

Chemie des Bleikammerprozesses.

Vorgetragen ¹⁾ am 11. Juli 1925 vor der chemischen Gesellschaft in Freiburg i. B.

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

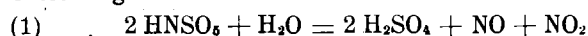
(Eingeg. 14. 7. 1925.)

Wenn man sich die Frage vorlegt, welche chemischen Reaktionen in der Bleikammer stattfinden und die Welt mit dem weitaus größten Teil ihres Schwefelsäurebedarfes versorgen, so muß man sich zu Anfang Klarheit darüber verschaffen, welche Körper es sind, die in die Kammerreaktion eintreten. Über die Natur der betreffenden Schwefelverbindungen herrscht kein Zweifel, es ist das Schwefeldioxyd SO_2 , das in der Kammer mit den gelbroten nitrosen Gasen, wie sie bei der Oxydation von Stickoxyd an der Luft entstehen, in Reaktion tritt. Auf das farblose Stickoxyd selbst wirkt Schwefeldioxyd nicht ein; ein einfacher Versuch, der in seinem Wesen schon über 100 Jahre alt ist, denn er wurde 1812 von Davy angestellt, zeigt uns aber, daß auch eine Einwirkung von Schwefeldioxyd auf rote nitrose Gase nicht ohne weiteres erfolgt. Ich lege in eine trockene Literflasche mit Glasstopfen ein Glaskügelchen, enthaltend etwa $\frac{1}{2}$ g nitrose Gase in flüssiger Form, nämlich Stickstoffdioxyd, N_2O_4 , fülle dann die Flasche durch ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr mit Schwefeldioxydgas an, stopfe zu und schüttele kräftig um. Das Glaskügelchen zerbricht, und die Flasche füllt sich mit roten Dämpfen, von einer Einwirkung auf das Schwefeldioxyd ist aber vorläufig nichts zu sehen. Eine solche tritt erst ein, wenn Wasser hinzukommt. Ich öffne die Flasche unter einem Abzug — denn ein kleiner Teil ihres Gasinhaltes, der etwas Überdruck zeigt, entweicht dabei — und gieße nun schnell 1 ccm Wasser hinein. Nun schüttele ich einige Male um, und wir sehen, wie jetzt eine Reaktion eintritt; die Glaswände bedecken sich mit eisblumenähnlichen Kristallen, die gelbe Farbe des Gases verschwindet allmählich, und schließlich wird es ganz farblos. Jetzt zeigt der Inhalt der Flasche Unterdruck; denn wenn ich jetzt den Stopfen ein wenig lüfte, so dringt Luft in das Innere der Flasche ein, dabei rötet sich der Gasinhalt wieder, und es beginnt erneut eine Reaktion, wie daran zu sehen ist, daß nach einigen Sekunden wiederum Farblosigkeit eintritt. So kann man das Spiel noch einmal fortsetzen, aber es wird jedesmal schwächer und erlahmt schließlich vollständig. Ich kann es aber dadurch neu beleben, daß ich noch 2 ccm Wasser hineingebe; in diesem lösen sich die Kristalle auf zu Schwefelsäure und zu nitrosen Gasen, die man dann erneut mit Schwefeldioxyd, Luft und Wasser in gleicher Weise behandeln kann.

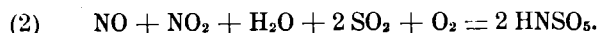
Wir hätten so einen Kreisprozeß, wie er für die Schwefelsäurebildung in den Bleikammern typisch ist, im Laboratorium nachgeahmt; in diesem Prozeß zersetzen sich die Bleikammerkristalle, die wir gesehen haben, und

¹⁾ Derselbe Vortrag wurde schon am 28. 2. 1911 vor der Society of Chemical Industry in London gehalten und in deren Journal veröffentlicht. Da er aber in Deutschland so gut wie unbekannt geblieben ist und in bezug auf die beweiskräftige Anordnung der im übrigen von mir schon bekannten Versuche sich grundsätzlich von meinen früheren Veröffentlichungen unterscheidet, halte ich es doch für geraten, ihn nunmehr in der am weitesten verbreiteten deutschen chemisch-technischen Zeitschrift zum Abdruck zu bringen.

deren Zusammensetzung HNSO_5 oder wissenschaftlich $\text{O}_2\text{NSO}_3\text{H}$ Nitrosulfosäure ist, mit Wasser nach der Gleichung:



zu Schwefelsäure und einem Gemisch von Stickoxyd und Stickdioxyd, und diese roten Gase treten mit Schwefeldioxyd, wenig Wasser und Luft erneut zu Nitrosulfosäure zusammen:



Wir sehen aber sowohl aus diesen Gleichungen wie auch aus dem Versuch, daß zum Gelingen des Prozesses nicht nur Schwefeldioxyd und nitrose Gase, sondern auch Sauerstoff oder Luft und Wasser notwendig sind. Stellt man aber diese zur Verfügung, so kann man sowohl praktisch wie auch theoretisch Schwefeldioxyd durch Nitrosulfosäure hindurch in Schwefelsäure verwandeln.

Geht aber der Schwefelsäurebildungsprozeß in den Bleikammern wirklich diesen Weg? Davy glaubte das freilich und bis in die neueste Zeit hinein ist seine Ansicht, nur hier und da etwas modifiziert, je nach dem Wechsel in den Anschauungen über die Natur der nitrosen Gase, die herrschende geblieben. Allerdings konnte man die Kammerkristalle bei normalem Gang der Kammer nicht beobachten; aber man nahm an, die Nitrosulfosäure sei in der Kammersäure gelöst und habe dabei alle ihre charakteristischen Reaktionen bewahrt.

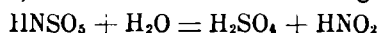
Geht man jedoch mit kritischem Blicke, der geschärft ist durch neuere Erfahrungen auf dem Gebiete der Schwefel-Stickstoffverbindungen, an die Davysche Theorie heran, so bemerkt man bald Widersprüche, die sie nicht imstande ist aufzuklären. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß sie notgedrungen in der Bleikammer Stellen mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt annehmen muß, wasserarme, wo sich nach Gleichung (2) die Kammerkristalle bilden können und wasserreiche, wo sich nach Gleichung (1) diese Substanz wieder zersetzen kann. Nun sind solche Orte verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes in der Kammer bei der jetzigen Methode der Schwefelsäureherstellung, wo man oben in die Kammer Dampf einbläst oder Wasser einspritzt, wohl denkbar; aber man kann auch Schwefelsäure herstellen, in dem man Schwefelsäure selbst — nur ganz wenig schwächer, als man sie herstellen will — in die Kammer bringt. Da hört der Unterschied zwischen wasserarmen und wasserreichen Stellen in der Kammer auf. Wir wissen jetzt auch mit Bestimmtheit ²⁾, daß im Gloverturn eine reichliche Produktion von Schwefelsäure, die ungefähr den siebenten Teil der Produktion der Kammer beträgt, stattfindet. Auch im Glover kann man nicht annehmen, daß Orte mit größerem und kleinerem Feuchtigkeitsgehalt miteinander abwechseln; und doch ist hier die Schwefelsäurebildung, auf den Kubikmeter Reaktionsraum berechnet, sogar viel größer als in der Kammer.

Eine andere Erscheinung, die mit der alten Theorie nicht stimmen will, finden wir in der Farbe der Kammergase. Ein Gemisch von NO und NO_2 , wie es nach Gleichung (1) im Prozeß entstehen sollte, ist lebhaft gelb gefärbt. Die Kammergase sind aber, wenn sie den Glover verlassen, farblos und zeigen auch im ersten Teil der Kammer, wo gerade die Reaktion am lebhaftesten ist, nur geringe Färbung. Dies ist ein Zeichen, daß sie hier

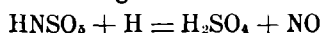
²⁾ Z. ang. Ch. 22, 1182 [1909].

viel mehr Stickoxyd enthalten, als dem Verhältnis $\text{NO} + \text{NO}_2$ entspricht. Über die Herkunft dieser großen Stickoxymengen gibt uns die alte Theorie keine Erklärung.

Und schließlich ist eine Reaktion der Nitrosulfosäure aufgefunden worden, aus der sich ergibt, daß dieser Körper nur in ganz starker Schwefelsäure unzersetzt löslich ist, bei Schwefelsäurekonzentrationen aber, wie sie in der Bleikammer und auch im Glover vorkommen, nicht mehr existiert, sondern nach der Gleichung:



in Schwefelsäure und salpetrige Säure aufgespalten ist. Ich habe hier eine $\frac{1}{10}$ n-Lösung von Nitrosulfosäure, welche hergestellt ist, indem man 6,9 g ($\frac{1}{10}$ Mol) festes gut getrocknetes Natriumnitrit in 95 %iger reiner Schwefelsäure auflöste und damit zum Liter verdünnte. Von dieser farblosen Lösung gebe ich etwa 100 ccm in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt, füge einen Tropfen Quecksilber hinzu und schwenke um. Nach etwa einer halben Minute färbt sich die Säure prachtvoll himmelblau. Ich kann die Säure jetzt vom Quecksilber abgießen. Schüttle ich weiter, so beginnt in ihr die Entwicklung eines farblosen, sich an der Luft rötenden Gases, also von Stickoxyd, und wenn ich lange genug schüttle, so entfärbt sich die Säure wieder. Dann ist alle Nitrosulfosäure nach der Gleichung:



in Stickoxyd und Schwefelsäure zersetzt. Man nimmt diese Operation, bei der Quecksilber als Reduktionsmittel dient, in unzähligen Fällen vor, wenn man in Langes Nitrometer den Stickstoffgehalt von nitrosen Säuren, von Salpeter, von Sprengstoffen usw. bestimmen will; die erwähnte Blaufärbung ist daher schon oft wahrgenommen worden. Wir können aus dem gezeigten Versuch sofort entnehmen, was für eine chemische Verbindung die Ursache dieser Blaufärbung ist; denn wir haben gesehen, daß sie entstand durch Einwirkung eines Reduktionsmittels, des Quecksilbers, auf Nitrosulfosäure HNSO_5 , und daß sie wieder verging unter Entstehung von Stickoxyd und Schwefelsäure. Sie muß daher wohl die Zusammensetzung H_2NSO_5 haben; denn nur ein derartig zusammengesetzter Körper kann zugleich durch Wasserstoffzufuhr aus Nitrosulfosäure entstehen:



und sich dann in Stickoxyd und Schwefelsäure spalten:

$$\text{H}_2\text{NSO}_5 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$$

In der Tat ist diese Zusammensetzung auch durch andere Untersuchungen, auf die ich hier nicht näher eingehen will, bestätigt worden. Ich habe den blauen Körper „Nitrosulfosäure“ genannt. Er ist eine sehr zersetzliche Substanz, die daher in reinem Zustande bis heute nicht hergestellt werden konnte. Selbst in 95 %iger Schwefelsäure ist sie nicht dauernd haltbar; wir haben ja gesehen, daß sie auch da beim Schütteln nach einiger Zeit vollständig aufgespalten ist. Auf dieser vollständigen Zersetzung beruht ja gerade die Möglichkeit der Stickstoffbestimmungen in Langes Nitrometer. Schüttelt man nicht, so hält sie sich etwas länger; nach einigen Stunden ist sie aber doch gänzlich zersetzt. In weniger konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie noch schneller, augenblicklich beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser. Dagegen bildet sie ein Kupfersalz, welches etwas beständiger ist als die freie Säure; und da dieses Kupfersalz zugleich sehr stark blau gefärbt ist, so ist es vorzüglich geeignet, um kleine Mengen von Nitrosulfosäure, die sich durch ihre eigene Färbung kaum mehr verraten, nachzuweisen. Ich gebe zu 50 ccm der

hellblauen aus $\frac{1}{10}$ n-Nitrosulfosäure mit Quecksilber hergestellten Lösung von Nitrosulfosäure 5 ccm kalt gesättigte Kupfersulfatlösung und man sieht, daß sie sich tief dunkelblau, ähnlich einer ammoniakalischen Kupferlösung, färbt. Wir können an dieser Lösung gleich einige typische Eigenschaften der Nitrosulfosäure kennen lernen. Ich gebe zu etwa 10 ccm einen Tropfen Salpetersäure. Die Färbung verschwindet augenblicklich, indem Salpetersäure die Nitrosulfosäure, immer natürlich in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, sofort zu Nitrosulfosäure oxydiert. Ich gieße andere 10 ccm der dunkelblauen Säure in 10 ccm Wasser; die Färbung vergeht, indem Spaltung in Schwefelsäure und Stickoxyd eintritt. Ich gebe jetzt aber zu dem Rest der blauen Säure ungefähr das gleiche Volumen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,6 und man sieht, daß die Farbe bestehen bleibt. Ich kann sogar noch einmal die gleiche Menge derselben Säure zufügen; die Farbe ist immer noch nicht ganz verschwunden, wenn sie auch schwächer geworden ist. Erst wenn ich noch größere Mengen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,6 zufüge, wird die Färbung schwächer und verschwindet schließlich ganz.

Wir schließen aus diesem Versuch, daß Nitrosulfosäure in einer Schwefelsäure, deren spezifisches Gewicht ein wenig über 1,6 liegt, gerade noch einige Zeit beständig ist, d. h. also in einer Schwefelsäure von 55° Bé oder 70 % H_2SO_4 .

Die bisherigen Versuche waren angestellt mit einer Lösung von Nitrosulfosäure in 95 %iger Schwefelsäure. Wir wollen nunmehr zusehen, wie sie sich gegen Quecksilber verhält, wenn sie in schwächerer Schwefelsäure gelöst ist. Lösungen in 90-, 80-, 70- und 60 %iger Schwefelsäure, hergestellt durch Auflösen von je 6,9 g Nitrit im Liter solcher Schwefelsäure, lassen sich auch mit den genannten verdünnten Schwefelsäuren recht gut anfertigen, wenn man das Nitrit, gut getrocknet und fein gepulvert, auf einmal in die lebhaft umgeschwenkte Säure schüttet. Verfährt man umgekehrt und gießt die Säure auf das Nitrit, so tritt weitgehende Zersetzung unter Auftreten roter Dämpfe ein. Von diesen Lösungen und zum Vergleich auch von der schon benutzten in 95 %iger Schwefelsäure gebe ich ungefähr 40 ccm in einen Rundkolben von 100 ccm Inhalt, füge überall einen Tropfen Quecksilber hinzu und, damit die Reaktion auffallender in Erscheinung tritt, 1 ccm kalt gesättigte Kupfersulfatlösung. Nunmehr wird umgeschwenkt. Man sieht, daß die Blaufärbung in der 95 %igen Säure wieder schnell und sehr intensiv eintritt, schwächer und langsamer in der 90 %igen, fast gar nicht in der 80 %igen Schwefelsäure, und daß sie in der 70 %igen und 60 %igen Säure vollkommen ausbleibt. Ich kann die letztgenannten beiden Säuren noch so lange umschwenken, es tritt wohl eine Gasentwicklung ein von Stickoxyd, aber von einer Blaufärbung ist keine Spur wahrzunehmen. Dabei haben wir doch vorhin gesehen (und wir werden es nachher auf andere Weise nochmals erkennen), daß in einer 70 %igen Schwefelsäure das blaue nitrosulfosaure Kupfer wohl beständig ist. Und hier müssen wir feststellen, daß die Blaufärbung in einer Lösung von Nitrosulfosäure in 70 %iger Schwefelsäure, trotzdem das Quecksilber deutlich einwirkt und Stickoxydentwicklung hervorruft, nicht eintritt.

Für dieses Schwächerwerden und Ausbleiben der Blaufärbung in schwächerer Säure gibt es nur eine Erklärung, daß nämlich in 90 %iger, 80 %iger usw. Schwefelsäure die Nitrosulfosäure teilweise oder ganz zersetzt ist, d. h. aufgespalten in salpetrige Säure und Schwefelsäure. Sie ist unzersetzt löslich also nur in

ganz starker, etwa 95 % iger Schwefelsäure, zeigt aber schon in 90 % iger Zeichen von Spaltung, ist in 80 % iger Säure fast ganz und in 70 % iger ganz vollständig zersetzt. Lasse ich also auf die letztere Säure Quecksilber als Reduktionsmittel einwirken, so kann natürlich kein Reduktionsprodukt der Nitrosulfosäure mehr entstehen, sondern nur noch das der salpetrigen Säure, also Stickoxyd, wie wir ja gesehen haben. Natürlich gilt dies alles nur für gewöhnliche Temperatur. Bei höherer — sagen wir von 50—100° — dürfen wir sicher sein, daß die Spaltung noch weiter fortgeschritten ist, und daß sogar in 80 % iger Schwefelsäure — das ist etwa 60° Bé, also Gloverssäure — keine Spur von Nitrosulfosäure mehr vorhanden ist.

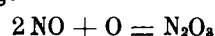
Für die Chemie des Bleikammerprozesses müssen wir aus diesen Beobachtungen den Schluß ziehen, daß die Nitrosulfosäure als Zwischenprodukt des Schwefelsäure-Bildungsprozesses nicht in Betracht gezogen werden darf. Denn dieser Prozeß vollzieht sich bei Schwefelsäurekonzentrationen von 60 % an (50° Bé) — am Ende der Kammer — bis hinauf zu 80 % (60° Bé) im Gloverturn; und im letzteren Falle steigen die Temperaturen so hoch an, daß von einer auch nur vorübergehenden Bildung der Nitrosulfosäure keine Rede sein kann. Wenn wir sie bei dem ersten Versuch, wo wir in einer Literflasche Schwefeldioxyd mit Wasser, Luft und nitrosen Gasen zusammenbrachten, trotzdem beobachtet haben, so kann das nur darin liegen, daß wir in diesem Falle einen Vorgang hervorgerufen haben, der mit dem in den Bleikammern nichts zu tun hat. Offenbar haben wir bei dem Versuch eine viel stärkere Säure erzeugt, als in den Kammern entsteht; und wir sehen das auch sofort ein, wenn wir bedenken, daß man sich in einer 70 % igen Schwefelsäure, wie sie im Mittel in der Bleikammer entsteht, rund 44 % Schwefeldioxyd enthalten denken kann. Man kann sich also vorstellen, daß die Kammersäure sich bildet aus rund 44 % Schwefeldioxyd, 11 % Sauerstoff und 45 % Wasser. Wir müssen also, wenn wir den Bleikammerprozeß in einer Glasflasche nachahmen wollen, und wenn wir versuchen wollen, die wahren Zwischenprodukte der Reaktion dabei zu sehen, ungefähr das gleiche Gewicht Wasser anwenden wie Schwefeldioxyd, d. h. also, da 1 l Schwefeldioxyd rund 3 g wiegt, 3 ccm Wasser und nicht 1 ccm, wie im vorgeführten Versuch.

Wiederholen wir also den Versuch genau wie oben, aber unter Zusatz von gleich 3 ccm Wasser. Hier sehen wir, mit Ausnahme vom ersten Augenblick, wo das Wasser noch nicht gleichmäßig in der Flasche verteilt ist, keine Nitrosulfosäure in Form von Bleikammerkristallen mehr. Wir bemerken auch, daß der Prozeß in viel kürzerer Zeit vor sich geht als im ersten Falle, und die rote Farbe der Dämpfe sehr schnell verschwindet, auch wenn ich sie durch wiederholtes Lufteinblasen wieder herstelle. An der Glaswand sehen wir die entstehende Schwefelsäure sich in dicken Tropfen ansetzen; aber bei schärferem Zusehen bemerken wir, am Tage allerdings besser wie bei Lampenlicht, daß diese Säuretröpfchen rötlichblau gefärbt sind und sich unter Entweichen von sehr kleinen Gasbläschen allmählich entfärben. Das sind genau dieselben Erscheinungen, die wir bei der Nitrosulfosäure kennengelernt haben; auch das in kleinen Bläschen entweichende Gas muß Stickoxyd sein, denn wir sehen ja, wie sich der Inhalt der Flasche allmählich entfärbt; und daß er nachher Stickoxyd enthält, geht ja daraus hervor, daß er sich bei Luftzutritt wieder rötet. Es kann kein Zweifel sein, daß hier Nitrosulfosäure sich gebildet hat, und die Annahme liegt nahe, daß wir in ihr das wahre Zwischenprodukt des

Bleikammerprozesses aufgefunden haben. Denn Nitrosulfosäure ist, wie wir ja sehen, im Gegensatz zur Nitrosulfosäure, in 70 % iger Schwefelsäure, eine gewisse Zeit haltbar; und mit ihrer Zersetzung im Kammerprozeß unter Stickoxydbildung verträgt sich auch die Tatsache, daß die Kammergase am Anfang des Systems, wo die Reaktion am lebhaftesten ist, und noch mehr die aus dem Glover in die Kammer strömenden Gase recht hell gefärbt sind, also offenbar viel Stickoxyd enthalten. Sobald dann Luft hinzutritt, entstehen aus dem Stickoxyd rote nitrose Gase, und diese würden erneut mit Schwefeldioxyd zur Nitrosulfosäure zusammentreten.

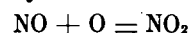
Wenn wir uns nun durch einen Versuch davon überzeugen wollen, ob wirklich Nitrosulfosäure aus Schwefeldioxyd und den genannten roten Gasen unter Bleikammerbedingungen entsteht, so müssen wir vorher die Frage beantworten: Was entsteht aus Stickoxyd bei der Oxydation durch Luft? Welches ist die chemische Natur dieser roten Gase?

Man hat lange Zeit geglaubt sie zu kennen und hat aufgestellt, bei dieser Oxydation des Stickoxyds entstehe nach der Gleichung:



das Anhydrid der salpetrigen Säure, ein Körper, der uns in der Kälte in Gestalt einer prachtvoll blau gefärbten Flüssigkeit gut bekannt ist. Allein Ramsay, sowie Lunge und Porschnow zeigten, daß dieser Körper sich, wenn man ihn vergast, in $\text{NO} + \text{NO}_2$ spaltet und es scheint demnach, daß das Anhydrid der salpetrigen Säure in Gasform nicht bestehen und sich daher auch nicht bilden kann bei der Oxydation des Stickoxyds an der Luft.

Man ist dann zu der Auffassung gekommen, bei der Oxydation des Stickoxyds entstehe nach der Gleichung:



das Stickstoffdioxyd, ein Körper, der uns sowohl als gelbgefärbte Flüssigkeit N_2O_4 wie auch in Gasform als hellbraunes Gas von der Formel N_2O_4 , das schon bei gelindem Erwärmen dunkelbraun wird und dann NO_2 ist, bekannt ist. Diese Auffassung herrscht jetzt allgemein; aber es ist doch nicht zu verkennen, daß die Eigenschaften der braunen Gase, welche bei der Oxydation des Stickoxyds auftreten, in vielen Punkten mit denen des Stickstoffdioxyds nicht übereinstimmen. Es ist hier nicht die Zeit und der Ort, ausführlicher auf diese Verhältnisse, die ich in langen Abhandlungen geschildert habe, einzugehen. Ich will hier nur kurz zusammenfassen, daß alle Erfahrungen darin übereinstimmen, daß bei der Einwirkung von Luft auf Stickoxyd hintereinander zwei verschiedene Substanzen entstehen. Die erste, welche sich schon nach sehr kurzer Zeit bildet, löst sich in Säuren und Alkalien zu salpetriger Säure auf, benimmt sich also ganz so, als wäre sie N_2O_3 , das Anhydrid der salpetrigen Säure. Die zweite, zu deren vollständiger Bildung ein ungefähr 100 mal so großer Zeitraum erfordert wird, löst sich in Säuren und Alkalien halb zu salpetriger und halb zu Salpetersäure auf, benimmt sich also, als sei sie N_2O_4 , das ebenfalls beim Auflösen nach der Gleichung:

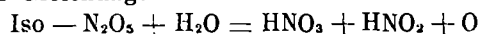


zerfällt. Ich habe begründeten Anlaß zu der Vermutung, daß das erste Oxydationsprodukt ein Isomeres des Stickstoffdioxyds oder Stickstofftetroxyds ist, ein Iso-Stickstofftetroxyd, das beim Auflösen in Säure oder Alkali nach der Gleichung:



in salpetrige Säure und Sauerstoff zerfällt. Und das zweite, nach längerer Zeit entstehende Oxydationsprodukt scheint mir ein Isomeres des Salpetersäure-Anhydrids

N_2O_5 zu sein, ein Iso-Stickstoff-Pentoxyd, das beim Lösen nach der Gleichung:



zerfällt.

Daß in diesen Gleichungen ein Miteinander-Entstehen von Sauerstoff und salpetriger Säure, also nicht des höchsten bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Oxydationsprodukts des Stickstoffs, der Salpetersäure, angenommen wird, muß auf den ersten Anblick befremden. Aber wir kennen in der organischen Chemie durch die Untersuchungen von Harries Körper mit ähnlichen Eigenschaften, Verbindungen des Ozons mit gewissen Kohlenwasserstoffen, die beim Zersetzen mit Wasser zerfallen in Wasserstoffsuperoxyd und einen Aldehyd, während man doch das Entstehen einer Säure erwarten sollte.

Doch will ich mich bei diesen Anschauungen, denen vielleicht noch ein gutes Teil Hypothese anhaftet, nicht aufhalten. Feststellen muß ich aber, daß nur die erste Oxydationsstufe des Stickoxyds, die beim Absorbieren salpetrige Säure liefert, für den Bleikammerprozeß brauchbar ist. Das geht einmal aus Langes Untersuchungen hervor, der den Nachweis erbrachte, daß die roten Kammergase gerade in den Teilen der Bleikammer, wo die Reaktion am lebhaftesten ist, sich in konzentrierter Schwefelsäure zu salpetriger Säure lösen, oder zu deren Verbindung mit Schwefelsäure, den Kammerkristallen; und zweitens habe ich festgestellt, daß ein Körper, der sich beim Lösen in Säure genau so verhält wie das zweite Oxydationsprodukt des Stickoxyds, nämlich das gewöhnliche Stickstofftetroxyd N_2O_4 , das dabei sich halb zu salpetriger Säure und halb zu Salpetersäure auflöst, bei Gegenwart von Wasser auf Schwefeldioxyd sehr langsam und unvollständig wirkt, und zwar im wesentlichen so, daß er sich zuerst wirklich zu halb Salpetersäure und halb salpetriger Säure löst, von denen erstere wirkungslos bleibt, während nur die letztere Hälfte mit dem Schwefeldioxyd Schwefelsäure liefert.

Wir müssen also annehmen, daß die in der Bleikammer wirksame Stickstoffverbindung die salpetrige Säure HNO_2 ist, welche sich in den Schwefelsäuretröpfchen, die als Nebel die Kammer erfüllen, gelöst befindet, und die Frage nach der chemischen Natur des Bleikammerprozesses spitzt sich demnach zu auf die Frage: Wie wirkt unter Kammerbedingungen, also bei Gegenwart von Luft, etwas Wasser und viel Schwefelsäure von 50–60° Bé Schwefeldioxyd auf salpetrige Säure ein? Entsteht dabei wirklich Nitrosisulfosäure?

Um diesen Fragen durch den Versuch näherzutreten, nehmen wir wiederum $\frac{1}{10}$ n-Lösungen von Natriumnitrit in 95-, 90-, 80-, 70- und 60 %iger Schwefelsäure. Von jeder haben wir etwa 100 ccm in eine Waschflasche gefüllt, außerdem noch je 1 ccm gesättigte Kupfersulfatlösung zugesetzt, weil sich damit die Nitrosisulfosäure leichter nachweisen läßt, die Waschflaschen hintereinander geschaltet, die 95 %ige Säure zuerst, die 60 %ige am Ende und leiten nun einen kräftigen Strom von Schwefeldioxydgas hindurch. Es dauert gar nicht lange, so färbt sich die Flasche mit der 70 %igen Säure zuerst gelb, dann braun und schließlich prachtvoll blau. Beim Fortsetzen des Durchleitens tritt allmählich wieder Entfärbung ein; diese beruht jedoch, wie mir besondere Versuche gezeigt haben, nicht auf einer Wirkung des Schwefeldioxyds, sondern auf einer mechanischen Wirkung des Gasstromes, der diese leicht zersetzliche und teilweise schon in Spaltung begriffene Verbindung in einen gasförmigen Teil, den er mitführt, das Stickoxyd und in einen zurückbleibenden flüssigen Teil, die Schwefelsäure, zerlegt. Daher läßt sich die gleiche Ent-

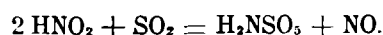
färbung auch hervorrufen durch einen Strom von Luft, Wasserstoff, Kohlensäure oder auch, wenn man die blaue Flüssigkeit in ein Vakuum bringt.

Aber an Stelle der 70 %igen Schwefelsäure wird jetzt, da der Versuch einige Zeit andauert, die 80 %ige schön blau; und diese Färbung will auch bei fortgesetztem Durchleiten nicht so schnell verschwinden wie bei der 70 %igen, ein Zeichen, daß Nitrosisulfosäure um so beständiger ist, in je stärkerer Schwefelsäure man sie gelöst hat. Die 90 %ige und die 95 %ige Säure ändern sich auch bei noch so langem Einleiten der SO_2 nicht; die 60 %ige zeigt ebenfalls keine Färbung, aber eine sehr starke Gasentwicklung, wie die Untersuchung lehrt, von Stickoxyd.

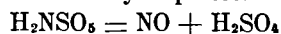
Was lehrt uns dieser Versuch? Erstens, daß Schwefeldioxyd auf Nitrosulfosäure überhaupt nicht einwirkt; denn in der Flasche mit 95 %iger Schwefelsäure, wo die Nitrosulfosäure noch ganz oder fast ganz unzersetzt vorhanden ist, ändert sich nichts. Zweitens, daß Schwefeldioxyd auf salpetrige Säure, die gelöst ist in Schwefelsäure von den Konzentrationen, die im Bleikammerprozeß eine Rolle spielen, 80 und 70 % (entsprechend 60° Bé und 55° Bé) unter Bildung von Nitrosisulfosäure einwirkt, die sich später unter Bildung von Stickoxyd und Schwefelsäure zersetzt. Auch in Schwefelsäure von 60 % Gehalt (48° Bé) tritt offenbar die gleiche Reaktion ein; nur zersetzt sich bei dieser Verdünnung die Nitrosisulfosäure sofort nach ihrem Entstehen so schnell, daß stets nur ganz geringe Mengen vorhanden sind, die sich der Beobachtung entziehen. Wir sehen daher nur das Produkt ihrer Zersetzung, das Stickoxyd.

Mit der bisher gewonnenen Erkenntnis haben wir einen guten Teil der Bleikammerreaktion aufgeklärt. Die salpetrige Säure bildet mit Schwefeldioxyd die blaue Nitrosisulfosäure, diese spaltet sich in Schwefelsäure und Stickoxyd und letzteres oxydiert sich mit Luft wieder zu nitrosen Gasen, die sich in dem in die Kammer gespritzten Wasser oder in der Säure, die sich in Nebelform in der Kammeratmosphäre befindet, zu salpetriger Säure lösen. Der Kreisprozeß, der am letzten Ende auf die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd, Luft und Wasser herauskommt, ist geschlossen. Nur eine, aber eine wichtige Frage bleibt noch zu beantworten: Wie entsteht aus Schwefeldioxyd SO_2 und salpetriger Säure HNO_2 die Nitrosisulfosäure H_2NSO_3 ?

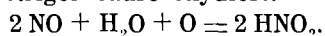
Um sie zu beantworten, wollen wir den Versuch, bei dem sich die Nitrosisulfosäure schnell bildete, noch einmal wiederholen, also den Versuch mit der in 70 %iger Schwefelsäure gelösten salpetrigen Säure noch einmal vornehmen und alle dabei eintretenden Erscheinungen genau beobachten. Ich fülle 100 ccm dieser Säure, wieder mit 1 ccm Kupfersulfat als Indicator versetzt, in einen 200 ccm Zylinder und leite nun durch ein Glasrohr, dessen Mündung nur $\frac{1}{2}$ mm weit ist, langsam Schwefeldioxydgas hinein. Die Gasblasen werden von der Flüssigkeit vollständig aufgenommen. Aber in der ganzen Flüssigkeit sehen wir in kleinsten Bläschen, so daß das ganze davon erfüllt ist, ein anderes Gas sich entwickeln, das sich in der Luft über der Säure rötet, also Stickoxyd ist und während dieser Stickoxydentbindung färbt sich die Säure allmählich durch Entstehung von Nitrosisulfosäure blau. Wir sehen also, daß bei der Bildung der Nitrosisulfosäure aus Schwefeldioxyd und salpetriger Säure sich Stickoxydgas entwickelt; und nun sind wir in der Lage, eine Gleichung für diesen Bildungsvorgang aufzustellen:



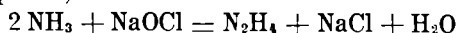
Damit ist das noch fehlende Schlußglied der Kette herbeigeschafft; die Schwefelsäurebildung in der Bleikammer vollzieht sich so, daß die nach der eben aufgestellten Gleichung entstehende Nitrosulfosäure sich dann in Schwefelsäure und Stickoxyd spaltet:



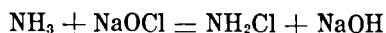
und daß schließlich das Stickoxyd sich mit Luft und Wasser zu salpetriger Säure oxydiert:



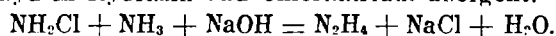
Mit Aufstellung dieser Bruttogleichungen haben wir rechnerisch unser Ziel erreicht; der gesamte Schwefelsäurebildungsprozeß ist in eine Gleichung gebracht, bei der rechts und links aufgeht und deren Berechtigung experimentell nachgewiesen ist. Im chemischen Sinne fertig sind wir aber noch lange nicht. Denn das Fragen des Chemikers geht weiter und tiefer; er ist nicht zufrieden damit, daß die Gleichungen stimmen; er will wissen, ob dies Verhalten sich aus dem ganzen chemischen Charakter der in Frage kommenden Verbindungen erklärt, welche Konstitution diese Verbindungen haben und wie aus ihr heraus die chemischen Umwandlungen zu verstehen sind. Wenn man z. B., um einen naheliegenden Vergleich aus der anorganischen Chemie zu gebrauchen, nachweisen kann, daß aus Ammoniak mit Hilfe von Natriumhypochlorit Hydrazin entsteht, so mag die entsprechende Gleichung, die einer direkten Oxydation entspricht,



für den Anfang genügen. Bald aber fragt der Chemiker: Kann man nicht auch durch andere Oxydationsmittel Ammoniak in Hydrazin überführen? Antwort: nein. Sofort erhebt sich die Frage: Warum nicht? Und die Antwort findet sich erst, wenn man weiter forscht und bemerkt, daß aus Ammoniak und Hypochlorit zuerst Chloramin entsteht:



und daß dann Chloramin mit Ammoniak und Natriumhydroxyd in Hydrazin und Chlornatrium übergeht:



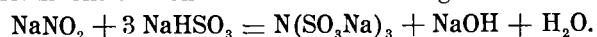
Damit ist die Reaktion unserm chemischen Denken nähergebracht.

Mit der für den Bildungsprozeß der Schwefelsäure oben aufgestellten Bruttoformel ist aber unserer chemischen Wißbegierde nicht Genüge getan. Wir fragen weiter: Welches ist der Mechanismus der Reaktion, bei der Nitrosulfosäure aus 2 Mol salpetriger Säure und 1 Mol Schwefeldioxyd sich bildet? Um aber hier zu antworten, ist es nötig, auf die Frage einzugehen: Wie wirkt salpetrige Säure sonst auf Schwefeldioxyd? Außerhalb der Bleikammer? Unter ganz anderen Bedingungen? Und steht ihr Verhalten dabei mit dem im Kammerprozeß in Übereinstimmung? Wie wirken z. B. die Salze dieser beiden Säuren aufeinander?

Eine 10%ige Lösung von Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ färbt sich auf Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung ganz schwach rot; ich füge einige Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Chlorwasserstoffsäure hinzu, um sie ganz farblos zu machen. Nun gebe ich von dieser Lösung je 10 ccm in zwei Probiergläser, füge zu dem einen noch 5 ccm einer $\frac{5}{10}$ n-Natriumnitritlösung und erhitze die Flüssigkeit in beiden Gläsern zum Sieden. Sie färbt sich in beiden lebhaft rot, ein Zeichen, daß freies Alkali entsteht, offenbar unter Bildung von Natriumbisulfit. Nun kühle ich beide Gläser wieder ab; das mit den 10 ccm wird wieder vollkommen farblos, aber das andere bleibt etwas rot. Hier muß also beim Erwärmen eine Veränderung vor sich gegangen sein; und da wir wissen, daß Alkali auf Natrium-

nitrit nicht wirkt, so ist die Veränderung augenscheinlich dem beim Erwärmen entstandenen Bisulfit zuzuschreiben, das mit Nitrit in Reaktion getreten sein muß.

In der Tat wirkt Bisulfit auf Nitrit sehr lebhaft ein. Ich gieße in ein Becherglas von etwa $\frac{3}{4}$ l Inhalt 125 ccm $\frac{5}{10}$ n-Natriumnitritlösung (350 g technisches Nitrit zum Liter gelöst) und gebe einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinein. Die Flüssigkeit färbt sich, da dem Nitrit in der Regel eine Spur von Alkali anhängt, schwach rot. Dann füge ich auf einmal 300 ccm $\frac{5}{10}$ n-Natriumbisulfitlösung (die im Handel vorkommende Lösung von 35–36° Bé, 1,32 spez. Gew. ist ziemlich $\frac{5}{10}$ n und kann direkt für diese Versuche dienen) hinzu. Natürlich verschwindet die Rotfärbung sofort; denn das Gemisch ist sauer. Aber nach wenigen Augenblicken erwärmt es sich sehr stark, schließlich zum Kochen und dabei tritt die Rotfärbung wieder ein. In der Lösung ist nitrilosulfosaures Natrium entstanden nach der Gleichung:



Es ist ein sehr leicht lösliches Salz. Dagegen ist das entsprechende Kaliumsalz sehr schwer löslich. Gieße ich also die Reaktionsflüssigkeit, die noch heiß sein darf, zu 1 l kalt gesättigter Chlorkaliumlösung, so erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei von nitrilosulfosaurem Kalium.

Die Säure $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$, welche diesen Salzen entspricht, ist nicht beständig. Sobald man die Salze sauer macht, spaltet sich sofort eine Sulfogruppe ab,

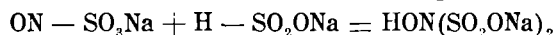


in Gestalt von Schwefelsäure, und man erhält die Salze der Imidosulfosäure $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$. Und auch diese ist in freiem Zustande nicht lange beständig; sie verliert nochmals eine Sulfogruppe und liefert die Amidosulfosäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, die nun ein recht haltbarer Körper ist. Man muß ihn schon viele Stunden mit Wasser kochen oder aber ihn unter Druck auf etwa 150° erwärmen, um auch die letzte Sulfogruppe abzuspalten und Ammoniak daraus zu erzeugen.

Die Nitrilosulfosäure enthält zweifellos drei Sulfogruppen, mit deren Schwefelatom an Stickstoff gebunden; Stickstoff und Schwefel stehen also in direkter Verbindung miteinander. Man nennt solche Säuren, von denen wir noch verschiedene andere kennen lernen werden, Schwefelstickstoffsäuren. Eine einfache Vorstellung über ihre Bildungsweise kann man sich nur machen, wenn man annimmt, daß die schweflige Säure in den Bisulfiten eine unsymmetrische Konstitution hat, nämlich $\text{H} - \text{SO}_2 - \text{OH}$, die salpetrige Säure kann man sich nun als ONOH oder auch als $\text{N}(\text{OH})_2$ vorstellen; dann tritt der an Schwefel gebundene Wasserstoff der schwefligen Säure zusammen mit dem Hydroxyl oder dem Sauerstoff der salpetrigen Säure als Wasser aus und die drei Reste $-\text{SO}_3\text{H}$ treten mit dem dreiwertigen Stickstoffatom zur Nitrilosulfosäure $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ zusammen. Nun entspricht aber die Annahme, daß drei Moleküle Bisulfit gleichzeitig eine Reaktion mit einem Molekül Nitrit eingehen sollen, unserem Denkvermögen sehr wenig; wir sagen uns, daß eines dieser drei Moleküle immer das erste sein muß, das sich an das Nitrit-Molekül bindet; und wir kommen so ganz von selbst zu der Annahme, daß die Reaktion sich in drei Phasen vollziehe, in deren erster 1 Mol Bisulfit an 1 Mol Nitrit sich bindet:

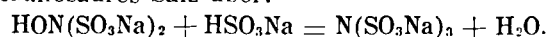


und eine Substanz $\text{ON} - \text{SO}_2\text{Na}$ entsteht, die man nitroso-sulfosaures Natrium nennen müßte. An dieses Salz tritt in der zweiten Phase ein zweites Molekül Bisulfit.



es entsteht $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, das hydroxylamindisulfosaure

Natrium und erst in der dritten Phase geht dieses in Nitrosulfosaures Salz über:



Daß diese Überlegungen richtig sind, zeigt sich daran, daß man das Produkt der zweiten Phase, das Hydroxylaminindisulfosaure Natrium, wirklich erhalten kann. Man muß nur dafür sorgen, daß das Reaktionsgemisch recht kalt bleibt; dann tritt die dritte Phase nicht ein. Ich gebe zu 100 ccm $\frac{5}{1}$ n-Nitritlösung 200 g Eis, sodann unter Umrühren 100 ccm Bisulfatlösung und schließlich 20 ccm Eisessig. Die Lösung, welche so entsteht, enthält das sehr leicht lösliche Natriumsalz der Hydroxylaminindisulfosaure; mischt man eine Probe der Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Kaliumacetatlösung, so fällt nach wenigen Augenblicken das ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz aus.

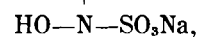
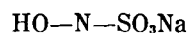
Die freie Hydroxylaminindisulfosaure ist ebenfalls nicht beständig; sie spaltet sich bei dem Versuch, sie herzustellen, in Hydroxylaminmonosulfosaure und Schwefelsäure; und auch die Monosulfosaure verliert schon beim mehrstündigen Erwärmen ihrer Lösung auf 100° ihre Schwefelsäure und liefert Hydroxylamin. So wird das Hydroxylamin heutzutage fabrikmäßig hergestellt.

Sehr interessante Ergebnisse findet man bei der Oxydation der Hydroxylaminsulfosäuren. Ich gebe zu der soeben hergestellten Lösung des Natriumsalzes der Disulfosaure 25 ccm Ammoniak (20 %) und dann 400 ccm Kaliumpermanganatlösung (32 g KMnO_4 zum Liter gelöst). Es entsteht sofort eine dicke Fällung von Mangansuperoxyd; ich rühre um und gieße das Ganze auf ein großes Faltenfilter.

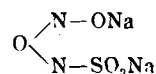
Das Filtrat läuft tief violett gefärbt ab; täuschend einer Permanganatlösung ähnlich. Es enthält aber keine Spur davon, wie man sieht, wenn man eine kleine Probe der Lösung ansäuert. Sie entfärbt sich dabei vollständig. Die Färbung rührt vielmehr von dem Natriumsalz einer Säure $\text{O}=\text{N}=(\text{SO}_3\text{H})_2$ her. Das entsprechende Kaliumsalz ist wieder schwerer löslich und fällt nach kurzer Zeit aus, sobald ich zu 250 ccm des violetten Filtrats 500 ccm kalt gesättigte Chlorkaliumlösung setze. Es ist orangegelb gefärbt. Ich kann es absaugen und in Wasser lösen; es löst sich wiederum mit blauvioletter Farbe. Durch Säurezusatz wird die Verbindung sofort unter Entfärbung zerstört und die Färbung kommt nicht wieder, wenn man nachher alkalisch macht. Die freie Nitrosodisulfosaure ist also nicht beständig.

Die schöne blaue Farbe der Verbindung hängt offenbar damit zusammen, daß der Stickstoff hier vierwertig vorhanden ist. Wir kennen noch eine andere schön blau gefärbte Verbindung des vierwertigen Stickstoffs, den Körper NH_4Na , aus Ammoniak und Natrium entstehend. Und wir dürfen daher wohl auch umgekehrt schließen, daß die schön blaue Nitrosisulfosaure H_2NSO_5 , mit der wir uns vorhin so eingehend beschäftigt haben, ebenfalls eine Verbindung des vierwertigen Stickstoffs ist. Man hat sogar eine Zeitlang geglaubt, der blaue aus salpetriger Säure und schwefliger Säure in stark schwefelsaurer Lösung entstehende Körper sei mit der Nitrosodisulfosaure $\text{ON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ identisch. Doch muß diese Vermutung angesichts des Umstandes, daß Nitrosodisulfosaure durch Säuren augenblicklich zerstört wird, abgewiesen werden.

Auch hydroxylaminmonosulfosaures Natrium kann in alkalischer Lösung durch Permanganat oxydiert werden. Hier wirft sich aber das Oxydationsmittel nicht auf den Wasserstoff der Hydroxylgruppe, sondern es entfernt das direkt an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom. Je zwei der so entstandenen Reste $\text{HO}-\text{N}-\text{SO}_3\text{Na}$ treten zusammen zu einer Verbindung:



die aber nicht beständig ist, sondern auf der einen Seite sofort ein Mol Wasser verliert, auf der anderen Seite eine Sulfogruppe freiwillig als Natriumsulfit unter Ersatz durch Hydroxyl abspaltet, und wir erhalten eine Lösung von

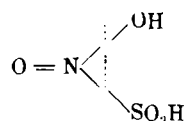


Durch Kaliumacetat kann man wieder das schwer lösliche Kaliumsalz ausfällen. Es erweist sich als ein seit 125 Jahren bekannter Körper; er ist das stickoxydschweflige Kalium von Davy, welches entsteht, wenn man Stickoxyd durch eine Lösung von Kaliumsulfit leitet, und welches in reinem Zustande schon 1834 von Pelouze untersucht worden ist.

Ein ganz anderes Oxydationsprodukt der Hydroxylaminmonosulfosaure entsteht, wenn man die Oxydation in stark schwefelsaurer Lösung ausführt, und zwar mit Hilfe von Monosulfopersäure H_2SO_5 , der bekannten Caroschen Säure, die aus Überschwefelsäure unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure entsteht. In einem 200 ccm Rundkolben steht eine Mischung von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 5 ccm kalt gesättigter Kupfersulfatlösung seit einigen Stunden in Eis, damit die Säure recht klar ist. Ich gieße jetzt eine Lösung von 2 g hydroxylaminmonosulfosaurem Natrium in 2 ccm Wasser unter Umschwenken hinein. In einem anderen Kolben habe ich vor mehreren Stunden 5 g Kaliumpersulfat in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ebenfalls in Eis gekühlt und ich füge nun von diesem Oxydationsmittel etwa 5–10 ccm der erstgenannten Lösung unter Umschwenken zu. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Flüssigkeit schön blaviolett. In der Regel vergeht die Färbung bald wieder. Ich kann sie aber durch erneuten Zusatz von Caroscher Säure noch ein- oder zweimal hervorrufen.

Diese mit blavioletter Färbung in konzentrierter Schwefelsäure lösliche Kupferverbindung ist uns wohl bekannt. Es kann kein Zweifel sein, daß hier wieder die vorhin so ausführlich behandelte Nitrosisulfosaure vorliegt, und daß die Entfärbung, welche hinterher erfolgt, darauf beruht, daß diese Nitrosisulfosaure sich zur Nitrosulfosaure weiter oxydiert hat. Wir können uns von der Richtigkeit dieser Annahme auch gleich dadurch überzeugen, daß wir einen Teil der wieder farblos gewordenen Lösung mit einem Tropfen Quecksilber schütteln. Die Lösung wird wieder blau und nun bleibt die Blaufärbung auch bestehen.

Mit dieser Herstellung von Nitrosisulfosaure aus Hydroxylaminmonosulfosaure haben wir die Konstitution der ersteren festgestellt; sie muß die Sulfogruppe ebenfalls direkt an Stickstoff gebunden enthalten und wenn man in Rücksicht zieht, daß ihre blaue Farbe auf eine Verbindung des vierwertigen Stickstoffs deutet, bleibt für sie keine andere Konstitution möglich als



Ihre Zersetzung in Stickoxyd und Schwefelsäure erfolgt einfach so, daß das Molekül dieser äußerst labilen Verbindung in der Richtung der punktiert gezeichneten Linie zerfällt und die Reste auf der rechten Seite sich zum Schwefelsäure-Molekül zusammenschließen.

Es könnte gegenüber dieser Konstitutionsfeststellung höchstens noch der Einwand gemacht werden, daß unter dem Einfluß von Caroscher Säure auf Hydroxylaminsulfosäure Stickoxyd entstehe, von dem ich festgestellt habe, daß es sich in starker Schwefelsäure, namentlich wenn Kupfer anwesend ist, zu Nitrosisulfosäure löst. Aber wenn dem so wäre, so müßte man erwarten, daß das gleiche Oxydationsmittel auch auf unsulfuriertes Hydroxylamin unter Stickoxydbildung einwirken würde, und man müßte die gleiche vorübergehende Blaufärbung auch sehen, wenn Carosche Säure zu einer Lösung von Hydroxylaminsulfat in konzentrierter Schwefelsäure gegeben wird. In diesem Falle bleibt aber jede Färbung aus; Nitrosisulfosäure ist also nur durch Oxydation von Hydroxylaminsulfosäure zu erhalten, und der Beweis, daß in ihr Stickstoff direkt gebunden an Schwefel ist, wird damit schlüssig.

Zugleich wird damit aber auch bewiesen, daß die Nitrosulfosäure O_2N-SO_3H ihren Namen mit Recht trägt und daß sie wirklich eine Verbindung der Nitrogruppe mit der Sulfogruppe ist, also Stickstoff an Schwefel gebunden enthält. Denn sie geht ja glatt durch Reduktion mit Quecksilber in Nitrosisulfosäure über. Eine früher vielfach geäußerte Vermutung, die namentlich von Lunge unterstützt wurde, es handle sich um Nitrosylschwefelsäure, also eine esterartige Verbindung von der Konstitution $O=N-O-SO_3H$, ist damit gegenstandslos geworden.

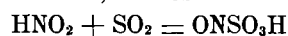
Kehren wir nun wieder zu den Produkten der Einwirkung von Bisulfit auf Nitrit zurück, so sehen wir, daß in dem ganzen Reaktionschema, das mit salpetriger Säure beginnt und mit Nitrilosulfosäure endet:



noch zwei Glieder der ersten Reaktionsphase fehlen, die Nitrososulfosäure und das Produkt ihrer Hydrolyse ONH , dem man den Namen Nitroxyl gegeben hat. Wir kommen nicht um den Gedanken herum, daß nitrososulfosaures Natrium als erstes Produkt der Einwirkung von Bisulfit auf Nitrit entstehen muß und ich habe auch eine Versuchsreihe angestellt³⁾, die den Beweis dafür erbringt; aber fassen können wir es nicht. Es geht so schnell mit Hilfe eines zweiten Moleküls Bisulfit in hydroxylamin-disulfosaures Salz über, daß wir immer nur das letztere erhalten. Ich habe früher geglaubt, basische Salze der Nitrososulfosäure oder der ihr ja gleichstehenden Dihydroxylaminmonosulfosäure $\begin{smallmatrix} HO \\ HO \end{smallmatrix} > NSO_3H$ bekommen zu haben und meinte den Beweis für diese Konstitution darin zu finden, daß diese Salze beim Ansäuern Schwefelsäure abspalteten und Stickoxydul entwickelten. Stickoxydul N_2O ist ja nichts anderes als das Anhydrid des hypothetischen Nitroxyls ONH . Aber Divers hat gezeigt, daß hier Doppelsalze vorliegen von hydroxylamin-disulfosaurem Salz mit Nitrit; und die Stickoxydulentwicklung daraus erklärt sich einfach so, daß beim Ansäuern salpetrige Säure und Hydroxylamin entstanden, die miteinander unter Stickoxydulentwicklung reagieren.

Für den Fall der Einwirkung von Bisulfit auf Nitrit ist also die erste Reaktionsstufe nicht nachweisbar. Daß sie aber doch besteht, sieht man sofort, wenn man in wässriger Lösung freie salpetrige Säure auf schweflige Säure einwirken läßt. Die freien Säuren wirken nämlich genau so aufeinander ein wie die Salze, nur voll-

zieht sich die Einwirkung erheblich schneller und das Endprodukt selbst, die Nitrilosulfosäure, ist nicht zu fassen, weil es in saurer Lösung schnell in Schwefelsäure und Amidosulfosäure zerfällt. Aber die letztere ist bei dieser Reaktion stets nachzuweisen, und wenn ich in wässriger Lösung 1 Mol salpetrige Säure mit 20 Mol schwefliger Säure, also einem sehr großen Überschuß mische, so geht sie quantitativ in Amidosulfosäure über. Auch hier muß natürlich, wie im Falle der Einwirkung von Bisulfit auf Nitrit, der Weg dahin über Nitrososulfosäure und Hydroxylamin-disulfosäure gehen. Aber hier läßt sich die erste Phase, die Nitrososulfosäure, festhalten. Denn wenn wir nicht mit so großen Überschußen von schwefliger Säure arbeiten, so zeigt sich hier, daß die Reaktion gar nicht gern weiter als bis zur Nitrososulfosäure geht, und wenn man auf 1 Mol salpetrige Säure etwa 1,2 oder 1,5 Mol schweflige Säure zur Reaktion bringt, so findet man, daß genau gleiche Moleküle aufeinander wirken, wie es der Gleichung:

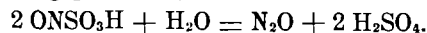


entspricht.

Eine Lösung von 2 ccm $\frac{5}{1}$ n- $NaNO_2$ zum Liter gelöst werde mit 2 ccm $\frac{10}{1}$ n- H_2SO_4 angesäuert. Das ist eine genügende Menge Säure, um sowohl die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen als auch noch die schweflige Säure aus einer entsprechenden Menge Bisulfit. Ferner werden 10 ccm Bisulfitlösung $\frac{5}{1}$ n zu 250 ccm verdünnt. Die salpetrige Säure ist also $\frac{1}{100}$ n und das Bisulfit $\frac{1}{6}$ n. Um gleiche Moleküllzahl aufeinander wirken zu lassen, müßte ich also 10 ccm der Bisulfitlösung mit 200 ccm der salpetrigen Säure zusammenbringen. Ich gebe in einen 300 ccm fassenden Kolben 250 ccm salpetrige Säure, füge schnell 10 ccm des Bisulfits zu, stopfe zu und schüttele kräftig um. Gebe ich jetzt 10 ccm einer Mischung von 10 ccm 10 %iger Jodkaliumlösung mit 90 ccm Stärkelösung hinzu, so färbt sich das Ganze augenblicklich blau, ein Zeichen, daß noch salpetrige Säure da ist.

Nun wiederhole ich den Versuch, nehme aber nur 150 ccm der salpetrigen Säure. Die Flüssigkeit bleibt auf Zusatz von Jodkaliumstärke hell, ja entfärbt sogar noch etwas von der vorherigen blauen Flüssigkeit. Hier ist also schweflige Säure im Überschuß. 150 ccm salpetrige Säure waren also zu wenig, 250 zuviel; man sieht schon, daß der wahre Wert, wo beide miteinander aufgehen, bei 200 liegt, d. h. 1 Mol SO_2 wirkt unter diesen Umständen gerade auf 1 Mol HNO_2 ein, wie es die Bildung von Nitrososulfosäure verlangt.

Wenn man aber in der Flüssigkeit nach der Nitrososulfosäure sucht, so findet man sie wieder nicht, sondern ihre Zersetzungsprodukte, Schwefelsäure und Stickoxydul:



Selbst wenn man noch so kurze Zeit nach der Reaktion prüft, findet man stets die berechneten Mengen von Schwefelsäure. Nur wenn der Flüssigkeit, in welcher sie entsteht, viel Säure zugesetzt wird — man muß hier natürlich Chlorwasserstoffsäure nehmen — läßt sich mit Chlorbarium eine gewisse Zeit, bis zu 1 Minute lang, keine Schwefelsäure nachweisen, dann aber fällt ebenfalls Bariumsulfat aus. Offenbar ist also Nitrososulfosäure eine in wässriger Lösung nur außerordentlich kurze Zeit haltbare Substanz, die, wenn ihr die Gelegenheit fehlt, sich weiter zu verändern, sofort in Stickoxydul und Schwefelsäure zerfällt. Nur bei Gegenwart von viel Säure ist sie ein wenig beständiger.

Aber gerade dieser Fall interessiert uns; denn er liegt in der Bleikammer vor, nur daß es hier nicht Salzsäure, sondern Schwefelsäure ist, die stets die zuerst aus schwefliger und salpetriger Säure entstehende Nitro-

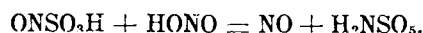
³⁾ Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 10. Leipzig 1924.

sosulfosäure begleitet. Sehen wir also zu, ob Zusatz von Schwefelsäure eine Änderung im chemischen Verhalten der Nitrososulfosäure bedingt. Ich gebe zunächst in einen Erlenmeyerkolben von etwa 300 ccm Inhalt 200 ccm der vorhin angewandten $\frac{1}{100}$ n-Lösung von salpetriger Säure, füge noch 10 ccm Jodstärkelösung als Indicator hinzu, worauf natürlich sofort Blaufärbung eintritt, und dann aus einer Bürette von derselben $\frac{1}{6}$ n-Bisulfitlösung, von der wir wissen, daß 10 ccm nötig sind, um gerade die 200 ccm salpetrige Säure in Nitrososulfosäure überzuführen, vorerst nur 6 ccm. Jetzt schwenke ich um. Man sieht, daß die Blaufärbung vergeht (weil die schweflige Säure schneller auf das Jod wirkt als auf die salpetrige Säure), aber nach wenigen Augenblicken tritt sie mit einem Schlage durch die ganze Flüssigkeit hindurch wieder auf, ein deutliches Zeichen, daß noch salpetrige Säure vorhanden ist. Ich füge jetzt die noch fehlenden 4 ccm Bisulfit hinzu; beim Umschwenken verschwindet die Blaufärbung erneut, und nun kommt sie nicht mehr wieder. Es ist jetzt wirklich keine salpetrige Säure mehr vorhanden.

Ein ganz anderes Bild zeigt sich uns, wenn ich in einen 500 ccm Kolben wieder 200 ccm salpetrige Säure mit Jodlösung gebe, aber noch 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure zusetze. Ich lasse auch hier 6 ccm Bisulfit zulaufen und schwenke um. Die Blaufärbung verschwindet ebenfalls, aber diesmal erscheint sie beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit nicht wieder. Offenbar ist gar keine salpetrige Säure mehr vorhanden. Aber in der Flüssigkeit entwickelt sich ein Gas, und dieses Gas ist Stickoxyd, denn es zeigen sich über der Flüssigkeit rote Dämpfe. An der Oberfläche der Flüssigkeit lösen sich diese roten Dämpfe zu salpetriger Säure auf und hier sehen wir auch allmählich wieder Bläuung eintreten und sich in gefärbten Streifen durch die Flüssigkeit verbreiten. Setze ich einen Stopfen auf und schüttele kräftig um, so wird die Gasentwicklung stärker, desgleichen auch die Oxydation dieses Gases durch Luft und die Wiederabsorption der salpetrigen Säure, und Sie sehen sofort wieder die ganze Flüssigkeit blau werden. Nun kann ich erneut einige Kubikzentimeter Bisulfit zusetzen, bis Entfärbung eintritt und wiederum durch Schütteln mit Luft salpetrige Säure und damit Blaufärbung hervorrufen. Und ebenso geht es zum dritten Male und so fort. Ich kann den Versuch stundenlang fortsetzen. Ich kann ihn auch zu einem Dauerversuch in der Weise gestalten, daß ich ständig langsam Bisulfit zulaufen lasse und dabei kräftig schüttele. Unter diesen Umständen kommt eine Entfärbung überhaupt nicht zustande. Sobald ich aber das Schütteln und damit die Durchlüftung des Ganzen einstelle, können wir sofort das Verschwinden der Blaufärbung feststellen, und wenn wir nun die farblose Flüssigkeit in einen 500 ccm Zylinder gießen, so sehen wir, wie sie von oben her, also unter dem Einfluß der Luft, sich wieder bläut.

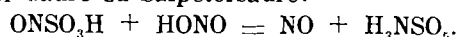
Weit mehr als die für die vorhandene salpetrige Säure berechneten 10 ccm Bisulfit habe ich schon zulaufen lassen und sie vollständig in Schwefelsäure übergeführt; denn das Vorhandensein der blaugefärbten Jodstärke ist stets ein Beweis dafür, daß keine Spur von schwefliger Säure mehr in der Flüssigkeit anwesend ist. Und ich könnte, wenn ich die Zeit dazu hätte, den Prozeß noch lange fortsetzen und so mit Hilfe von Wasser, Luft und einer verschwindend kleinen Menge von salpetriger Säure eine sehr große Menge von schwefliger Säure zu Schwefelsäure oxydieren. Wir haben hier wirklich den Bleikammerprozeß im Wasserglase nachgeahmt und gezeigt, daß man durch Nitrososulfosäure hindurch von der schwefligen Säure zu Schwefelsäure gelangt.

Wie aber gelangt man dahin? Welches ist der Unterschied zwischen dem Versuch in fast neutraler Lösung, wo 1 Mol salpetrige Säure und 1 Mol schweflige Säure glatt in Nitrososulfosäure übergehen, die dann augenblicklich zerfällt in Schwefelsäure und Stickoxydul, womit die Reaktion ihr Ende hat und jede weitere Oxydation von schwefliger Säure ausgeschlossen ist, und dem Versuch in stark saurer Lösung, der überhaupt kein Ende nimmt, sondern, wie eine typische katalytische Reaktion, mit einer winzigen Menge des Katalysators unbegrenzt große Mengen reaktionsträger Körper zur lebhaften Reaktion zwingt? Rufen wir uns die beobachteten Erscheinungen in das Gedächtnis zurück. Denken wir daran, daß in der stark sauren Salpetrigsäurelösung statt der berechneten 10 ccm Bisulfit schon ein wenig mehr als die Hälfte, nämlich 6 ccm ausreichend waren, um die Reaktion auf salpetrige Säure zum Verschwinden zu bringen. Offenbar hat hier 1 Mol Schwefeldioxyd mit 2 Mol salpetriger Säure reagiert, d. h. die in erster Linie entstandene Nitrososulfosäure ist hier, wo sie nicht sofort zerfallen konnte, sondern durch die vorhandene starke Säure zur Haltbarkeit gezwungen war, sofort mit einem zweiten Molekül salpetriger Säure in Reaktion getreten. Und da wir gesehen haben, daß hierbei Stickoxyd entweicht, so ist gar keine andere Erklärung denkbar, als daß hier die Nitrososulfosäure als reduzierende Substanz und die salpetrige Säure als Oxydationsmittel auftritt, und daß wiederum die uns genügend bekannte Nitrososulfosäure entsteht nach der Gleichung



Auch diese Nitrososulfosäure zerfällt aber natürlich, da sie sich in recht verdünnter Schwefelsäure gelöst befindet, bald weiter in Stickoxyd und Schwefelsäure. Anders nachweisen, als durch das Produkt ihres Zerfalles, das Stickoxyd, läßt sie sich freilich in diesen verdünnten Lösungen nicht. Aber ich kann mit dem Versuch allmählich zu immer stärkeren Schwefelsäuren übergehen, ohne daß sich an dem ganzen Erscheinungskomplex qualitativ etwas ändert. Quantitativ wird die Stickoxydentwicklung immer deutlicher und sind wir schließlich bei einer 70 %igen Schwefelsäure angekommen, so verrät sich, wie wir ja vorhin schon beim Einleiten von Schwefeldioxyd gesehen haben, die Entstehung der Nitrososulfosäure auch durch die tiefblaue Färbung ihres Kupfersalzes.

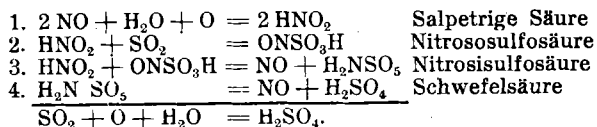
Es ist interessant zu sehen und wird auch die dargelegte Oxydation der Nitrososulfosäure, einer Verbindung des dreiwertigen Stickstoffs, zur Nitrososulfosäure, die vierwertigen Stickstoff aufweist, besser verständlich erscheinen lassen, daß sich in diesem Bestreben, vom 3—5 wertigen zum 2—4 wertigen Stickstoff überzugehen, eine Eigenschaft wiederholt, die auch der salpetrigen Säure selbst eigen ist. Auch diese Säure ist einigermaßen beständig nur in außerordentlich verdünnter wässriger Lösung; sucht man stärkere Lösungen herzustellen durch Ansäuern von einigermaßen konzentrierten Nitritlösungen, so zerfällt der Körper HO NO im Sinne der punktierten Linie in Stickoxyd und Hydroxyl; und 2 Moleküle des letzteren oxydieren dann ein anderes Molekül salpetriger Säure zu Salpetersäure:



In der Bleikammer findet ein ähnlicher Zerfall der salpetrigen Säure statt, nur mit dem Unterschied, daß hier das Hydroxyl sich an ein Mol Nitrososulfosäure anlagert, um es in Nitrososulfosäure überzuführen.

Mit dieser Zurückführung der Vorgänge in der Bleikammer auf allgemein bekannte und immer wieder beob-

achtete Eigenschaften der Stickstoffverbindungen haben wir jetzt auch den letzten Wunsch erfüllt, den uns die neue Theorie des Bleikammerprozesses noch übrig ließ. Sie kann also ausgedrückt werden in vier Gleichungen, deren Summe den Katalysator, das Stickoxyd, ausfallen läßt und einfach eine Oxydation des Schwefeldioxyds mit Sauerstoff und Wasser zu Schwefelsäure anzeigt.



Wir haben jetzt nur noch zu untersuchen, ob die Erscheinungen, welche uns der Kammerprozeß wirklich darbietet, namentlich auch in den Fällen von Störungen des Kammerganges, mit diesen Gleichungen ihre Erklärung finden. Eine solche Erscheinung ist das Auftreten der Kammerkristalle, der Nitrosulfosäure HNSO_3 im Falle von Wassermangel in der Kammer. Um sie zu erklären, erinnern wir uns, daß wir gesehen haben, wie die blaue Nitrosisulfosäure immer beständiger wird, in je stärkerer Schwefelsäure man sie löst. Nun beruht aber der Fortgang des Kammerprozesses auf ihrer baldigen Zersetzung. Bleibt diese aus, weil Wassermangel die Schwefelsäure stärker ausfallen läßt als normal, so tritt auch bald Stickstoffmangel ein, da sich kein Stickoxyd mehr aus Nitrosisulfosäure abspaltet. Und die geringen Mengen Stickoxyd, welche sich noch vorfinden, gehen unter dem Einfluß der großen Sauerstoffmengen, die nicht verbraucht werden, nicht nur in das erste Oxydationsprodukt des Stickoxyds über, das sich nachher in den Schwefelsäuretröpfchen zu salpetriger Säure löst, sondern teilweise in das zweite, welches dabei halb salpetrige Säure und halb Salpetersäure gibt. Sobald aber diese Salpetersäure mit Nitrosisulfosäure in stark schwefelsaurer Lösung zusammentrifft, erfolgt sofort Oxydation der letzteren zu Nitrosulfosäure, wie wir vorhin ja gesehen haben. So erklärt sich auf die einfachste Weise die Entstehung der Bleikammerkristalle in der Kammer, und ebenso auch in dem Versuch, mit dem wir diese Vorlesung angefangen haben; sie sind stets nur ein sekundäres Produkt, entstanden durch Oxydation von Nitrosulfosäure durch Salpetersäure.

Eine andere nicht seltene Störungserscheinung ist das Auftreten rotgefärbter und von Stickoxyd schäumender Säure, der purple acid der Engländer, im Ablauf des Gay-Lussac-Turmes. Man bekommt sie, wenn der chemische Prozeß am Ende der Kammer noch nicht an seinem Ende angelangt ist, so daß Schwefeldioxyd in den Gay-Lussac gelangt. Wir können jetzt sofort sagen, was diese rote Säure ist: selbstverständlich Nitrosisulfosäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Wir können sogar sofort ein Mittel angeben, um ihr Auftreten, das selbstredend leicht empfindliche Salpeterverluste im Gefolge hat, da die purple acid ständig Stickoxyd aushaucht, zu vermeiden, selbst wenn sich das Eintreten von Schwefeldioxyd in den Gay-Lussac-Turm nicht umgehen läßt. Wir brauchen nur die Salpetersäure, die ohnehin, um den ständigen Salpeterverlust des Systems zu decken, dauernd dem Gloverturm zugeführt werden muß, schon auf den Gay-Lussac zu geben. Sie oxydiert dann die hier etwa entstehende Nitrosisulfosäure zu Nitrosulfosäure, und das Abfließen von roter schäumender Säure hört auf.

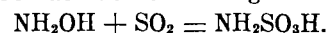
Und schließlich wirft die neue Theorie auch ein erwünschtes Licht auf die Frage der Stickstoffverluste im Bleikammerprozeß. Wir wissen ja, daß in der Kammer der Idealfall eines katalytischen Prozesses, die Vermitt-

lung der Reaktion unbegrenzter Mengen von Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff durch eine kleine und unvergänglich im Prozeß bleibende Menge von Stickoxyd nicht erreicht wird. Es treten Verluste an Nitrosen ein, die durch stete Neuzufuhr davon wieder ausgeglichen werden müssen. Wenn nun auch ein gewisser Teil dieser Verluste damit zu erklären ist, daß alle produzierte Schwefelsäure immer noch eine Kleinigkeit Nitrose enthält, die damit aus dem Reaktionskomplex verschwindet, so reicht doch diese Menge nicht entfernt hin, um die beobachteten Salpeterverluste zu decken. Man hat daher schon seit langer Zeit die Vermutung gehegt, daß Stickstoffverbindungen, die sich dem Nachweis entziehen, in geringer Menge im Kammerprozeß entstünden, und man hat dabei namentlich an das Stickoxydul gedacht, das früher in Gasgemischen, die nur wenig davon enthielten, in der Tat unauffindbar war. Erst die Anwendung extremer Kältegrade mit Hilfe von flüssiger Luft hat die Möglichkeit mit sich gebracht, Stickoxydul aus solchen Gasgemischen zu isolieren; und in der Tat ist es im Jahre 1904 Inglis gelungen und Hempel hat es 1906 bestätigt, auf diesem Wege Stickoxydul in den Abgasen der Bleikammern nachzuweisen.

Fragen wir uns aber, wie entsteht Stickoxydul im Kammerprozeß, so gibt uns die neue Theorie, und nur diese, sofort die erwünschte Antwort. Wenn einmal ausnahmsweise 1 Mol Nitrososulfosäure nicht die Menge Schwefelsäure vorfindet, die es nötig hat um haltbar zu sein und mit salpetriger Säure weiter zu reagieren, sondern wenn es nur mit Wasser oder sehr schwacher Säure zusammentrifft, so zerfällt es eben, wie schon vorhin gezeigt, direkt in Schwefelsäure und Stickoxydul, und damit ist sein Stickstoff für den Kammerprozeß verloren. Denn Stickoxydul ist ein chemisch vollkommen indifferenten Körper, der bei mäßigen Temperaturen auf keine Weise zu verändern ist.

Wir können hier aber aus der Theorie gleich einen Schluß für die Praxis ziehen. Wenn wir dafür sorgen, daß an keiner Stelle der Kammer Wasser vorhanden sein kann, wenn wir also keinen Dampf mehr einblasen und auch kein Wasser mehr einspritzen, sondern verdünnte Schwefelsäure, wie das bereits mehrfach angeregt wurde⁴⁾, so wird diese Verlustquelle vermutlich verschwinden oder wenigstens erheblich schwächer werden.

Die Salpeterverluste durch Stickoxydulbildung finden also ihre einfache Erklärung in einer teilweisen Zersetzung von Nitrososulfosäure nach falscher Richtung. Wir sehen aber sogleich, daß noch eine dritte, ebenfalls Stickstoffverluste bedingende Reaktion der Nitrososulfosäure denkbar ist. Sie kann ausnahmsweise mit einem zweiten Mol Schwefeldioxyd zu Hydroxylamindisulfosäure und diese mit einem dritten zu Nitrilosulfosäure in der Bleikammer zusammentreten. Alle diese Sulfosäuren sind natürlich auf die Dauer in der Kammer nicht haltbar, sondern spalten ihre Sulfogruppen ab und geben schließlich Hydroxylamin und Ammoniak. Hydroxylamin ist selbst wieder sehr unbeständig und liefert mit salpetriger Säure sofort Stickoxydul, mit schwefliger Säure gibt es Amidosulfosäure nach der Gleichung:



Man wird es daher in der Kammer nie nachweisen können.

Auch Ammoniak setzt sich mit salpetriger Säure sofort zu Stickstoff und Wasser um, und wenn es sich in der Kammer in geringen Mengen bildet, so wird es doch in

⁴⁾ Z. ang. Ch. 22, 1182 [1909].

den meisten Fällen in diesem Sinne zerstört. Aber in manchen Schwefelsäurefabriken, die mit einer größeren Anzahl von hintereinander geschalteten Kammern arbeiten, kommt es doch vor, daß die aus der ersten oder sogar aus der zweiten dieser Kammern ablaufende Schwefelsäure nicht nitros ist, sondern freie schweflige Säure enthält. Hier war es nicht unmöglich, daß das Ammoniak erhalten blieb, und ich habe daher schon im Jahre 1887, als ich diese neue Theorie des Kammerprozesses zuerst aufstellte, in solchen Säuren nach Ammoniak gesucht. Und ich habe es auch sogleich darin gefunden. Inzwischen ist es auch von anderer Seite unter denselben Umständen nachgewiesen worden.

Ich denke, hier haben wir den besten Prüfstein für die neue Auffassung der Chemie des Kammerganges. Was auch alles für sie sprechen mag, der Aufbau aus den sonst nachgewiesenen Eigenschaften des Schwefeldioxyds und der salpetrigen Säure heraus, die Möglichkeit, Erscheinungen des Kammerganges glatt zu erklären, die für andere Theorien kaum erklärlich sind, so tritt das doch alles zurück gegen den Umstand, daß es möglich war, auf Grund dieser Theorie eine Eigentümlichkeit des Kammerprozesses, nämlich das Entstehen von Ammoniak in der Bleikammer, an die noch kein Mensch gedacht hatte, und auch auf Grund der früheren Theorien nicht denken konnte, vorher zu sagen. Daß die Vorhersage dann wirklich ihre Bestätigung fand, hat mir den Mut gegeben, trotz vieler Anfechtungen unentwegt am Ausbau und der Fortentwicklung der neuen Theorie weiterzuarbeiten. Noch ist sie nicht Allgemeingut; aber wenn der heutige Tag ihr auch bei uns eine größere Verbreitung sichert, so hat er seine Schuldigkeit getan. Die praktischen Erfolge, welche durch jede wissenschaftliche Vertiefung eines technischen Prozesses unfehlbar hervorgerufen werden, kommen dann von selber nach. [A. 110.]

Neue Wege der Gaswaschung IV.

Studien über Beladungskurven an kombinierten Absorptionsmitteln.

Von G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER und O. ZACK.

Aus dem zweiten chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 21./6. 1925.)

Der eine von uns (W.) hat in einer Anzahl von Untersuchungen¹⁾ die Bedingungen festzulegen versucht, unter denen die Waschung von Gasen vor sich geht und hat, von den gewonnenen Gesichtspunkten ausgehend, die Richtlinien für neue Verfahren der Gaswaschung, die Verfahren der chemischen Waschung entwickelt.

In Fortsetzung der Untersuchungen haben wir die Beladungsverhältnisse an Kombinationen solcher Absorptionsmittel studiert, von denen eines mit dem zu absorbierenden Stoff eine Molekülverbindung bildet, das andere hingegen keine, so daß es als Verdünnungsmittel wirkt. Derartige Mischungen werden in Fällen herangezogen werden müssen, wo aus irgendeinem Grunde, z. B. wegen einer in den zu waschenden Gasen mitgeführten Verunreinigung, das Absorptionsmittel, welches die Bindung hervorruft, also der Akzeptor, eine unerwünschte Veränderung erleiden kann. Fälle solcher Art sind nicht selten und man ist dann nicht mehr in der Lage, den Akzeptor allein zu verwenden, sondern man muß ihn durch einen Abwehrstoff schützen. Man fügt also dem Akzeptor einen zweiten Körper zu, der die schädliche Verunreinigung aufnimmt oder auf andere Weise ihre Wirksamkeit beseitigt. Dieser zweite Körper darf natürlich mit dem Stoff, dessen Gewinnung und Reindarstellung beabsichtigt ist, keine Mole-

külverbindung eingehen, er darf also nicht selbst Akzeptor für das Absorptiv sein. Es erhebt sich daher in jedem solchen Fall die Frage, inwieweit der zweite, schützende Körper, der Protektor, die Eigenschaften des Akzeptors verändert, bzw. dessen Aufnahmefähigkeit für das Absorptiv schädigt.

Ein Beispiel möge das Gesagte näher erläutern. In den Gasen, welche Essigsäuremethylester enthalten, und aus denen dieser Stoff durch chemische Waschung entfernt werden soll, kommen noch andere Produkte vor, welche auf den Akzeptor, in diesem Fall etwa ein Phenol, eine sehr ungünstige Wirkung ausüben, indem sie dessen Verharzung hervorrufen bzw. den sonst sehr langsam verlaufenden und daher praktisch unschädlichen Vorgang katalytisch beschleunigen. Man ist daher gezwungen, wenn man die chemische Waschung beibehalten will, die schädlichen Stoffe oder ihre schädliche Wirkung auf den Akzeptor zu beseitigen, ihn zu schützen. Als Protektor kann man nun sehr verschiedene Körper verwenden. Die einzige Bedingung ist, daß diese Körper gegenüber dem Essigsäuremethylester keine Akzeptoren sein dürfen, daß sie aber andererseits die schädliche Wirkung der Verunreinigungen hinreichend gründlich aufheben. Selbstverständlich üben alle diese Stoffe auch eine gewisse Wirkung auf den Akzeptor aus; eine solche Wirkung soll aber möglichst vermieden werden. Man wird daher aus der Zahl der zur Verfügung stehenden Körper denjenigen wählen, der bezüglich des Akzeptors die geringste störende Wirkung hat.

Bei Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse entscheidet neben einer Anzahl anderer Faktoren, die bereits in früheren Veröffentlichungen eine eingehende Würdigung erfahren haben, die Beladungskurve.

Wir wollen im Nachfolgenden einige Beispiele für die Wirkung von Schutzstoffen auf gegebene Systeme studieren. Zur Ermittlung der Beladungskurven wurden an den betreffenden Systemen die Dampfdruckkurven aufgenommen und mit der theoretischen Kurve verglichen. Die Arbeitstemperatur betrug 20°, die Arbeitsmethode ist in anderen Veröffentlichungen schon ausführlich beschrieben worden. In den Tabellen, welche die Messungsergebnisse enthalten, ist das untersuchte System derart bezeichnet, daß an erster Stelle der Akzeptor, an zweiter der Protektor und an dritter das Absorptiv steht. Es bedeutet c die molare Konzentration, also Mole des Absorptivs per 1 Mol des Absorbens (Akzeptor + Protektor). Das Verhältnis zwischen Akzeptor und Protektor, ebenfalls in Molen ausgedrückt, erhellt aus den Ziffern am Kopf der Tabelle, p'_R ist der nach Raoult-van't Hoff berechnete Dampfdruck über der Mischung, p der experimentell ermittelte Dampfdruck. Δ stellt die Differenz dieser beiden Werte dar.

Tabelle 1.

2 Phenol + 1 Tetrahydronaphthalin : Essigsäuremethylester.

c	p'_R	p	Δ
0,5	56,6	28,1	— 28,5
1,0	84,9	62,3	— 22,6
2,0	113,2	98,7	— 14,5
3,0	127,4	117,2	— 10,2
4,0	135,8	128,7	— 7,1

Tabelle 2.

1 Phenol + 1 Tetrahydronaphthalin : Essigsäuremethylester.

c	p'_R	p	Δ
0,5	56,6	32,6	— 24,0
1,0	84,9	68,3	— 16,6
2,0	113,2	103,0	— 10,2
3,0	127,4	121,1	— 6,3
4,0	135,8	134,1	— 1,7

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 359 [1925]; Sitzungsber. d. W. Akad. [2], 133, 187, 281, 413, 425, 437, 449 [1924].