestatten wir uns, für die Säure



den Namen: „Sulfonitronsäure“ in Vorschlag zu bringen. Diese Formel zeigt eine Vereinigung einer Sulfogruppe SO_3H mit einer Nitronsäuregruppe



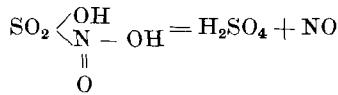
wobei aber allerdings ein wesentlicher Unterschied zwischen dieser Nitronsäuregruppe, die wegen Anwesenheit eines vierwertigen Stickstoffs als einwertige Gruppe auftritt und der zweiwertigen Pseudonitronsäuregruppe von Hantzsch, (z. B. $C_6H_5CH = NOOH$) besteht. Unser Name paßt sich der Konstitution des Körpers an und bei seiner Anwendung ist ein Irrtum, wie er leicht beim Namen Nitrosulfonsäure gegenüber den ähnlich klingenden Namen Nitroso- und Nitrosulfonsäure eintreten kann, völlig ausgeschlossen.

Diese Sulfonitronsäure, deren Bildung bei der gewöhnlichen Nitrometerreaktion eintritt, und die L u n g e schon gelegentlich der Konstruktion seines Nitrometers beschrieben und auch durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäuren von spez. Gew. 1,70 bis 1,84 (Dingl. Journ. 233, 240 [1879]) erhalten hat, spielt nach T r a u t z, trotzdem sie im Kammerbetrieb nur ausnahmsweise auftritt, eine wesentliche Rolle bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH , zu Schwefelsäure und Stickoxyd. Wir stimmen diesen Ausführungen völlig bei und sind zur Anschauung gekommen, daß das d a s s e l b e auch für den G l o v e r t u r m und mithin für den B l e i k a m m e r p r o z eß überhaupt gilt, d. h. daß die Sulfonitronsäure das Zwischenprodukt zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure repräsentiert und bei der Betätigung dieser als Sauerstoffüberträger ebenfalls als Durchgangsstufe auftritt.

Ganz besonders wichtig ist der Reduktionsvorgang der von der Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH , zur Sulfonitronsäure, SO_5NH_2 , führt. In seiner bereits angeführten Abhandlung gibt S a b a t i e r, neben der im Sinne der C r u m - L u n g e s chen Reaktion im Nitrometer verlaufenden Reduktion durch Quecksilber, eine Reihe von anderen Reduktionsmitteln an. Für uns ist es von Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß bereits R. W e b e r (W a g n e r's Jahrsb. 1867, S. 172) schweflige Säure auf eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure einwirken ließ, Versuche, die auch von S o r e l, S a b a t i e r (l. c.) und T r a u t z wiederholt wurden. Alle Forscher konnten zeigen, daß die Wirkung der schwefligen Säure am besten in einer Lösung von SO_5NH in 80%iger Schwefelsäure vor sich geht, aber auch in konzentrierten Säuren, wenn auch langsamer. Durch Erhitzen wird die durch Bildung der Sulfonitronsäure verursachte Blaufärbung außerordentlich stark beschleunigt und bleibt dann auch bestehen, wenn man bis zum Sieden erhitzt. T r a u t z (a. a. O. S. 599) konnte bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Stickoxyd auf ein Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser, auch bei hoher Konzentration (93%) der Schwefelsäure, die Bildung der Sulfonitronsäure beobachten, und die Versuche von L u n g e, S a b a t i e r und T r a u t z, sowie die weiter unten angeführten Versuche lassen uns zur Anschauung kommen, daß tatsächlich eine direkte Reduktion der Nitrosylschwefelsäure durch schweflige Säure zu Sulfonitronsäure erfolgt. Die

hierauf bezüglichen Versuche R a s c h i g s haben aufs neue erwiesen, daß hier ein Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer ca. 70—80%igen Schwefelsäure existiert. Nicht die außerordentlich geringe Hydrolyse, die z. B. in 80%iger Schwefelsäure anzunehmen ist, sondern die Konzentrationsverhältnisse des Säuregemisches selbst erachten wir von großem Einflusse auf die Reduktionswirkung. Besonders seitdem Untersuchungen von M e n s c h u t k i n über die katalytische Wirkung der Lösungsmittel wissen wir, daß u. a. deren Konzentration eine große Rolle bei Umsatzreaktionen spielt. Ersehen wir doch aus R a s c h i g s eigenen Versuchen, wie sehr die Bildung und Beständigkeit der verschiedenen Produkte, der Schwefelstickstoffsäuren und auch der Sulfonitronsäure von der Konzentration der angewandten Säure abhängig ist. Wir glauben nicht an einem fundamentalen Unterschied in der Wirkung des Quecksilbers oder Kupfers einerseits, der schwefligen Säure andererseits bei der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure, demzufolge die Metalle direkt, die schweflige Säure nur auf das Hydrolysenprodukt, die salpetrige Säure, zu wirken vermöge.

Alle Autoren, L u n g e, S a b a t i e r, T r a u t z und R a s c h i g betonen in gleicher Weise, daß die Sulfonitronsäure eine äußerst unbeständige Säure sei und schon bei Gegenwart von Luftsauerstoff entfärbt werde. Diese Beobachtungen machen wir zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, ausgehend von der Anschauung, daß unter Bleikammerbedingungen, also bei großem Sauerstoffüberschusse, angesichts der leichten Oxydationsfähigkeit der Sulfonitronsäure der im Nitrometer vor sich gehende Zerfall



wie er von R a s c h i g auch für die Bleikammer angenommen wird, in dieser jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß vielmehr hier die Vereinigungsgeschwindigkeit von Sulfonitronsäure und Sauerstoff unter Bildung der Nitrosylschwefelsäure ($2\text{SO}_2\text{NH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2\text{NH}$) größer sein müsse als die Zerfallsgeschwindigkeit der Sulfonitronsäure im Sinne der oben angeführten Nitrometerreaktion. Ein Versuch, der dies erweisen sollte, fiel günstig aus. 0,3 ccm einer Nitrose, die 8 ccm Stickoxyd im Nitrometer ergab, wurden in einigen ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in ein Nitrometer gebracht, das dann mit 25 ccm Sauerstoff beschickt wurde. Bei starkem Schütteln nahm das Gasvolumen ziemlich rasch ab, aber weder eine Färbung der Säureschicht, noch des Gasraumes waren bemerkbar. Das Volumen verringerte sich bis $1/2$ ccm, um sich dann später wieder auf 8 ccm, d. i. den vom Stickoxyd der Nitrose eingenommenen Raum zu vergrößern. Das Ausbleiben der Färbung ist ein augenscheinlicher Beweis, daß tatsächlich beim Schütteln die Oxydation der Sulfonitronsäure schneller vor sich gegangen war als ihr Zerfall. Denn im entgegengesetzten Falle müßte sowohl eine Färbung der Säure, als auch eine solche des Gasraumes auftreten, die letztere durch Stickstoffperoxyd, das aus dem entweichenden NO durch Sauerstoff entsteht und

das bei der unvollständigen Berührung zwischen Gas und Säure nicht momentan vollständig von der Säure absorbiert wird. Es war also hier gelungen, mit Hilfe von Nitrosylschwefelsäure Sauerstoff quantitativ auf Quecksilber zu übertragen, und die Annahme, daß die Nitrosylschwefelsäure als Sauerstoffüberträger zu wirken imstande ist, war hierdurch erwiesen.

Wir gingen nun daran, an Stelle des Quecksilbers als reduzierendes Agens schweflige Säure zu verwenden und Sauerstoff an diese durch Vermittlung von SO_5NH zu übertragen.

Zu diesem Versuch verwendeten wir eine Versuchsanordnung, die sich bereits bei andersartigen Versuchen (diese Z. 18, 252 [1905]; Z. anorg. Chem. 44, 267 [1905]) gut bewährt hatte. Ein Kolben von 1200 ccm Fassungsraum war mittels eines Dreieghahns in Verbindung mit einem mit Quecksilber gefüllten Kugelnitrometer. Durch geeignete Stellung des Dreieghahns konnte der Glaskolben vor der Wasserstrahlpumpe evakuiert werden. Im Nitrometer wurden dann bestimmte Mengen schweflige Säure und Sauerstoff abgemessen und in den evakuierten Kolben einströmen gelassen und auf solche Weise ein stöchiometrisches Gemisch $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ hergestellt. Von diesem konnte durch Herübersaugen ins Nitrometer eine bestimmte Menge abgemessen werden. Das Nitrometer war durch einen längeren Schlauch mit einer Bunteischen Bürette in Verbindung, in der sich eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure befand. Vor dem Versuch wurde die Bunteische Bürette evakuiert, darauf das Flüssigkeitsgemisch und später das Gasgemisch eintreten gelassen. Sobald eine Füllung des Nitrometers verbraucht worden war, wurde aus dem Glaskolben neuerdings Gasgemisch herübergesaugt, abgemessen und in der Bunteischen Bürette zur Reaktion gebracht.

Versuch I. Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure. Bei diesem Versuch gelang es, nach längerem Schütteln 173 ccm des Gasgemisches ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2$) zur Vereinigung zu bringen. Die Säure sowie der Gasraum blieben andauernd farblos. Der Prozeß geht in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten, die die Einwirkung von schwefriger Säure auf Nitrosylschwefelsäure in konz. schwefelsaurer Lösung zum Gegenstand haben, langsam vor sich. Nach Beendigung des Versuches zeigte der schwache Geruch des Säuregemisches, daß noch etwas unoxydierte schweflige Säure in Lösung war. Wir erwärmen 5 Minuten auf 30° zur Austreibung der letzteren und titrierten hierauf mit Permanganat. 50 ccm $1/20\text{-n. KMnO}_4$ verbrauchten jetzt 2,15 ccm Nitrose, während am Beginn 50 ccm $1/20\text{-n. KMnO}_4$ 2,22 ccm Nitrose entsprachen. Es war aber immer noch eine Spur schweflige Säure gelöst, die eine höhere Reduktionswirkung dem Permanganat gegenüber bedingte. Wäre die Kontraktion nur auf Rechnung von gelöster SO_2 zu setzen gewesen, so hätte sich ein wesentlich größerer Verbrauch an Permanganat ergeben müssen. Schon der nur schwache Geruch des Säuregemisches spricht gegen diese Annahme. Mit Berücksichtigung dieser geringen Absorption von SO_2 erweist sich die Nitrosylschwefel-

säure unverändert, hat also als wahrer Katalysator gewirkt.

II. Versuch: 20 g einer 5%igen Lösung von SO_5NH in 79%iger Schwefelsäure zur Anwendung gebracht. Innerhalb einer halben Stunde konnten 590 ccm des stöchiometrischen Gasgemenges zur Vereinigung gebracht werden. Bei intensivem Schütteln, d. h. feiner Verteilung der Tröpfchen und größerer Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gas, gelang es, sowohl die Flüssigkeit als auch den Gasraum farblos zu halten. Bei schwächerem Schütteln und schließlich in der Ruhé trat bald eine intensive Blaufärbung der Flüssigkeit ein, und oberhalb derselben konnte durch die Oxydation des entweichenden NO zu N_2O_4 eine starke Braunfärbung konstatiert werden. Es wird auf dem Wege des einfachen Schüttelns niemals gelingen, die Verteilung der Flüssigkeit zu solch feinen Tröpfchen zu erzielen, wie sie zweifelsohne in der Kammer vorliegt (s. o.). War aber schen hier das Ausbleiben der Färbung zu konstatieren, so muß unter Kammerbedingungen, wo die Bildung zu feinsten Nebeltröpfchen in größtem Maßstabe vor sich geht, die Einwirkung des Sauerstoffs noch besser erfolgen, als es hier der Fall gewesen ist.

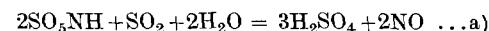
Auch hier war am Ende der Operation ein schwächerer Geruch nach schwefliger Säure im Säuregemische zu konstatieren. Die Titration ergab vor dem Beginn des Versuches, daß 10 ccm $1/20\text{-n. KMnO}_4$ 1,84 ccm Säuregemisch und nach dem Versuche 1,96 ccm brauchten. In der Tat war hier das Säuregemisch praktisch unverändert geblieben, hatte vielleicht sogar etwas an Reduktionskraft gegen Permanganat verloren.

Versuch III. Wie der vorige angestellt, wobei 650 ccm Gasgemisch katalysiert wurden. Auch hier ergab die Titration einen geringen Rückgang, demzufolge von 50 ccm $1/20\text{-n. KMnO}_4$ vor dem Versuche 2,30 ccm nach dem Versuche 2,80 ccm Nitrose oxydiert wurden.

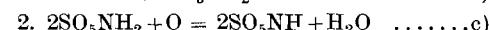
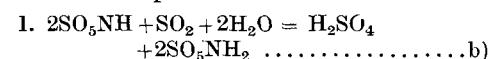
Versuch IV. Anwendung von 15 ccm einer 5%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 79%iger Schwefelsäure. Versuchstemperatur 65°. An Stelle der Bunte burette wurde ein kleines Kölbchen benutzt, das wie die ganz aus Glas gefertigten Spritzflaschen einen Glasschliff trug. Die beiden Glasmühlen waren horizontal abgebogen und durch Hähne verschlossen. In das Kölbchen wurde das Säuregemisch eingeführt, hierauf evakuiert und dann wie früher das stöchiometrische Gasgemisch ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2$) eingeleitet. Das Kölbchen wurde in einem Thermostaten, der auf 65° geheizt war, geschüttelt. Es gelang innerhalb kurzer Zeit, 1025 ccm des Gasgemisches zu katalysieren. Es bedarf hier sehr starken Schüttelns, um die Blaufärbung des Säuregemisches auf einem Minimum zu erhalten. Jedenfalls steigt mit der Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitrosylschwefelsäure durch die gelöste schweflige Säure, und es bedarfenergischen Schüttelns, um diese zu oxydieren, bevor noch der Zerfall eintritt, der sich durch schwache Färbung des Gasraumes in der Tat manchmal zeigte. Auch hier ergab die Titration vor Beginn und nach Beendigung des Versuches das gleiche Resultat wie früher: vor Beginn oxydierten 5 ccm $1/2\text{-n. KMnO}_4$ 2,36 ccm Säure, am Ende des Versuches aber 2,64 ccm.

Es ist demnach durch vorstehende Versuche aufsentschiedenste erwiesen, daß der Zerfall der Sulfonitronsäure bei Gegenwart von Sauerstoff gegenüber ihrer Oxydation zu Nitrosylschwefelsäure zurücktritt, und daß die letztere auch hier als Zwischenkörper für die Übertragung von O auf SO_2 wirkt. Ihre Bedeutung für den Bleikammerprozeß geht also weit hinaus über die ihr bisher allein zugeschriebene Bedeutung, durch Hydrolyse in Schwefelsäure und das Gemisch $\text{NO} + \text{NO}_2$ zu zerfallen. Es ist oben experimentell aufs bestimmteste gezeigt worden, daß die Nitrosylschwefelsäure selbst als Sauerstoffüberträger zu wirken vermag, und daß in den Gleichungen, welche die Bleikammervorgänge wiedergeben sollen, dieser Wirkung gedacht werden muß. Wir behalten uns vor, die Eigenschaft der Nitrosylschwefelsäure als Sauerstoffüberträger noch in anderen Fällen, vorzüglich bei organischen Reaktionen, zu studieren.

Die gewonnene Erkenntnis wollen wir sofort zur Erklärung der Reaktionen im Gloverturm verwenden, die in ihrer Bruttogleichung früher von Lunge in folgender Form gegeben wurde:

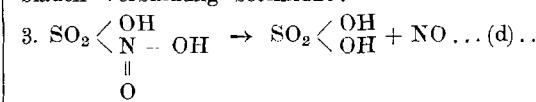


Da wir nach den letzten Untersuchungsergebnissen die Sulfonitronsäure als Zwischenstufe annehmen müssen, so werden wir statt der obigen Bruttogleichung folgende Einzelvorgänge als hintereinander sich abspielend annehmen dürfen:



Das heißt: Die Nitrosylschwefelsäure reagiert unter dem Einflusse des Schwefeldioxys in der Art, daß sich Schwefelsäure und Sulfonitronsäure bilden, wobei ein Stellungswechsel in der Bindung zwischen S, O und N eintritt. Die letztere oxydiert sich durch den massenhaft im Überschusse vorhandenen Sauerstoff sofort weiter zu Nitrosylschwefelsäure, die also wieder regeneriert erscheint und demnach als Katalysator den Sauerstoff auf SO_2 und H_2O überträgt.

Außerdem kann aber auch die Sulfonitronsäure, worauf für die im Nitrometer im Kleinen vor sich gehende Reaktion von Trautz aufmerksam gemacht worden ist, direkt in Schwefelsäure und Stickoxyd zerfallen, was durch höhere Temperatur, wie früher von uns gezeigt, sehr befördert wird, indem diese Temperaturerhöhung die Zerfallsgeschwindigkeit stärker als die Oxydation der blauen Verbindung beeinflußt:



(Formulierung nach R a s c h i g.)

Daher werden wir die Reaktion d) namentlich im heißen Teile des Turmes anzunehmen haben. Außerdem wird aber auch, namentlich im obersten Teile des Turmes, wo durch die Verdünnung mit

Kammersäure ein Überschuß von Wasser vorhanden ist, auch die einfache hydrolytische Spaltung der Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäure und nitrosen Gasen vor sich gehen:

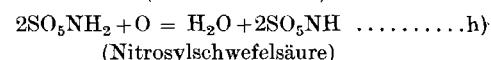
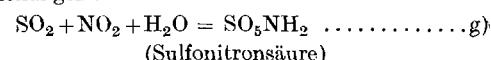


Im Endresultat kommt, falls die richtigen Bedingungen gegeben sind (genügende Dimension des Gloverturms, gute Verteilung der Gase und Flüssigkeiten, genügend hohe Temperatur beim Eintritt der Gase, genügende Verdünnung der Nitrose im oberen Teile des Turmes durch Kammersäure) die Säure unten im Turme sowohl denitriert, wie auf ca. 60° B (oder darüber) konzentriert an — letzteres teils durch direkte Eindampfung im unteren, heißeren Teile des Turmes, teils durch Neubildung von Schwefelsäure.

Welche Rolle im einzelnen die Temperaturen für die bisher erörterten Vorgänge spielen, ist bisher nur sehr unvollkommen bekannt. So viel ist aber ganz selbstverständlich, daß, abgesehen von diesem Faktor, die im Gloverturm sich abspielenden Vorgänge notwendigerweise auch weiterhin eintreten müssen, wenn die Gase in die Bleikammer hingetreten sind. Die eben erklärten Prozesse sind unbedingt als für das ganze System in betracht kommend anzusehen, nur spielen sie sich im Gloverturm bei höherer Temperatur, bei stärkerer Konzentration der Gase und bei geringeren Wassermengen, in den Kammern aber zwischen weniger heißen und konzentrierten Gasen und den Wasser- und Säurenebeln ab, die eine Lösung der Nitrosylschwefelsäure resp. Sulfonitronsäure in Schwefelsäure repräsentieren. Für den Gloverturm kommt noch der Umstand hinzu, daß infolge der Füllung mit den zur Mischung der Gase und zur Verteilung der Flüssigkeiten angebrachten Einsätzen eine innigere Berührung der Gase mit den Säureteilchen und dadurch wesentlich stärkerer Umsatz erzielt wird. Diese Umstände, wonach durch die Sauerstoffübertragende Wirkung der Nitrosylschwefelsäure eine starke Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäure unter besonders günstigen Bedingungen in Bezug auf Temperatur, Konzentration und feine Verteilung erfolgt, machen die Berechnungen Lungen's (Handb. S. 594) erklärlich, wonach im Gloverturm ungefähr 200 mal soviel Säure produziert wird, als im gleichen Raume der Kammer. In dem Maße als die Säure im Gloverturm herabsinkt, wird sie durch die kombinierte Wirkung von SO_2 , H_2O und höhere Temperaturen denitriert (Reaktionen a, d, e) und gleichzeitig konzentriert. Die eben gegebene Formulierung stimmt mit der Anschauung von Trautz (l. e. S. 606), daß die größte Menge der Schwefelsäure im Gloverturm auf einem anderen Wege als dem der lokal getrennten Bildung und Hydrolyse allein produziert werden muß, und daß in der Tat die Hauptproduktion auf dem Wege der gleichzeitigen Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure am selben Ort vor sich geht.

In der Bleikammer selbst haben wir Rücksicht zu nehmen auf die zum Ersatz der Stickstoffverluste hinzugekommene Salpetersäure. Diese verschwindet sofort und zwar jedenfalls, indem sie durch SO_2 in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird: $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = \text{SO}_5\text{NH} \dots f)$

Außer dieser relativ geringen Menge von Nitrosylschwefelsäure wird eine große Menge derselben sich fortwährend auf anderen Wegen neubilden müssen. Hierzu können wir als allgemeine Darstellung des Vorganges die von Lunge in seinem Handbuche, S. 671, gegebene Bildungsformel verwenden: $2\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_5\text{NH}$. Man hat dieser Formel nicht ganz mit Unrecht vorgeworfen, daß sie nur als Bruttogleichung anzusprechen sei, und daß ein Vorgang, an dem gleichzeitig eine so große Anzahl verschiedener Molekülgattungen teilnehmen, nach der Anschauung von Van't Hoff, der Vorgänge mit geringen Molekülzahlen als am wahrscheinlichsten eintretend ansieht, sich nicht vollziehen dürfte. Der Weg, der zur Nitrosylschwefelsäure führt, kann wohl über die Sulfonitronsäure gehen, nicht aber im Sinne Raschigs durch die Nitrososulfonsäure, da sonst die im früheren angeführte Bildung von Stickstoffverbindungen, wie N_2O , NH_3 und NH_2OH unausbleiblich wäre, und da die hierdurch bedingt werdenden Stickstoffverluste nicht mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmen. Ferner mußte jede Formulierung mit N_2O_3 oder dessen Hydrat NOOH ausgeschließen sein, da diese, wie im Kapitel V des näheren ausgeführt wurde, unter Bleikammerbedingungen nicht existenzfähig sind. Wir ersetzen daher die Bruttogleichung durch folgende Einzelleichungen:



Wir haben versucht, das unter g) angegebene Reaktionsschema zu realisieren, um tatsächlich die Sulfonitronsäure aus den einfachen Spaltstücken aufzubauen. Zu diesem Zwecke wurde in einer mit einem dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossenen Glasküvette, in die eine Kugel mit flüssigem Stickstoffperoxyd gegeben wurde, durch eine auf den Boden reichende Glasküvette SO_2 eingeleitet und das Gas in einer Kältemischung bei -15° kondensiert; vorher war eine geringe Menge Eis hinzugefügt worden. Das nicht kondensierte Gas wurde durch ein Ableitungsrohr in einen Abzug geleitet. Durch die dritte Bohrung war ein unten pistillartig verbreiterter Glassstab geführt und durch Senken dieses, als eine beträchtliche Menge Schwefelkohlenstoff kondensiert und der ganze Gasraum sicher mit SO_2 gefüllt war, die mit Peroxyd gefüllte Kugel zerbrochen. Sofort wurde ein weißer Körper gebildet, der an einer Stelle violette Teilchen enthielt, die jedenfalls als flüssiges N_2O_3 anzusprechen sind. Gleichzeitig aber entwichen aus der Ableitungsöhre Ströme von braunem Dampf, trotzdem der Inhalt des Glasrohres fast farblos erschien. Nach dem Lüften des Stopfens wurde auch das Gas im Rohre braun, also war es mit Sicherheit als Stickoxyd erkannt und ebenso das entweichende Gas, das sich an der Luft unter Bildung von Stickstoffperoxyd oxydierte. Die weiße Substanz war in Wasser löslich, jedoch ebenfalls unter Bildung brauner Dämpfe. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, entfärbte diese Lösung augenblicklich Permanganat; es war demnach kein Zweifel, daß hier Nitrosylschwefelsäure entstanden war. Die Er-

klärung für den Prozeß war eine einfache. Tatsächlich mußte ein Teil des Stickstoffperoxyds im Sinne der Reaktion g) unter Bildung von Sulfonitronsäure reagiert haben und auf diese das heftig wirkende Oxydationsmittel Stickstoffperoxyd sofort unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure oxydierend gewirkt haben, und dies naturgemäß unter Bildung von Stickoxyd gemäß der Formulierung:



Es ist demnach erwiesen, daß die Sulfonitronsäure nicht allein durch Sauerstoff, sondern noch viel schneller durch Stickstoffperoxyd in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird, und daß trotz der Erniedrigung der Temperatur auf -15° die Bildung sowohl der Sulfonitronsäure als ihre Oxydation praktisch momentan verläuft. Auch hier bildet wieder Nitrosylschwefelsäure das Endprodukt einer Reaktionsfolge, und es wäre ungerecht, nach Erweis der bisher angeführten Reaktionen an ihrer eminenten Wichtigkeit für den Kammerprozeß zu zweifeln. Die Reaktion i) muß notwendigerweise auch in der Bleikammer überall da auftreten, wo die nach Reaktion g) oder b) gebildete Sulfonitronsäure mit NO_2 zusammentrifft.

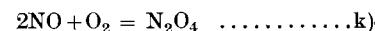
Wir haben später, als wir hierüber nach Literaturzitaten forschten, im *Gmelin-Kraut*, 6. Aufl., II, 535, eine Notiz gefunden, wonach bereits vor langer Zeit ein ähnlicher Versuch durchgeführt wurde. Dieser wurde von *Gauthier de Claubury* angestellt und zeigte, daß tropfbares Schwefeldioxyd sich bei -20° mit N_2O_4 ohne weitere Wirkung mischen läßt. Ein Tropfen Wasser erzeugt aber unter stürmischer „Stickgasentwicklung“ (es muß jedenfalls NO gemeint sein, das an der Luft sich weiter zu N_2O_4 oxydiert) Bildung von Kristallen, denen Salpetersäure anhängt. Des ferner ist eine Verbindung als „Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid“, $\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, beschrieben (S. 537), die nach *de la Prevostay* durch Einschließen von flüssiger SO_2 und N_2O_4 im Einschmelzrohr entsteht. Es entstehe eine gründliche Mischung, welche in 24 Stunden fast vollständig erstarre. Beim Öffnen des Rohres erfolgt, falls man nicht stark kühlte, eine Explosion, wobei eine auf den Kristallen stehende grünliche Flüssigkeit in roten Dämpfen verflüchtigt wird. Beim Lösen der bei 217° schmelzenden weißen Kristalle in konzentrierter Schwefelsäure sollen sich aus dieser Lösung Kristalle von Nitrosylschwefelsäure ausscheiden.

Wir haben diese vor mehreren Generationen, als die analytischen Methoden zur Untersuchung solcher Körper noch gar nicht existierten, durchgeführten Versuche noch nicht wiederholt, da der unserige so eindeutig war, daß eine Erweiterung der diesbezüglichen Experimente uns derzeit nicht als unbedingt geboten erschien. Übrigens kommt auch der von *Raschig* (diese Z. 18, 1303 [1905]) beschriebene „Vorlesungsversuch“, bei dem durch Eintragen von Natriumnitrit und Natriumsulfit in konzentrierte Schwefelsäure und Zugabe von etwas Wasser die blaue Substanz gebildet wird (was in der Tat sehr leicht

von statthen geht) ganz auf die Reaktion g) heraus, da aus dem NaNO_2 sofort braune Dämpfe entstehen, die neben NO eben NO_2 enthalten.

Wir haben somit den Beweis erbracht oder es doch sehr wahrscheinlich gemacht, daß Schwefeldioxyd mit Stickstoffperoxyd und Wasser intermediär Sulfonitronsäure gibt, die sich sofort entweder durch Sauerstoff oder durch Stickstoffperoxyd in Nitrosylschwefelsäure verwandelt. Nur an jenen Stellen, wo diese beiden Oxydationsmittel fehlen, oder in zu geringer Konzentration vorhanden sind, oder an sehr heißen Stellen kann ein Zerfall in der schon oben unter d) formulierten Art: $\text{SO}_5\text{NH}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$ (Nitrometerreaktion) erfolgen.

Das in den Reaktionen d) und e) gebildete Stickoxyd kommt erst dann zur weiteren Reaktion, wenn es durch den Vorgang:



in Peroxyd übergegangen ist.

Die nach den Gleichungen c), f) und h) entstandene Nitrosylschwefelsäure wird da, wo sie einen Überschuß an SO_2 antrifft, die Synthese von H_2SO_4 aus SO_2 , O und H_2O nach Gleichung b) und c) katalytisch bewirken, dort aber, wo sie Wasser, bzw. Nebel von verdünnter Schwefelsäure im Überschusse trifft, sich gemäß Gleichung e) hydrolytisch spalten. Für den Gloverturm, wo direkt eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 60grädiger Schwefelsäure gleichzeitig mit Kammersäure eintritt, sind die Gleichungen b), c), d) und e) als die typischen anzusprechen. Den Reaktion d) und i) ist der Umstand zuzuschreiben, daß in der ersten Kammer ein Überschuß an Stickoxyd über den Betrag des stöchiometrischen Gasgemenges $\text{NO} + \text{NO}_2$ hinaus zu erweisen ist (Lunge und Naeff, Chem. Industr. 1884 S. 5), da die in der ersten Kammer vorhandene höhere Temperatur einen Reaktionsverlauf in diesem Sinne vorzüglich zu begünstigen scheint. In den nächsten Kammern, wo infolge der niedrigeren Temperatur auch die Bildungsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds kleiner wird, werden auch diese Reaktionen etwas mehr in den Hintergrund treten; daher jetzt das Auftreten des Gemisches von etwa gleichen Teilen NO und NO_2 , das bei regulärem Betriebe auch noch in der letzten Kammer vorwaltet, in der immer noch ein wenig SO_2 bis zum Schlusse vorhanden ist. Nur bei zu starker Beschickung mit Salpeter wird das SO_2 so gut wie ganz weggenommen, und jetzt erst geht die Umwandlung des übrigen NO zu NO_2 ebenfalls vor sich, wie die Analysen von Lunge und Naeff zeigten.

Wir sehen demnach, daß die Nitrosylschwefelsäure, die in Schwefelsäure als „Nitrose“ gelöst ist, der Angelpunkt des ganzen Prozesses bleibt. Sie bildet sich im Kammersystem notwendigerweise überall unter bekannten Umständen, und sie zerfällt daselbst durch „Denitrierung“, entweder unter Mitwirkung von SO_2 und H_2O , wie im Gloverturm oder durch Hydrolyse, in Schwefelsäure und nitrose Gase, d. h. $\text{NO} + \text{NO}_2$, wie in der alten Kochtrommel und in den eigentlichen Kam-

mern, in denen aber auch die anderen oben erklärten Reaktionen mitspielen. Ihre Bildung erfolgt direkt unter Zusammentreffen von SO_2 , N_2O_4 und H_2O zur Sulfonitronsäure, die unter Kammerbedingungen außerordentlich rasch durch N_2O_4 oder Sauerstoff in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird. Von größter Wichtigkeit aber ist die durch diese unsere Arbeit zum ersten Male erwiesene Rolle der Nitrosylschwefelsäure als Sauerstoffüberträger, da sie durch SO_2 , dabei diese zu Schwefelsäure oxydierend, zu Sulfonitronsäure reduziert wird, und diese Verbindung aus eben angeführten Gründen sehr rasch wieder in Nitrosylschwefelsäure zurückverwandelt wird, so daß die letztere scheinbar unverändert aus dem Prozeß hervorgeht, also als echter Katalysator anzusprechen ist.

Bei dieser Betrachtungsweise operieren wir stets mit bekannten Substanzen und durchsichtigen Reaktionsgleichungen, die wir auch außerhalb der Kammer unter gleichen Bedingungen wie in dieser hervorrufen können. Auch sind alle diese Vorgänge von größter Einfachheit in bezug auf die Zahl der aufeinander reagierenden Moleküle, und die Hereinziehung garnichtdarstellbarer Körpere ist vermieden. Wir brauchen weder die hypothetische „Nitrososulfonsäure“ Raschig, noch das bei 50° und darüber nicht einmal spurenweise existierende N_2O_3 , und mußten schon darum die auf der Wirkung dieser Körper beruhenden Hypothesen über den Kammerprozeß verwerfen.

Der Begriff der „Einfachheit“ erstreckt sich allerdings nicht auf die Zahl der im Systeme vor sich gehenden Reaktionen, die wahrscheinlich noch größer als die der oben aufgezählten ist, ganz abgesehen von den unerwünschten Nebenreaktionen, die zur Bildung von N_2O usw. führen. Es ist eben gar nicht denkbar, daß aus den vier in Reaktion tretenden Körpern: SO_2 , O_2 , H_2O und NO_2 nicht mehrere Körper gebildet werden sollen, die notwendigerweise wieder mit den obigen Stoffen und untereinander in Reaktion treten, woraus dann viele Reaktionen sich ergeben müssen. Diese Komplikation liegt unbedingt in der Natur des Falles, und man könnte keinen größeren Fehler begehen, als alles in das Prokrustesbett eines einzigen Vorganges einzwingen zu wollen.

Am Schlusse angelangt, stehen wir nicht an, hier nochmals der wertvollen Anregungen, die die Ausführungen von Trautz und Raschig uns geliefert haben, zu gedenken. Wir glauben mit den in diesem letzten Abschnitte veröffentlichten, teilweise neuen Anschaufungen über den Kammerprozeß diese Anregungen mit den früheren Anschaufungen des Einen von uns zu einem Gesamtbilde des Kammerprozesses verarbeitet zu haben, das ohne die Einführung von rein hypothetischen Körpern oder Reaktionen unseren Kenntnissen volle Rechnung trägt, und dem, wie wir zu hoffen wagen, die Mehrzahl der Chemiker, und schließlich hoffentlich Raschig selbst, beitreten wird.

Auf die von Raschig aus seinen theoretischen Anschaufungen heraus angestellten Betrachtungen über die Temperaturen im Kammerbetrieb, die allerdings auf der irriegen (schon oben widerlegten) Annahme fußen, daß die Körper dort nur

in Gas- bzw. Dampfform aufeinander reagieren, wollen wir ebenso wenig eingehen, wie auf seinen Vorschlag, die Salpetersäurespeisung im Gay-Lussacturme vorzunehmen, um unseren Aufsatz nicht noch weiter auszudehnen. Der kundige Leser wird darüber seine eigenen Schlüsse ziehen können.

Zusammenfassung.

1. Flüssiges Stickstoffperoxyd, sowie auch das bei dessen Vergasung auftretende Gemisch von NO_2 und N_2O_4 , geben bei der Absorption durch konzentrierte Schwefelsäure unter Anwendung eines leistungsfähigen Absorptionsapparates unter allen Umständen, auch bei Anwesenheit großer Mengen von verdünnten Gasen, wie Luft, reiner Sauerstoff oder reiner Stickstoff, richtige Analysenresultate. Die dem entgegenstehenden Versuche von Raschig müssen auf Irrtum beruhen.

Bei der Absorption dieses Körpers in konzentrierter Schwefelsäure tritt auch ganz das zu erwartende Verhältnis des Sauerstoffgehaltes zum Stickstoffgehalte auf, wie es durch die Spaltung des Peroxyds in gleiche Teile einer Nitrosoverbindung (SO_5NH) und einer Nitroverbindung (HNO_3) sich ergeben muß.

2. Verdünnte Natronlauge gibt für Stickstoffperoxyd, wenn es darin im flüssigen Zustande oder als Gas, verdünnt durch ein inertes Gas (Stickstoff), aufgelöst wird, ebenfalls richtige Resultate, sowohl in bezug auf die GesamtabSORption als auch auf das zu erwartende Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat.

Wenn dagegen das gasförmige Stickstoffperoxyd mit Sauerstoff, bzw. atmosphärischer Luft, gemengt in verdünnte Natronlauge eintritt, so erfolgt eine teilweise Oxydation des Nitrits im Entstehungszustande zu Nitrat, und das Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat wird daher zugunsten des letzteren verschoben. Solche Gasgemenge dürfen also nicht durch Einleiten in verdünnte Natronlauge analysiert werden, wie es Raschig für richtig hält. Diese rasche Einwirkung des freien Sauerstoffs auf Natriumnitrit im Entstehungszustande, im Gegensatz zu seiner äußerst langsamen Einwirkung auf fertiges Natriumnitrit, ist bisher noch nicht beachtet worden und hat vielleicht erhebliche Wichtigkeit für die Frage der Umsetzung von nitrosen Gasen in Salpetersäure oder Nitrate.

3. Gasgemische, welche neben Stickstoffperoxyd auch Stickoxyd enthalten, bis zu dem molekularen Verhältnisse $\text{NO} + \text{NO}_2$, geben bei der Absorption in konz. Schwefelsäure ebenfalls quantitativ richtige Resultate. Vermutlich erfolgt im ersten Augenblick die Lösung des Peroxyds zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; letztere wird aber im Entstehungszustande momentan durch das NO ebenfalls zu SO_5NH reduziert, so daß kein Verlust an Stickstoffverbindungen entsteht, und daher ein Gemenge gleicher Moleküle von NO und NO_2 ebenso wirkt, wie wenn N_2O_3 vorhanden wäre. Wenn mehr NO vorhanden ist, als dem Verhältnisse $\text{NO} + \text{NO}_2$ entspricht, so wird dieser Überschuß natürlich unabsoRbiert entweichen.

4. Gemenge der unter Nr. 3 erwähnten Art dürfen nicht durch Absorption in verdünnter Natronlauge analysiert werden, da hierbei ein Verlust in der Gesamtabsorption entsteht, und auch das Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat zugunsten des letzteren verschoben erscheint. Dieser Verlust und diese Verschiebung kommen daher, daß die Natronlauge zuerst ebenso wie die Schwefelsäure das Stickstoffperoxyd auflöst, wobei Nitrat und Nitrit entstehen, daß aber die reduzierende Wirkung des gleichzeitig vorhandenen NO auf das NaNO_3 selbst im Entstehungszustande viel zu langsam vor sich geht, um das NaNO_3 irgend vollständig zu NaNO_2 zu reduzieren, so daß also viel NO unabsorbiert entweicht. In diesem (und sicher auch in anderen Fällen) wirkt also ein Gemenge von gerade gleichen Molekülen NO und NO_2 nicht wie N_2O_3 .

5. Die von Raschig behaupteten Verluste bei der Absorption von Stickstoffperoxyd durch konz. Schwefelsäure, die er einer Spaltung in Stickoxydul oder Stickstoff und Ozon und verhältnismäßig geringer Lösungsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds in der Säure zuschreibt, treten bei richtiger Manipulation gar nicht ein. Die Absorption geschieht vielmehr quantitativ, und der bei uns (gegenüber den von Raschig behaupteten 15%) beobachtete, bis auf 3% reduzierbare, scheinbare Verlust war durch die Wasseranziehung des sehr hygroskopischen flüssigen Peroxyds beim Auswägen experimentell zu belegen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds, im Gegensatz zu Raschigs Behauptung, eine außergewöhnlich große ist, nicht nur in ganz konzentrierter, sondern auch in 80%iger Schwefelsäure.

Hierdurch werden natürlich die aus diesen irrgen Annahmen gefolgerten Spekulationen über die technische Seite dieser Absorptionsvorgänge hinfällig.

6. Die Anwendung von Kautschuk zu Stopfen oder Rohrverbindungen (ohne besonderen Schutz der letzteren) führt bei Berührung mit nitrosen Gasen zu ganz erheblichen Fehlern bei den Analysen, und es sind daher alle mit derartigen Apparaten angestellten Versuche unzuverlässig. Auf Stickoxyd hat dies, natürlich nur wenn nicht Sauerstoff sich damit mischen kann, keine Anwendung.

7. Wenn man Stickoxyd mit überschüssiger Luft und viel Wasser zusammenbringt, so tritt, im Gegensatz zu der Behauptung von Raschig, auch bei sofortigem Schütteln eine Bildung von Salpetersäure über den bei Lösung von NO_2 in Wasser entstehenden Betrag hinaus auf, vorzüglich infolge der Oxydation der wässrigen Lösung von salpetriger Säure durch Luftsauerstoff. Die von Raschig angenommene, an sich höchst unwahrscheinliche und von ihm selbst als „sehr merkwürdig“ (S. 1295) bezeichnete Wirkung des Wassers, das aus einem Gemenge von NO_2 und N_2O_3 (wenn dieses letztere überhaupt bestände) nur das erstere herauslösen soll, existiert nicht.

8. Die Oxydation des Stickoxyds führt direkt zum Peroxyd, ohne über die Zwischenstufe des N_2O_3 (Stickstofftrioxyds) zu gehen. Der von Raschig angenommene Knick in der Reaktionskurve an dem Punkte, wo nach ihm das NO

sehr schnell in N_2O_3 übergegangen ist, das dann viel langsamer weiter in N_2O_4 übergeht, ist weder aus seinen eigenen Versuchen, noch aus den unseren zu ersehen. Vielmehr zeigt sich in allen Fällen, und zwar ganz ebenso bei Anwendung von reinem Sauerstoff, wie bei der von atmosphärischer Luft, eine stetige Kurve, ganz wie es die Reaktionskinetik bei einer einfachen Zeitreaktion: $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ erwarten läßt. Es hat sich unzweideutig erwiesen, daß dieser Vorgang kein momentan verlaufender ist, sondern eine gewisse Zeit beansprucht, bis zu deren Ablauf neben Molekülen von N_2O_4 (NO_2) und überschüssigem Sauerstoff immer noch NO vorhanden ist. Die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ (2NO_2) verläuft als trimolekulare.

9. Durch die unter Nr. 8 erwähnte Beweisführung ist der von Raschig angetretene Beweis für die anfängliche Bildung von N_2O_3 aus NO und Sauerstoff (gleichviel ob rein oder mit Stickstoff verdünnt) als unbedingt hinfällig erwiesen worden. Da, wie er selbst zugibt, ein sonstiger „chemischer“ Beweis für die Existenz von gasförmigem N_2O_3 nicht möglich ist, und da alle früheren, auf physikalische Beobachtungen gegründeten Arbeiten die Annahme der Existenz von N_2O_3 im gasförmigen Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen nur bis zu einem minimalen Betrage, bei 50° und darüber aber überhaupt gar nicht gestatten, so entfällt jede Berechtigung, gasförmiges N_2O_3 in der Atmosphäre der Bleikammer anzunehmen, und Theorien über den Kammerprozeß darauf zu basieren.

10. Durch den Beweis, daß Raschigs Argumente für die Existenz erheblicher Mengen von N_2O_3 im Gaszustande keinerlei Boden haben, ist gleichzeitig sein Angriff auf das Vogadrosoche Gesetz abgeschlagen.

11. Raschigs Behauptung, daß man die Kammerkristalle, SO_3NH , als Nitrosulfonsäure, nicht als Nitrosylschwefelsäure ansehen müsse, ist für die Kristalle selbst unbeweisbar; für deren Lösung in Schwefelsäure aber ist jedenfalls die Nitrosylformel als die richtige anzusehen.

12. Die von Raschig in seinen Arbeiten von 1888, 1904 und 1905 entwickelte Theorie des Bleikammerprozesses ist nach wie vor unhaltbar, da sie erstens die überall und notwendig erfolgende Bildung der Nitrosylschwefelsäure vollkommen ignoriert; da sie zweitens als wesentliches Zwischenglied eine bisher noch nie auch nur spurenweise dargestellte Verbindung, die Nitrosulfonsäure, einführt, durch deren Annahme nicht die mindeste Vereinfachung erfolgt; drittens, da aus dieser Theorie notwendigerweise die Entstehung erheblicher Mengen von Stickoxydul, Hydroxylamin und Ammoniak in den Kammern folgen würde, die aber nicht eintritt; viertens, da bei dieser Theorie eine fortwährende Bildung und Wirkung der salpetrigen Säure verlangt wird, die weder als solche, noch als Anhydrid in der Kammeratmosphäre anzunehmen ist.

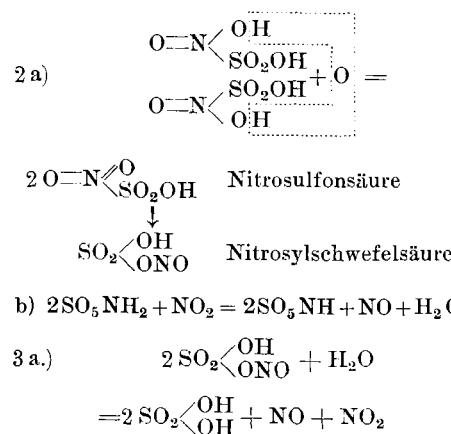
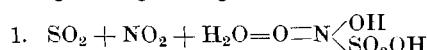
Unter allen Umständen ist die Annahme der hypothetischen Nitrosulfonsäure völlig überflüssig, da die Sulfonitronsäure (s. u. Nr. 14) direkt aus SO_2 , NO_2 und H_2O entsteht.

13. Die Nitrosylschwefelsäure wirkt als Sauerstoffüberträger, was sich am leichtesten im Nitrometer nachweisen läßt, aber natürlich auch auf

andere Fälle angewendet werden muß, und in der unter Nr. 15 entwickelten Reihe von Reaktionen des Bleikammerprozesses zum Ausdrucke kommt.

14. Die schon von Trautz herangezogene blaue Verbindung SO_5NH_2 , die oben mit dem Namen „Sulfonitronsäure“ bezeichnet ist, und die auch von Raschig in seiner neuesten Arbeit (unter dem Namen Nitrosulfonsäure) als Zwischenglied zwischen seiner hypothetischen Nitrososulfonsäure und der Schwefelsäure verwendet wird, bildet sich in der Tat, wenn auch nur vorübergehend, bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd oder von salpetriger Säure auf schweflige Säure, ebenso wie bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure. Sie geht äußerst leicht in Nitrosylschwefelsäure über, sei es durch freien Sauerstoff oder durch Oxydation mittels NO_2 unter Abspaltung von NO . Die Nitrosylschwefelsäure ihrerseits geht dann entweder durch Hydrolyse in Schwefelsäure und salpetrige Säure über (die aber keinen Augenblick in der Kammer bestehen kann, indem sie sich sofort in H_2O , NO und NO_2 spaltet), oder aber sie reagiert, wie im Gloverturm, mit schwefliger Säure, wobei Schwefelsäure und wiederum Sulfonitronsäure entsteht, die wie oben ausgeführt der Oxydation durch freien Sauerstoff oder durch NO_2 unterliegt. Das aus letzterem entstehende NO geht natürlich durch den Luftsauerstoff wieder in NO_2 über. Daneben kann auch die im Nitrometer eintretende und in Raschig letztem Aufsatze auch für die Bleikammer angenommene Spaltung der Sulfonitronsäure in NO und H_2SO_4 eintreten.

15. Aus obigem geht hervor, daß die von Lunge 1885 aufgestellte Bleikammertheorie im wesentlichen ihre Gültigkeit behält, daß aber die Bruttogleichung: $2\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_5\text{NH}_2$, auf deren linker Seite zu viele Moleküle als aufeinander reagierend angenommen werden, durch die Einschiebung der nachgewiesenen Zwischenstufe der Sulfonitronsäure in einfachere Gleichungen aufgelöst werden muß. Diese modifizierte Theorie wird durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt:



Die Reaktionen 1 und 2 (a und b) zeigen also die Bildung, erst der Sulfonitronsäure und dann die der Nitrosylschwefelsäure. Die Reaktionen 2 a) und 2 b) gehen parallel nebeneinander, je nachdem freier Sauerstoff oder NO_2 in der Gasmischung an einem bestimmten Orte vorwiegen. Ebenso gehen 3 a) und 3 b) nebeneinander: 3 a) da, wo Wasser vorwiegt, 3 b) da, wo weniger Wasser und mehr SO_2 vorhanden sind. 3 b) geht dann in 3 c) über, soweit nicht die Reaktion im Sinne von 2 a) und 2 b) eingetreten ist, welch letztere in der Kammer als vorwiegend angeschen werden kann, da eben O und NO_2 überall mit vorhanden sind. Alle unter Nr. 3 zusammengefaßten Reaktionen sind also solche, bei denen Schwefelsäure entsteht.

Zur leichteren Übersicht wollen wir diese Gleichungen nicht mit Strukturformeln, sondern mit Bruttoformeln ausführen:

1. $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_5\text{NH}_2$,
2. $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_5\text{NH}$,
3. a) $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2$,
- b) $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_5\text{NH}_2$,
- c) $\text{SO}_5\text{NH}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$,
4. $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$.

Zürich, im Februar 1906.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom.

26. April bis 3. Mai 1906.

(Schluß.)

Allgemeiner Bericht.

Auf das Telegramm, welches die deutschen und deutsch-österreichischen Chemiker am 30. April an den italienischen Unterrichtsminister Boselli gerichtet haben (vergl. diese Zeitschrift 19, 835 [1906]) ist folgende Antwort eingegangen:

Rom, den 2. Mai 1906.

Herrn Dr. Gustav Keppler,
Geschäftsführer des Vereins deutscher Chemiker.

Sehr geehrter Herr!

Ich bitte Sie, den deutschen Chemikern den Ausdruck meines Dankes für Ihre freundlichen Grüße übermitteln zu wollen. Diese Grüße waren