

machen, daß er aufstellt, hier liege nichts weiter als eine Lösung der Ferrosulfat- oder der Ferrisulfatverbindung des Stickoxyds vor. Diese Annahme ist aber sicher falsch. Denn wenn auch die aus dem Gay-Lussac-Turm abfließende Säure in der Regel eisenhaltig ist, so ist doch das Eisen in ihr stets im Ferrizustande enthalten. Auch M a n c h o t hat in den von ihm untersuchten Säuren stets nur Ferrisulfat gefunden. Und er hat ferner gezeigt¹⁶⁾, daß Ferrisulfat nur in ganz starker Schwefelsäure (90% und darüber) Stickoxyd aufnimmt, in 82%iger dagegen keine Spur davon. Nun fließt aber die Säure aus dem Gay-Lussac höchstens 80%ig ab; sie kann also kein Stickoxyd absorbieren. M a n c h o t möge nur einmal den Versuch machen, eine normale helle Gay-Lussac-Säure durch Einleiten von Stickoxyd in eine dunkel-violette „purple acid“ überzuführen. Er wird dann bemerken, daß dies nicht möglich ist. Vor allen Dingen hat er aber übersehen, daß typisch für die „purple acid“ nicht nur ihre Farbe, sondern auch der Umstand ist, daß diese Säure ständig Stickoxyd entwickelt und infolgedessen geradezu schäumt. Sie stellt also einen in Zersetzung befindlichen Körper vor; und wenn sie kein Stickoxyd mehr abgibt, ist auch ihre Farbe verschwunden. Das stimmt natürlich gar nicht mit M a n c h o t s Lösungen von Stickoxyd in Ferrosulfat und Ferrisulfat, die, einmal gebildet, ihr Stickoxyd auch fest halten und nicht unter Aufschäumen wieder verlieren, sondern das paßt wiederum nur zur blauen Nitrosulfosäure. Die blaue Lösung, welche man beim Schütteln von Nitrosulfosäure mit Quecksilber in konz. Schwefelsäure erhält, zeigt ja genau dasselbe Verhalten.

Auch die Entstehungsweise der „purple acid“ stimmt damit überein; denn man bemerkt ihr Auftreten, wenn durch fehlerhaften Kammerbetrieb Schwefeldioxid in den Gay-Lussac gelangt, wo sie genau wie sonst in der Kammer mit salpetriger Säure zu Nitrosulfosäure zusammentrefft. Während diese aber in der warmen und mit schwacher Schwefelsäure erfüllten Kammer schnell in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt, kann sie in dem kalten und mit stärkerer Säure beschickten Gay-Lussac einige Zeit bestehen und läuft daher, in dieser Säure gelöst, aus ihm ab. Ich gebe nun gern zu, daß der Eisengehalt der Säure insofern auf die Farbe und die Farbintensität der „purple acid“ von Einfluß sein kann, als sich in ihr das Ferrisalz der Nitrosulfosäure bilden mag; und wenn man, wozu ich geneigt bin, annimmt, daß ein solches Ferrisalz mit der bei Einleiten von Stickoxyd in Ferrisulfat bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure entstehenden, von M a n c h o t untersuchten Verbindung identisch ist, dann käme man allerdings in Übereinstimmung mit M a n c h o t zu dem Schluß, daß die „purple acid“ nichts weiter als eine Lösung der Ferrisulfatverbindung des Stickoxyds ist. Das ist aber nicht das, was M a n c h o t mit diesem Satz meint; er glaubt an eine durch Lösen von Stickoxyd in eisenhaltiger Schwefelsäure entstehende Verbindung; und eine solche liegt hier ganz sicher nicht vor.

M a n c h o t meint zum Schluß, „wenn die

Salze einer Nitrosulfosäure durch Zusammenbringen von Stickoxyd mit Kupfersulfat oder Eisensulfat entstünden — noch dazu in so glatter Reaktion —, so sollte die blaue Säure selbst beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit Schwefelsäure doch wenigstens spurenweise entstehen“. Das ist kein bündiger Schluß, sondern nur eine Möglichkeit, allerhöchstens eine Wahrscheinlichkeit. Wir haben gerade in der Chemie des Stickoxyds den ganz ähnlichen Fall, daß Natriumsulfit mit Stickoxyd glatt zum stickoxydschweflige-sauren Natrium zusammentritt, Schwefeldioxid aber mit Stickoxyd keine Spur der entsprechenden Säure liefert. Nitrosulfosäure ist nun einmal, sogar in konz. Schwefelsäure gelöst, immer noch ein unbeständiger Körper, der selbst da noch gern in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt; es ist also gar nicht nötig, daß er sich unter diesen Umständen auch bilde. Im übrigen stehe ich auf dem Standpunkt, daß er sich beim Einleiten von Stickoxyd in hoch konz. Schwefelsäure wirklich bildet; denn die so entstehenden Stickoxydlösungen zeigen die typische Eigenschaft der Nitrosulfosäure, sich auf Zusatz von einem Tropfen Kupfersulfatlösung schön blau zu färben. Ob aber diese Lösung in 100 ccm 4,6 ccm NO enthält, wie M a n c h o t findet, oder 12 ccm, wie ich seinerzeit angegeben habe, das ist doch so nebensächlich, daß es für die Frage, ob es eine Nitrosulfosäure gibt oder nicht, gar nicht in Betracht kommt. Zudem habe ich meine diesbezüglichen Versuche vom Jahre 1905 mit einer zweifellos eisenfreien Schwefelsäure wiederholt, wie ich auch ganz sicher bin, im Jahre 1905 keine eisenhaltige Schwefelsäure angewandt zu haben. Das Ergebnis war, daß mehrmals ähnliche Absorptionszahlen gefunden wurden, wie 1905, mehrmals aber auch kleinere, nur die Hälfte und weniger. Worauf diese Verschiedenheiten beruhen, habe ich noch nicht feststellen können, hoffe aber, daß weitere Versuche auch noch über diese unbedeutende Differenz, die jedenfalls für die Frage der Existenz der Nitrosulfosäure belanglos ist, Aufschluß geben werden. [A. 218.]

Zur Theorie des Bleikammerprozesses und einige Notizen über Schwefel-stickstoffverbindungen.

Von E. BERL.

(Eingeg. 15.10. 1910.)

J u r i s c h (Chem. Ind. **33**, 137 [1910]) und W e n t z k i (diese Z. **23**, 1707 [1910]) haben Abhandlungen veröffentlicht, welche sich mit Untersuchungen beschäftigen, die von L u n g e und mir (diese Z. **19**, 807, 857, 881 [1908] und **20**, 1713 [1907]) durchgeführt wurden. Im Einverständnis mit Herrn Prof. L u n g e übernehme ich die Erwiderung darauf für mich allein, wobei ich mich um so kürzer fasse, als ich mich in bezug auf die allgemeinen Einwände gegen die von Jurisch und Wentzki geäußerten Anschauungen größtentheils den vorstehenden Ausführungen R a s o c h i g s anschließen kann. Auf die Besprechung der Abhandlung von Jurisch einzugehen, kann ich

¹⁶⁾ Liebigs Ann. **312**, 180.

übrigens ganz unterlassen, da sie keinerlei experimentelles Material enthält.

Die Ausführungen Wentzki, insoweit sie hier besprochen werden sollen, teilen sich in zwei Gruppen, nämlich eine, welche sich mit Untersuchungen von Lunge und mir beschäftigt, und eine andere, welche eigene Anschauungen vertritt.

Punkt 1 der Zusammenfassung (S. 1714), der sich mit der Konstitution der Nitrosulfosäure¹⁾ befaßt, welche ausschließlich von Raschig ermittelt wurde, ist bereits von diesem Forscher eingehend behandelt worden. Die Reaktion von Nitrose mit schwefliger Säure allein liefert ausschließlich Stickoxyd. Die Angabe Wentzki, daß sie bis zum Stickoxydul führe, erwangelt des experimentellen Beweises.

Unterscheiden muß man die mit Metallen oder schwefliger Säure und Nitrose durchgeführte Reaktion von der mit organischen Stoffen und Nitrose ausgeführten. Wentzki beschreibt (S. 1708) die Bildung von Nitrosulfosäure durch Behandlung von kupfersulfathaltiger Salpeterschwefelsäure mit Alkohol, (S. 1713) mit kupfersulfathaltiger Nitrose + Alkohol. Ich habe mit Herrn A.W. Jurrissen²⁾ gleichartige, aber quantitative Versuche mit organischen Stoffen, wie Alkohol und Glucose durchgeführt und einen wesentlich verschiedenen Reaktionsverlauf konstatiert, je nachdem Nitrose oder organische Komponente im Überschuß vorhanden ist, mit folgenden Ergebnissen:

Zu 0,2074 g Natriumnitrit, das sich in einem luftfreien, stark evakuierten Zersetzungskolben (diese Z. 23, 241 [1910]) befand, wurden 25 ccm konz. Schwefelsäure und hierauf 1,5 ccm absoluter Alkohol zufüßen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv blau unter gleichzeitig starker Gasentwicklung, die nach 10 Minuten langem Schütteln beendet war. Das entstandene Gasgemisch wurde mittels absolutem Alkohol in eine mit KOH gefüllte Hемpelesche Absorptionspipette gedrückt, von den erhaltenen 37,55 ccm Gas (reduz.), 34,25 ccm Gas (red.) als NO in Ferrosulfatlösung absorbiert, der Rest mit ammoniakal. Kupferchlorürlösung behandelt, wobei 1,61 ccm Stickstoff unabsorbiert blieben. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht, destilliert und für das gebildete Ammoniak 2,29 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl verbraucht. Die noch vorhandenen Nitrat wurden mit Devarda-scher Legierung zu Ammoniak reduziert und nach weiterer Destillation ein Verbrauch von 1,49 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl kon-

statiert. Es sind demnach vom angewandten Nitrit verwandelt worden: 50,9% in NO, 4,9% in N_2 , 15,2% in NH_3 , 10,0% sind unverändert geblieben, und der Rest von 19,0% ist jedenfalls als Stickoxyd abgespalten worden, das sich in absolutem Alkohol gelöst hat. Der Alkohol selbst wird in verschiedene Produkte übergeführt, unter denen Essigester und Acetaldehyd nachgewiesen werden konnten.

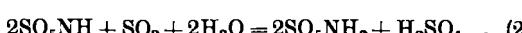
Das Studium der Einwirkung von Alkohol auf Bleikanimerkrystalle hat zu folgenden Ergebnissen geführt. Zu 0,3007 g reinen Bleikammerkrystallen wurden im Zersetzungskolben wenige Tropfen absoluten Alkohols gefügt und nach Ablauf der Reaktion 32,5 ccm NO (red.) gemessen. Andererseits lieferten 0,7346 g Bleikammerkrystalle, mit viel absolutem Alkohol übergossen, nach rasch vollzogener Lösung nur 5 ccm NO, ohne Bildung eines anderen Gases.

Bei der Einwirkung von Glucose auf Nitrose ergibt sich ebenfalls ein verschiedener Reaktionsverlauf, je nach den angewendeten Mengenverhältnissen der reagierenden Komponenten. Wird zu Nitrose sehr wenig Glucose zugesetzt, so entsteht eine intensiv blaue Färbung. Bei einem anderen Versuche, in welchem mehr Glucose (0,0881 g) auf 5 ccm Nitrose angewendet wurde, konnte im Zersetzungskolben die Bildung von 25,25 ccm N_2O (löslich in Alkohol, unlöslich in KOH, $FeSO_4$, entzündet einen glimmenden Holzspan) nachgewiesen werden, wobei eine schwache Färbung des flüssigen Kolbeninhaltes erst nach mehreren Minuten eintrat.

Im zweiten Punkte seiner Schlußfolgerungen kommt Wentzki zum Ergebnis, daß unter den in der Bleikammer bestehenden Bedingungen Nitrosulfosäure nicht entstehen könne. Lunge und ich haben schon früher einfache Versuche beschrieben (diese Z. 19, 888 [1906]), wonach durch Schütteln von Nitrose von 60° Bé. bei Zimmertemperatur und bei 65° mit Schwefeldioxydsauerstoffgemischen eine Vereinigung der Gase erzielt werden konnte. Bei diesen den Bedingungen in der Bleikammer sich nähernden Versuchen wurde besonders der Einfluß der Verteilung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase beobachtet, indem bei intensivem Schütteln eine Färbung der Flüssigkeit und des Gasraumes verhindert werden konnte. Die Blaufärbung der Flüssigkeit trat sofort auf, als mit dem Schütteln aufgehört wurde, und sie war naturgemäß mit einer Braunfärbung des Gasraumes verbunden. Die Vereinigung der Gase Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefelsäure erfolgt augenscheinlich durch Oxydation der gefärbten Nitrosulfosäure zu einer farblosen Säure, welche ihrerseits durch Kondensation mit Schwefeldioxyd Nitrosulfosäure rückbildet. Das Oxydationsprodukt der Nitrosulfosäure ist aber Nitrosylschwefelsäure, so daß die Gleichungen:



Nitrosulfosäure Nitrosylschwefelsäure



den beobachteten Vorgang der Sauerstoffübertragung an Schwefeldioxyd in bester Weise wiedergeben. Die in den angezogenen Versuchen durchgeföhrten quantitativen Bestimmungen haben er-

¹⁾ Lunge und ich haben vorgeschlagen, den von Raschig gewählten Namen „Nitrosulfosäure“ durch den Namen „Sulfonitronsäure“ zu ersetzen. Dieser Vorschlag war ausdrücklich unter vorläufiger Annahme der von Raschig für die Konstitution der Säure beigebrachten Beweise erfolgt. Der Name „Sulfonitronsäure“ sollte die Konstitutionsformel der gefärbten Säure besser zum Ausdruck bringen, als der Name „Nitrosulfosäure“, der einerseits abgeleitet ist vom Namen einer hypothetischen Säure (Nitrososulfosäure), andererseits von der Annahme, daß die Bleikammerkrystalle als Nitrosulfosäure anzusprechen seien. Es sei auf Fußnote S. 2252 verwiesen, wonach die Nitrosylformel für diese durchaus als gleichwertig anzusprechen ist.

²⁾ Vgl. dessen Inaugural-Dissertation, Zürich 1911.

wiesen, daß die Nitrose praktisch unverändert bleibt, wenn sie die Katalyse eines Schwefeldioxydsäuerstoffgemisches bewirkt. Die Annahme Wentzki's, daß hierbei große Stickstoffverluste durch Bildung von Stickoxydul eintreten müßten, wird hiermit durch unsere damaligen Versuche experimentell widerlegt und damit auch Punkt 3 seiner zusammenfassenden Schlußfolgerung.

Punkt 4 beschäftigt sich mit der Frage der Bildung von Nitrosylschwefelsäure in der Kammer. Für die Anschauung, daß Nitrosylschwefelsäure nicht primär entstehen könne (was Lange und ich nicht behaupten, da sie erst sekundär durch Oxydation von Nitrosulfinsäure gebildet wird), führt Wentzki zwei Versuche an. Der eine Versuch (S. 1712) soll beweisen, daß bei Einwirkung von SO_2 auf NO_2 primär stets SO_3 resp. H_2SO_4 und nicht Nitrosylschwefelsäure entstehe. Wentzki beweist durch seinen Versuch just das Gegenteil von dem, was er beweisen will. Daß bei seiner Versuchsanordnung ganz große Mengen von Nitrosylschwefelsäure entstehen, ist einerseits durch deren Auskristallisieren aus der Nitrose, andererseits durch ihre Bildung im nicht mit Schwefelsäure befeuchteten Schenkel des U-Rohres erwiesen.

Der zweite Versuch (S. 1713), der nach Meinung von Wentzki die Annahme einer Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus NO , O , H_2O und Schwefeldioxyd widerlegen soll und der sich auf das Ausbleiben der Färbung der konz. Schwefelsäure, in welche die reagierenden Komponenten eingeleitet werden, stützt, findet seine einfache Erklärung durch die Oxydation der gebildeten Nitrosulfinsäure zur farblosen Nitrosylschwefelsäure nach Gleichung 1). Der Kontrollversuch nach Wentzki mit zugefügtem Natriumnitrit ist als Bestätigung der Gleichungen 1) und 2) anzusehen.

Somit erscheinen die vier ersten Punkte der zusammenfassenden Schlußfolgerung von Wentzki widerlegt resp. richtiger in anderem Sinne interpretiert. Es bleibt nur noch der fünfte Punkt zu besprechen, der die Annahme einer Zwischenstufe beim Bleikammerprozeß entbehrlich erscheinen läßt, da die Oxydation des Schwefeldioxyds durch die nitrosen Gase unmittelbar erfolgen soll.

Über die Notwendigkeit der Annahme von Zwischenreaktionen hat sich bereits Rascig in der vorstehenden Abhandlung geäußert, ebenso über die Unhaltbarkeit der von Wentzki aufgestellten Reaktionsgleichung: $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO} \dots 3)$ Würde diese Gleichung zu Recht bestehen, dann wäre ein einfacher Fabrikationsprozeß realisierbar, denn die Trennung des leicht kondensierbaren und absorbierbaren Schwefeltrioxyds vom Stickoxyd wäre eine technisch nicht schwer lösbare Aufgabe.

Daß trockenes Schwefeldioxyd mit trockenem Stickstoffperoxyd nicht reagiert, ist allgemein bekannt, und demnach ist die linke Seite der obigen Reaktionsgleichung 3) falsch. Daß auch der rechten Seite das gleiche Schicksal beschieden ist, soll den Inhalt meiner Schlußbemerkungen bilden. Bereits Rose (Pogg. Ann. 47, 605 [1839]) und Brüning (Liebigs Ann. 98, 377 [1856]) haben darauf hingewiesen, daß SO_3 mit NO reagiert und zwar nach Angabe beider Forscher unter Bildung der Verbindung $2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ (Dinitrosylpyroschwefelsäure).

Rose arbeitete in der Kälte und erhielt Produkte wechselnder Zusammensetzung, weshalb Brüning bis fast zum Sieden erhitzte.

Wir haben mit einer verbesserten Apparatur, deren Einzelheiten aus der Dissertation von Jürgissen zu entnehmen sind, den Versuch von Rose wiederholt. Bei der Berührung von NO_2 mit SO_3 , das sich in einem Glaskölbchen befand, bildete sich, wie auch Brüning beschreibt, ein weißer Nebel, der bald verschwand, wobei das fest gewordene SO_3 sich verflüssigte. Die Stickoxydaufnahme wurde manometrisch verfolgt. Zum Nachweis der Bildung von Schwefeldioxyd wurde das Kölbchen mit Kohlensäure-Äthermischung gekühlt, das Stickoxyd durch trockenes Kohlendioxyd abgeblasen und nun nach Wegnahme des Kältegemisches das verdampfende Schwefeldioxyd durch das Kohlendioxyd in Jodlösung eingeleitet. Durch Titration dieser Lösung vor und nach dem Versuch wurde eine SO_2 -Bildung erwiesen. Im Reaktionskölbchen blieb eine schwach gelbbraun gefärbte, feste Substanz zurück, die äußerst hygroskopisch ist, schwach an der Luft raucht und dann unter Bildung nitroser Gase zerfließt. Die Verbindung ist in konz. Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich, die Lösung gibt auf Zusatz von etwas Kupferpulver die intensiv blaue Farbe, welche auch Nitrose mit dem gleichen Reagens liefert.

A n a l y s e :

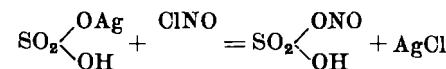
0,1101 g : 0,2572 g BaSO_4
0,0677 g : 7,98 ccm NO (reduz.)

Berechnet für $\text{S}_4\text{O}_{11}(\text{ONO})_2 = 4\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$:
80,88% SO_3 ; 19,12% N_2O_3

Gefunden: 80,10% SO_3 ; 20,02% N_2O_3 .

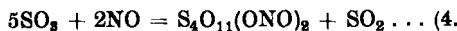
Es ist demnach durch Wechselwirkung von SO_3 und NO eine Verbindung $4\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ gebildet worden, welche konstitutiv als Dinitrosylschwefelsäure-anhydrid^{a)} (resp. Dinitrosulfinsäureanhydrid) aufgefaßt werden muß, und welche eine analoge Zusam-

^{a)}) Die Frage nach der Konstitution von Verbindungen der Schwefelsäure mit salpetriger Säure, vor allem des Körpers der Bruttoformel SO_3NH (Nitrosylschwefelsäure, Nitrosulfinsäure) ist noch nicht eindeutig gelöst. Die von Rascig erbrachten und neuerdings in seiner vorstehenden Abhandlung zitierten Beweise für die Michaeлиsche Auffassung der Kammerkrystalle als Nitrosulfinsäure sind einwandfrei. Indes läßt sich durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf saures Silbersulfat in der Kälte im geschlossenen Rohr ein teilweiser Umsatz nach der Gleichung:



erzielen. Man erhält Gemische von Chlorsilber, Silbersulfat und einer festen Säure, welche sich durch ihre qualitativen Reaktionen (Entwicklung nitroser Gase mit Wasser, glatte Löslichkeit in konz. Schwefelsäure, Blaufärbung dieser Lösung mit Kupfer, Entbindung von NO beim Schütteln der Lösung mit Hg) unzweifelhaft als identisch mit den Kammerkrystallen erweist. Eine andere Auffassung als die einer Nitrosylschwefelsäure läßt diese Synthese nicht zu, und man wird daher beim Körper SO_3NH entweder mit einer Isomerie oder Tautomerie zu rechnen haben.

mensetzung wie das Nitryltetrasulfat von Pictet und Karl (C. r. 145, 238 [1907]) besitzt, dem die Formel $4\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ zukommt. Gleichzeitig wird SO_2 gebildet, so daß der Prozeß der gegenseitigen Einwirkung von SO_3 und NO zu formulieren ist:



Der Reaktion zwischen SO_3 und NO, welche der Formulierung von Wentzki jede Stütze nimmt, ist es zuzuschreiben, daß die Nitrometerbestimmung bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure als 97% H_2SO_4 zu niedrigen, falschen Werten führt, und dies um so mehr, je stärker an SO_3 die verwendete Säure ist. Da nach Gleichung 4) 2 Vol. NO verschwinden, und an deren Stelle nur 1 Vol. SO_2 tritt, das zum großen Teile in der Säure gelöst bleibt, und da ferner diese Reaktion vom Gehalte der verwendeten Säure an freiem SO_3 abhängig ist, so scheint somit die schon von Lunge (Chem. Techn. Untersuchungs-Methoden 6. Aufl. I., 160) gegebene analytische Vorschrift, bei der Nitrometerbestimmung nie höhere Säurestärken als höchstens 97% H_2SO_4 zu verwenden, ihre wissenschaftliche Erklärung gefunden zu haben.

Die von Rose und Brüning beschriebene Dinitrosylpyroschwefelsäure läßt sich auf einem anderen Wege leicht und chemisch rein darstellen. Nach dem Verfahren von Helbig (Atti Acad. dei Lincei 11, II, 311 [1902] und 12, I, 211 [1903]) kann Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 leicht durch Ozonisieren von flüssigem N_2O_4 erhalten werden. Wir haben uns eines Apparates bedient, dessen genaue Beschreibung in der Dissertation von Jurrissen zu finden ist, und der erlaubt, ausgehend von der bekannten Reaktion zwischen Natriumnitrit und saurer Ferrosalzlösung, genau geregelte Mengen von NO zu erzeugen, diese mit Luft zu NO_2 und dieses mit Ozon zu N_2O_5 zu oxydieren. Werden die schwach gelblichen Krystalle von N_2O_5 mit flüssigem SO_2 in ein sorgfältig getrocknetes Glasrohr eingeschlossen, so löst sich das Salpetersäureanhydrid klar auf. Nach wenigen Tagen beginnt die Krystallisation von weichen, weißen Nadeln, welche äußerst hygroskopisch sind, an der Luft wenig rauchen, mit Wasser stürmisch nitrose Gase entwickeln, in konz. Schwefelsäure unzerstetzt löslich sind und in dieser Lösung mit Kupferpulver eine intensiv blaue Farbe geben.

Analyse:

0,0573 g : 10,58 ccm NO (reduz.)

0,1656 g : 0,3237 g BaSO_4

0,1446 g : 0,2824 g BaSO_4

Berechnet für $\text{S}_2\text{O}_5(\text{ONO})_2 = 2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$:

32,19% N_2O_3 ; 67,81% SO_3

Gefunden: 31,34% N_2O_3 ; 67,02 u. 66,99% SO_3 .

Die Reaktion, welche auf diesem Wege in einfacher Weise zum Anhydrid der Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfinsäure) führt, ist demnach zu formulieren: $2\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{S}_2\text{O}_5(\text{ONO})_2$.

Zürich. Technisch-Chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnikums.

[A. 221.]

Die Darstellung von Bleiweiß nach dem Wultzeschen Verfahren.

(Vortrag gehalten im Frankfurter Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.)

Von O. Wentzki, Frankfurt a. M.

(Eingeg. den 2/11. 1910.)

In den letzten Jahren ist aus hygienischen Gründen ein sehr energetischer Kampf gegen das Bleiweiß geführt und ihm in Fabriken und Malerwerkstätten mit bundesratlichen Verordnungen arg auf den Leib gerückt worden. Es ist aber ein großer Irrtum, wenn man glaubt, die Verwendung von Bleiweiß sei eine abgetane Sache. Eine Zeitlang wuchsen Ersatzfarben wie Pilze aus dem Boden, und der Konsum von Bleiweiß ging zurück. Aber selbst im Jahre 1908 — seitdem hat der Verbrauch wieder zugenommen — wurden noch rund 100 Mill. Kilo in Deutschland konsumiert, und gerade die Einführung zu vieler Ersatzmittel zeigte deutlich, daß ein wirklicher Ersatz nicht gefunden wurde. Zinkweiß ist nicht so haltbar und besonders wesentlich teurer, als Bleiweiß, und Lithopone — $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$, das sich ein nicht unbedeutendes Feld erobert hat, kommt, abgesehen von seiner geringeren Haltbarkeit, für Außenanstrich nicht in Frage, da es die unangenehme Eigenschaft hat, am Sonnenlicht grau zu werden. Die unübertroffene Wetterfestigkeit und Haltbarkeit des Bleiweißanstriches ist hauptsächlich darin zu suchen, daß das Bleiweiß sich mit dem Leinöl zu einer Bleiseife vereinigt, während das Bariumsulfat ohne Einfluß auf das Öl bleibt. So kann man bei fast allen weißen Schildern, die Sprünge zeigen und abblättern, auf das Nichtvorhandensein von Bleiweiß schließen, und unsere preußischen Eisenbahnen sind nach eingehendsten jahrelangen Versuchen voll und ganz zum Bleiweiß wegen seiner Haltbarkeit zurückgekehrt.

Die 100 Mill. Kilo, die 1908 in Deutschland produziert wurden, repräsentieren etwa einen Wert von 50 Mill. Mark und verteilen sich auf etwa 35 Fabriken. 20 Fabriken liegen im Rheingebiet, etwa zwischen Frankfurt a. M. und Duisburg a. Rh., 8 im Thüringerlande, 4 im Harz, 1 in Schlesien, 1 in Sachsen und 1 in Württemberg.

Die Bedeutung des Bleiweißes erhellt aus einer zuverlässigen Mitteilung einer der ersten Metallfirmen. Demgemäß werden heute noch 20% der Bleiproduktion der Welt auf Bleiweiß verarbeitet. Trotzdem das Bleiweiß einen der ältesten Farbstoffe darstellt, ist seine Fabrikation noch nicht so ausgearbeitet, daß sie keine Probleme mehr bietet. Ein Durchblättern der diesbezüglichen deutschen Patentliteratur (ca. 125 Patente), die jährlich answillt, zeigt, daß noch immer eine nicht unbedeutende Lebenskraft im alten Bleiweiß besteht. Wie überall, so haben auch hier die meisten Patente ihren Höhepunkt mit der Drucklegung und Veröffentlichung erreicht, und nur wenige der patentierten Verfahren sind dazu berufen, in die industrielle Praxis mit Erfolg einzudringen. Zu diesen wenigen gehört auch das Verfahren von D. Wultze (D. R. P. Nr. 173 521, Nr. 181 399 und Nr. 173 105), welches seit seinem Erscheinen (1907) vier Fabriken