

das wie das Reagensrohr in den Heizdampf eingehängt wird.

Eine sehr zweckmäßige Vorrichtung zum Verhindern des Umkippens kleiner Bechergläser, besonders wenn diese in Eis gekühlt werden müssen, ist das von Laborant A. Horst konstruierte aus Messing verfertigte

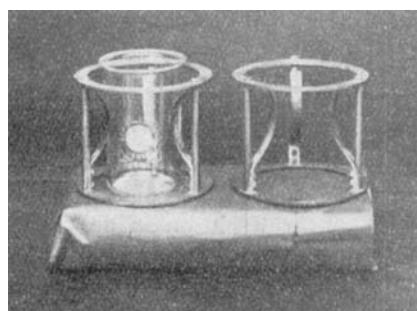


Abb. 5.

Gestell (Abb. 5), bei welchem das Becherglas durch drei gebogene federnde Streifen aus Silberstahl festgehalten wird.

Die obigen Ausführungen dürften vollauf genügen um zu zeigen, wie ich die Rationalisierung der Laboratoriumsarbeit auffasse und welche großen Vorteile sich daraus ergeben. Aber auf einen sehr wichtigen Punkt möchte ich noch hinweisen, das ist das psychologische Moment, das bei Forschungsarbeiten eine viel größere Rolle spielt, als manche wohl denken.

Es ist nicht zu bestreiten, daß die Freude am Arbeiten und die Lust, Versuche anzustellen, außerordentlich erhöht wird, wenn man dabei möglichst wenig Unbequemlichkeiten und Hemmungen hat. Der Arbeitsplatz soll zu seiner Benutzung förmlich einladen und

man soll sich daran mit dem gleichen Vergnügen setzen wie an einen hübsch hergerichteten und garnierten Frühstückstisch. Man macht dann manchen Versuch, oft aus bloßer Neugierde, den man unterlassen würde, wenn er mit irgendwelchen, wenn auch geringen Unbequemlichkeiten verbunden wäre. So wird der Versuch aber doch angestellt, weil man sozusagen nur „auf den Knopf zu drücken braucht“, und er kann mitunter von ungeahnter Tragweite sein. Ein solcher einfacher Reagensglasversuch war es z. B. der mich zur Erschließung der wichtigen Farbstoffgruppe der Arylaminoanthracinone (DRP. 86 150) geführt hat.

Und endlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß das Arbeiten in meinem Sinne an einem gut und nett eingerichteten Laboratoriumsplatz das beste Mittel ist — viel besser als alle Tabletten und Elixire — um seelische Verstimmungen und Depressionen, die in heutiger Zeit ja besonders häufig sind, zu überwinden. Auch da spreche ich aus eigener Erfahrung.

Sich so einzurichten, wie ich es skizziert habe, macht wirklich keine große Arbeit. Man muß anfangs einige wenige Tage darauf verwenden, im Laufe der Zeit stellen sich weitere kleine Verbesserungen von selbst ein. Den Nutzen davon hat man aber sein Leben lang.

Nun kann man noch fragen, was haben die obigen Ausführungen mit dem 70. Geburtstag von Geheimrat Duisberg zu tun? Die Antwort ist einfach. Carl Duisberg hat, bei seinem hervorragenden Talent und seiner ausgesprochenen Lust zum Organisieren doch nie die Individualität unterdrückt und sie in der Organisation ersticken lassen. Er förderte vielmehr alle diejenigen Bestrebungen, welche die Laboratoriumsarbeit durch Rationalisierung begünstigten, auch wenn dabei nicht alles den üblichen durch die Organisation geschaffenen Normen entsprach.

[A. 138.]

Zur Theorie der Schwefelsäure-Kammerreaktion.

Von Prof. Dr. W. J. MÜLLER,

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien.

(Eingeg. 17. Juni 1931.)

Ein Blick auf die neuerdings erschienene ausgezeichnete Zusammenstellung der Theorien über die Schwefelsäurebildung in Bleikammersystemen von Waeser¹⁾ zeigt, daß trotz vielfältiger Bemühungen eine Theorie der Bleikammerreaktion, wie wir sie kurz nennen wollen und worunter wir den Gesamtkomplex aller Reaktionen verstehen, bei welchen die Oxydation der schwefeligen Säure unter Zwischenwirkung von Wasser und Stickoxyden erfolgt, noch nicht geschaffen wurde. Es erscheint daher nicht unnütz, einige Überlegungen zu diesem Thema zur Diskussion zu stellen.

Der Ausgangspunkt zu diesen Überlegungen ist die allgemein bekannte Tatsache, daß in der Entwicklung der Kammerverfahren jede Maßnahme, welche eine innigere Berührung der Gase mit der Flüssigkeit bewirkt, eine Intensivierung der Reaktion im System zur Folge hatte. Das zeigt sich besonders schlagend in einer Tabelle von Waeser-Lunge²⁾, in welcher die Steigerung der Leistung eines Systems pro Kubikmeter Raum im Kilogramm 60° Säure ausgedrückt ist.

In alten Kammern	3,2—4,0
„ Intensivsystemen mit Zwischentürmen	7,5
„ Falding-Kammern	um 8,8
„ Moritz-Kammern	10—11

¹⁾ Waeser-Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. II, S. 1168 ff.

²⁾ L. c. Bd. II, S. 1153.

In Pratt-Kammern	10,5
„ Martin-Kammern	19,2
„ Mills-Packard-Kammern	21,2
„ Gaillard-Kammern	21,5—25,7
„ Dior-Kammern	34,3
„ Larison- (pached cell-) Kammern	64,4
„ Opt-Türmen	30
„ Petersen-Türmen (Kunigundenhütte)	über 400 ^{a)}
„ Schmiedel-Klencke-Walzenkästen	200—300

^{a)} Diese Zahl beruht wohl auf einem Irrtum.

Diese Tatsache weist ohne weiteres darauf hin, daß die Reaktion in derartigen Systemen entweder beim Übergang aus der gasförmigen in die flüssige Phase oder in der flüssigen Phase selbst stattfindet.

Für die Bildung der Schwefelsäure in Turmsystemen hat G. A. Perley³⁾ schon ähnliche Annahmen gemacht, er glaubt aber, daß in den Kammersystemen⁴⁾ die Reaktion hauptsächlich auf den langsam verlaufenden Reaktionen in der Gasphase beruhe.

Zu einem ähnlichen Resultat führt die Diskussion der Kammerreaktion auf Grund der phasentheoretischen Einteilung technologisch wichtiger Reaktionen, welche in

³⁾ G. A. Perley, Ind. Engin. Chem. 1929, S. 202.

⁴⁾ Waeser-Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. II, S. 1005.

meiner Wiener Antrittsvorlesung⁵⁾ gegeben ist. Es ist dort als zweckmäßig ausgeführt, die chemischen Reaktionen nach den reagierenden Phasen einzuteilen und bei der theoretischen Besprechung der Reaktion die Phase sowohl des Ausgangs wie des Endsystems in Betracht zu ziehen^{6).}

Nach dieser Einteilung handelt es sich bei der Kammerreaktion um eine Reaktion zwischen gasförmigen und flüssigen Stoffen, bei welchen als Reaktionsprodukt wiederum gasförmige und flüssige Stoffe auftreten. Bei einer solchen komplexen Reaktion sind theoretisch folgende wichtigste Möglichkeiten vorhanden:

1. Die Stoffe reagieren in der Gasphase, das Reaktionsprodukt löst sich in flüssiger Phase auf.

2. Die Reaktion findet in der Grenzfläche flüssig-gasförmig statt.

3. Die gasförmigen Ausgangsstoffe lösen sich in der flüssigen Phase auf und reagieren in der Lösung weiter.

Selbstverständlich ist es kaum zu erwarten, daß bei einer so komplexen Reaktion wie der Bleikammerreaktion, diese drei Reaktionsmöglichkeiten rein auftreten. Allgemein läßt sich aber sagen, daß, welcher dieser Reaktionswege auch eintritt, für die Geschwindigkeit des gesamten Vorganges in erster Linie die Reaktion an der Grenzfläche flüssig-gasförmig, ganz unabhängig von dem Charakter der Reaktion, maßgebend ist. Da dieser Vorgang auf alle Fälle primär ein Diffusionsvorgang ist, muß die Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Reaktion in erster Linie von der reagierenden Oberfläche der flüssigen Phase abhängen, eine Folgerung, welche mit den oben angeführten Resultaten aus der Praxis auf das beste übereinstimmt.

Um ein Bild über die wirklichen Verhältnisse zu bekommen, muß man also in einem solchen Fall untersuchen, welche Reaktionen zunächst mit Sicherheit in der Gasphase erfolgen. Im vorliegenden Fall läßt sich mit Sicherheit sagen, daß die Oxydation des Stickoxyds entsprechend der Gleichung



eine reine Gasreaktion ist. Dagegen sprechen alle in der Literatur angeführten Tatsachen dafür, daß eine Gasreaktion zwischen SO_2 , NO_2 und Wasserdampf nicht oder nur in sehr geringem Maße eintritt^{6a)}. Die eigentliche Oxydation muß demnach entweder durch Reaktion in der Grenzfläche oder aber nach Auflösung der Reaktionskomponenten SO_2 und NO . NO_2 in der flüssigen Phase stattfinden. Die Gleichungen, welche z. B. der Lunge'schen Theorie entsprechen, würden eine derartige Grenzflächenreaktion bedingen. Es ist aber in der Literatur schon mehrfach darauf hingewiesen worden⁷⁾, daß diese Reaktionen, welche sich kinetisch nur als Reaktion höherer Ordnung schreiben lassen, das Zusammentreffen mehrerer Molekülarten verlangen und infolgedessen statistisch sehr unwahrscheinlich sind. Andererseits verlaufen die einfachen Auflösungsreaktionen von SO_2 , NO_2 oder NO_2 . NO in der flüssigen Phase jeden-

⁵⁾ „Unterrichtsprobleme in Chemie und chemischer Technologie im Hinblick auf die Anforderungen der Industrie.“ Springer, Wien 1927.

⁶⁾ Diese Einteilung hat sich als Grundlage für die Besprechung der chemischen Reaktionen im Rahmen der allgemeinen chemischen Technologie (Chemical Engineering) sehr gut bewährt; über die Einzelheiten werde ich demnächst an anderer Stelle berichten.

^{6a)} Vgl. auch Nordengreen, l. c. S. 1219.

⁷⁾ Vgl. Nordengreen, l. c. S. 1219.

falls verhältnismäßig schnell. Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, daß an der Grenzfläche flüssig-gasförmig in erster Linie die schnell verlaufenden einfachen Auflösungsreaktionen eintreten und darnach die Oxydationsreaktion in der flüssigen Phase stattfindet.

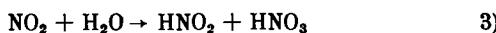
Nimmt man auf Grund aller dieser Tatsachen an, daß die Oxydation der schwefligen Säure ausschließlich oder wenigstens zum allergrößten Teil in der flüssigen Phase erfolgt, dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Schwefelsäurebildung erfolgt, in erster Linie abhängen von der Schnelligkeit, mit welcher schweflige Säure und höhere Stickoxyde in der Flüssigkeit gelöst werden, und in zweiter Linie von der Schnelligkeit der Oxydationsreaktion in der flüssigen Phase. Wäre die Geschwindigkeit dieser Reaktion in der flüssigen Phase sehr groß gegenüber der Lösungsgeschwindigkeit von SO_2 und Stickoxyden, so müßte die Reaktionsordnung der heterogenen Reaktion, wie sie z. B. Forrer⁸⁾ ermittelt hat, gleich 1 sein. Aus der Tatsache, daß dies nicht der Fall ist, geht hervor, daß auch die Reaktionen in der flüssigen Phase im Verhältnis zur Auflösungsreaktion nicht unendlich schnell verlaufen. Als reine Gasreaktion im Bleikammerprozeß bleibt danach nur die Reaktion⁹⁾



übrig. Das so gebildete NO_2 kann nach den bekannten Arbeiten von Raschig, Lunge, Bodenstein u. a. in zwei Weisen reagieren. In konzentrierter Säure (60°) tritt wohl unumstritten die Reaktion nach der folgenden Gleichung 2 ein.



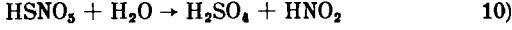
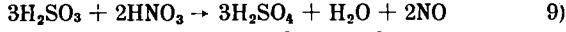
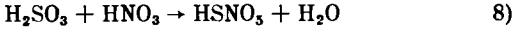
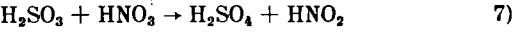
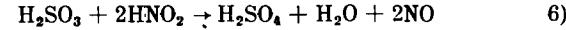
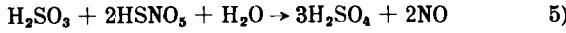
Mit Wasser oder verdünnteren Säuren reagiert NO_2 wohl nach Gleichung



Als Oxydationsmittel in der flüssigen Phase kommen also die drei Stoffe HSNO_3 , HNO_3 und HNO_2 in Betracht. Die schweflige Säure löst sich offenbar in der Weise auf, daß sich ein Gleichgewicht nach Gleichung



einstellt. Hierauf hat auch schon G. A. Perley¹⁰⁾ hingewiesen. Bei der hohen Konzentration der Schwefelsäure fast in allen Fällen kann man wohl annehmen, daß die schweflige Säure zum größten Teil undissoziiert gelöst ist. Neben der H_2SO_3 ist aber, wie dies für die ähnlich sich verhaltende Kohlensäure nachgewiesen ist, wohl auch sicher SO_2 als solches (eventuell unhydratisiert) im Wasser gelöst. Konsequenterweise wollen wir die möglichen Oxydationsgleichungen unter Benutzung der hydratisierten Form aufschreiben, wobei es natürlich nicht ausgeschlossen ist, daß auch gelöstes SO_2 reagiert. Die Bruttogleichungen, welche für die Oxydationsreaktion im Kammersystem übrigbleiben, sind die folgenden:



Alle diese Reaktionen sind, wenn man an Stelle der Säuren Anhydride setzt, identisch mit den von Lunge bis Voisin in der Literatur vorgeschlagenen. Der Vorteil der hier vorgeschlagenen Schreibweise ist der, daß alle diese Reaktionen dem Studium im homogenen System zugeführt werden können.

⁸⁾ L. c. S. 1206 ff.

⁹⁾ G. A. Perley, l. c. S. 1233.

Nach den vorliegenden Beobachtungen und den Grundsätzen für die Wahrscheinlichkeit des Eintretens läßt sich über die relative Geschwindigkeit derartiger Reaktionen folgende Aussagen machen:

(Gleichung 5.) Die Reaktion setzt erstens die Existenz von HSNO_3 in der Lösung voraus. Diese Verbindung ist stabil vorhanden, wenn die Schwefelsäure 60° Bé, d. h. ungefähr 78%, hat. Wird die Säure verdünnt, so tritt auf alle Fälle, wie besonders durch Ausblaseversuche von Lunge bewiesen wurde, Hydrolyse der Säure ein, auf welche später einzugehen ist. Die Reaktion 5 kommt also für die Schwefelsäurebildung hauptsächlich in Betracht, wo die Konzentration der Säure auf ungefähr 60° Bé gehalten wird, d. h. in den mit ungefähr 60° Bé Säure gehenden Türmen vom Turmsystem oder Türmen und Walzenkasten beim gemischten Turm und Walzenkastensystem.

Nach den Beobachtungen, welche Woisin¹⁰⁾ veröffentlicht hat, tritt bei solchen Systemen leicht die Erscheinung der „moussierenden“ Säure auf, wobei ein Kasten um so leichter zum Gasen neigt, je niedriger Temperatur und Stickstofftrioxidgehalt der Säure, je stärker die Grädigkeit und je größer der Schwefeldioxydgehalt im Gas ist. So lief z. B. unter sonst gleichen Bedingungen die Säure bei 35° und 1% HNO_3 noch gasend und nach Schwefeldioxyd riechend aus, während bei 55° und 0,5% HNO_3 keine Gasentwicklung beobachtet wurde. (Der Stickstoffgehalt ist ohne Rücksicht auf die wirklich vorliegende Form als HNO_3 angegeben.)

Aus diesen Feststellungen geht klar hervor, daß Erhöhung der Grädigkeit der Säure, welche nach dem oben Gesagten aus HSNO_3 stabilisierend wirkt, die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion vermindert. Die Tatsache, daß ein langsames Gasen der nitrosehaltigen mit Schwefeldioxyd übersättigten Säure eintritt, beweist also, daß die Reaktion 5 eine verhältnismäßig langsame ist und deshalb für die Theorie des Kammerprozesses nur im untergeordneten Maße in Betracht kommt.

Sieht man von dieser Reaktion ab, so bleiben nur die Reaktionen mit salpetriger Säure und Salpetersäure bzw. den intermediären Produkten ihrer Umsetzung N_2O_3 und N_2O_4 übrig, wie sie in den Gleichungen 6—9 bruttogrammatisch aufgeschrieben sind. Sieht man von der Schreibweise ab, so ist die Reaktion 6 diejenige, welche seit den Arbeiten von Lunge der Hauptsache nach für die Erklärung der Kammerreaktion bevorzugt wurde. Die Reaktionen 7 und 8 sowie 9, bei welchen Salpetersäure als das oxydierende Agens auftritt, sind schon von Peligot im Jahre 1844 in Betracht gezogen worden. Man ist von ihrer Beachtung lange Zeit abgegangen auf Grund von Versuchen von R. Weber vom Jahre 1866 und 1867, welche aber meiner Meinung nach nicht die Beweiskraft haben, die ihnen lange Zeit zugeschrieben wurden. Das entscheidende Experiment von Weber bestand in dem Nachweis, daß SO_2 -Gase mit einer verdünnten (3%) wässrigen Lösung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur keine und bei 40° nur eine sehr geringe Schwefelsäurebildung zeigte. Daraus zog er den Schluß, daß die Salpetersäure selbst beim Kammerprozeß nicht in Betracht kommt. Nun ist die eine Voraussetzung für diesen Schluß, daß nämlich bei den in der Kammer vorhandenen Mengen von Stickoxyden eine Säure, welche mehr als etwa 2% Salpetersäure enthalten kann, nicht möglich ist, richtig. Dagegen vernachlässigt Weber vollständig die Tatsache, daß die Salpetersäure wenn überhaupt in der Kammer nicht in

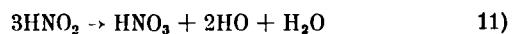
¹⁰⁾ Woisin, Die Vorgänge usw. Noske Borna 1928, S. 30 ff.

reinem Wasser, sondern im Durchschnitt in einer Schwefelsäure von einer mittleren Konzentration von 50° Bé und darüber, also etwa 64% H_2SO_4 , gelöst ist. Weber selbst hat gezeigt, daß bei Auflösung von Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure schon bei einer Dichte von 1,25 und 1,35, also 33,4—45%, beim Erwärmen Schwefeldioxyd rasch unter Bildung von Stickoxyd zersetzt, und daß bei starken Säuren von 1,38, also 48,5%, die Reaktion schon in der Kälte erfolgt, wobei nachweisbar salpetrige Säure gebildet wird, welche dann, nach Weber, selbst weiteroxydierend wirkt.

Diese Versuche von Weber entsprechen den Gleichungen 6 und 7, die in der obigen Zusammenstellung als mögliche Reaktionswege angegeben sind. Ist die Säure an Schwefelsäure noch konzentrierter, so daß Nitrosylschwefelsäure einigermaßen stabil gelöst sein kann, so ist natürlich auch eine direkte Reaktion des gelösten SO_2 mit HNO_3 zu HSNO_3 , welches unserer Gleichung 8 entspricht, möglich. Diese Anschauungen stimmen mit den in neueren Arbeiten, z. B. von Nordengren^{10a)} geäußerten Anschauungen, wie sie z. B. in den a. a. O. S. 1220 und 1221 aufgestellten Reaktionsgleichungen zum Ausdruck kommen, überein.

Nach diesen Betrachtungen läßt sich die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer sowohl durch die Annahme einer Oxydation durch HNO_3 , wie durch HNO_3 erklären, während HSNO_3 als Oxydationsmittel nur indirekt in Betracht kommt, nämlich dadurch, daß es entsprechend der Gleichung 10 in dem Konzentrationsbereich zwischen 60° Bé, das sind 78%, und 50° Bé, das sind 64%, und zwar um so schneller, je geringer die Konzentration der Schwefelsäure ist, einer Hydrolyse unterliegt, welche entsprechend den Angaben der Literatur nach Gleichung 10 beschrieben ist.

Die Frage nach der eigentlichen Oxydationsreaktion ist hiernach auf zwei Möglichkeiten eingeschränkt, nämlich entweder Oxydation durch HNO_3 , entsprechend der Gleichung 6 oder Oxydation durch HNO_3 , sei es nach Gleichung 7 oder 8. Eine klare Entscheidung zwischen diesen Reaktionen ist nach dem heutigen Stand der Kenntnisse nicht zu treffen. Es erscheint aber nicht unzutreffend, die Verhältnisse noch etwas näher zu erörtern, weil sich daraus meines Erachtens nach die Möglichkeit zu einer experimentellen Lösung dieser Frage ergibt. Es ist bekannt, daß in wässriger, verdünnter Lösung salpetrige Säure nach dem Reaktionsschema 11 zerfällt.



Mit andern Worten ist für die Entscheidung über den wirklichen Reaktionsverlauf der Kammerreaktion zunächst zu untersuchen, ob die Reaktion 6 oder 11 schneller verläuft, d. h. ob bei den Konzentrations- und Temperaturverhältnissen in der Kammer die Oxydation von SO_2 durch HNO_3 nach Gleichung 6 oder der Zerfall von HNO_2 nach Gleichung 11 schneller verläuft.

Durch die eingehenden kinetischen Arbeiten von Emil Abel und seinen Schülern¹¹⁾ ist der Verlauf der

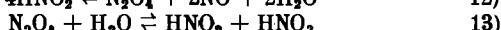
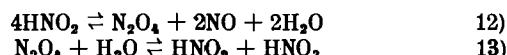
^{10a)} L. c. S. 1219 ff.

¹¹⁾ E. Abel u. H. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. 132, 55; 134, 279; 136, 430 [1928]. E. Abel, H. Schmidt u. S. Pabadi, ebenda 136, 135; 136, 419 [1928]. E. Abel, H. Schmidt u. E. Römer, ebenda A 148, 337 [1930]. E. Abel, H. Schmidt u. J. Weiß, Kinetik der Salpetersäureoxydation der arsenigen Säure, ebenda A 147, 69 [1930]. E. Abel, H. Schmidt u. M. Stein, Spektroskopische Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Salpetersäure, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, Ztschr. Elektrochem. 36, 692 [1930]. E. Abel u. J. Proisl, Über das Gleichgewicht zwischen Stickstoff-Monoxyd, -Dioxyd und -Trioxyd, ebenda 35, 712 [1929].

Reaktion 11 in verdünnter wässriger Lösung, welcher nicht nur für die Kammerreaktion, sondern auch für die Reaktion bei der Absorption der nitrosen Gase bei der Herstellung von Salpetersäure durch Ammoniakverbrennung eine große Bedeutung besitzt, völlig geklärt worden.

Das Resultat dieser Untersuchung läßt sich in folgendem zusammenfassen:

Die Bruttogleichung 11 ergibt sich durch Zusammenwirken einer sehr schnell zu einem Gleichgewicht führenden Reaktion



deren Richtigkeit durch sehr exakte, kinetische und Gleichgewichtsversuche erwiesen wurde. Das Überraschende an dieser Reaktionsfolge ist wohl das, daß der Zerfall der HNO_2 nicht, wie bisher wohl allgemein angenommen, über das in Wasser eventuell beständige Anhydrid N_2O_4 sondern über N_2O_4 geht.

Die Kinetik dieser Reaktion, welche als Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht bezeichnet werden kann, ergibt, daß sie in wässrigen Lösungen einen außerordentlich hohen Temperaturkoeffizienten haben muß, welcher auch in den angeführten Arbeiten von Abel und Schmidt nachgewiesen wurde. Aus dem Reaktionsverlauf, den man als eine „Autoxydation“ der salpetrigen Säure bezeichnen kann, hat Abel weiterhin interessante Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Oxydation oxydabler Stoffe durch Salpetersäure, beziehungsweise salpetriger Säure gezogen.

Für den Zerfall der salpetrigen Säure nach obigen Feststellungen lautet die Geschwindigkeitsgleichung

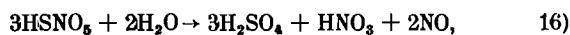
$$\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = k_1 \frac{(\text{HNO}_2)^4}{P_{\text{NO}_2}} \quad (14)$$

da entsprechend dem Gleichgewicht

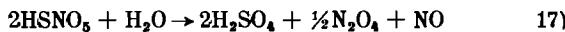
$$(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{(\text{HNO}_2)^4}{P_{\text{NO}_2}} \quad (15)$$

ist. Der viermolekulare Verlauf ist also durch die jeweilige Konzentration des N_2O_4 in der Lösung bedingt.

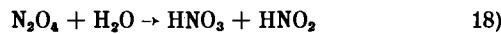
Diese Resultate Abels und seiner Schule lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die Gleichung 10, welche die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure in der bisher allgemein üblichen Formel wiedergibt, wirklich richtig ist, oder ob nicht hier eine Bildung von Salpetersäure eintritt. Diese Bildung von Salpetersäure kann in sehr verschiedener Weise eintreten. Es besteht zunächst die Möglichkeit, daß die durch die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure gebildete salpetrige Säure im Sinne der Gleichungen für den Zerfall von salpetriger Säure und Wasser in Schwefelsäure und Stickoxyd zerfällt. Der Vorgang wäre dann



es ist aber auch möglich, daß der primäre Zerfall der Nitrosylschwefelsäure nach der Gleichung



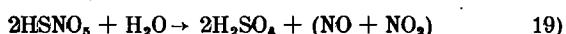
vor sich geht, wonach sich zunächst intermediär gelöstes N_2O_4 bildet. Dieses gelöste N_2O_4 würde dann nach Gleichung



zerfallen.

Ich habe in Gemeinschaft mit den Herren Forbes und Fort Versuche über die Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure in entsprechenden Konzentrationen angestellt, über deren experimentelle Details an anderem Ort berichtet werden wird.

Das wichtigste Resultat dieser Versuche war, daß bei der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure immer Salpetersäure in recht beträchtlichem Maße auftritt, während gleichzeitig ein Teil des Stickstoffes in Form von N_2O_4 , ein anderer in Form von NO entweicht. Es treten also bei der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure nebeneinander die Vorgänge der Gleichungen



und der Gleichung 16 auf. Da nun einerseits nachgewiesen ist, daß bei der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure allein Salpetersäure in beträchtlichem Maß auftritt, die Salpetersäure selbst aber in den Kammer säuren kaum nachzuweisen ist, erscheint der Schluß berechtigt, daß die Oxydationsreaktion mit Salpetersäure, wie sie schon Peligot und andere, wenn auch in etwas anderer Form, angenommen haben, sehr schnell verläuft und eine wichtige Teilreaktion in der Kammer darstellt. Welche der Reaktionen im Kammer- und Turmsystem wirklich verlaufen, läßt sich auf Grund des heute vorliegenden Materials noch nicht entscheiden. Es ist aber durchaus die Möglichkeit gegeben, durch kinetische Untersuchungen der einzelnen Reaktionsmöglichkeiten zu unterscheiden, welche dieser Reaktionen unter den Bedingungen der Praxis am schnellsten verlaufen, und so einen Einblick in den Mechanismus dieser technisch wichtigen Reaktionen zu tun.

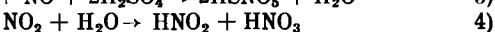
Ich beabsichtige, derartige Untersuchungen vorzunehmen und würde mich sehr freuen, wenn diese Ausführungen Anlaß dazu geben möchten, daß auch von anderer Seite im angeregten Sinn Versuche gemacht würden.

Zusammenfassung.

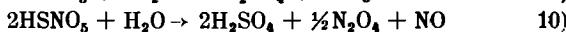
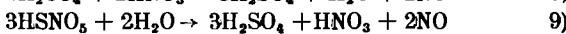
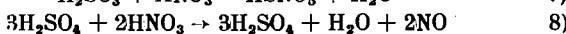
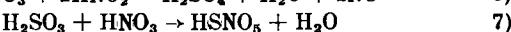
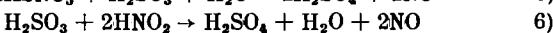
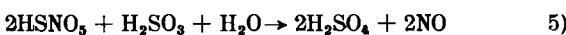
Auf Grund phasentheoretischer Überlegung wird folgende Theorie der Reaktion im Schwefelsäure-Bleikammer-System vorgeschlagen:

1. Die reine Gasreaktion beim Kamerverfahren ist die Oxydation $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 1)

2. An der Grenzfläche gasförmig-flüssig treten hauptsächlich die Auflösungsreaktionen von schwefliger Säure und Stickoxyden ein.



3. Die eigentlichen Oxydationsreaktionen gehen in der flüssigen Phase vor sich, wobei folgende Bruttogleichungen in Betracht kommen:



Die direkte Oxydation der gelösten schwefligen Säure durch Nitrosylschwefelsäure findet zweifellos mit der geringsten Geschwindigkeit statt. Bei der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure unter den Bedingungen der Kammerreaktion treten nach Gleichung 9 und 10 wie mit den Herren Forbes und Fort festgestellt wurde, Salpetersäure und Nitrose gas als Reaktionsprodukt auf. Da in den Kammern Salpetersäure selbst nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden kann, scheint die Reaktion der Salpetersäure mit der gelösten schwefligen Säure eine sehr schnelle zu sein. Neben ihr tritt zweifellos auch die direkte Oxydation durch die durch Hydrolyse entstandenen salpetrige Säure auf.

4. Aus den verschiedentlich durchgeführten Bestimmungen der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit für den Kammerprozeß, welche eine höhere Reaktionsordnung als 1 ergeben, ergibt sich zwingend, daß die Geschwindigkeit der gesamten Kammerreaktion zwar in erster Linie durch die Absorptionsgeschwindigkeit von SO_2 und nitrosen Gasen in der Kammerflüssigkeit gegeben ist,

dass aber die Reaktion in der flüssigen Phase mit einer endlichen Geschwindigkeit verläuft.

Es ist zu erwarten, daß die kinetische Prüfung der einzelnen aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten eine Entscheidung über die Vorgänge, welche im Kammersystem vor sich gehen, gestatten wird. [A. 96.]

Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Herstellung stabiler Trinitrocellulose (III)¹⁾.

Von Prof. Dr. KURT HESS und Dr. CARL TROGUS,
Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin, Abt. Heß.

(Eingeg. 19. August 1931.)

Unsere Kenntnisse über die Vorgänge bei der Nitrierung von Cellulosefasern durch Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische beziehen sich im wesentlichen auf die Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung des Nitriergemisches und dem Stickstoffgehalt der nitrierten Fasern. Nach Berlin sind diese Beziehungen in ihrer Gesamtheit der Ausdruck eines Estergleichgewichtes zwischen Nitriergemisch und Fasern, das sich nach den Vorstellungen der Ambroonschen Schule u. a. im Sinne permutoider Reaktionsweise einstellt.

Die Heranziehung röntgenographischer Untersuchungsmethoden bietet die Möglichkeit, die feinbaulichen Änderungen während der Nitrierung zu verfolgen und dadurch unsere Kenntnis über den Nitriervorgang wesentlich zu erweitern. Das in den letzten Jahren erschlossene Röntgendiagramm der Trinitrocellulose gestattet es im besonderen, die Änderungen des Faserbaues sowohl während der Nitrierung als auch während der Nachbehandlungsoperationen (Stabilisierung) röntgenographisch zu verfolgen. So wurde unlängst gezeigt²⁾, daß sich beim Nitrieren von natürlicher Cellulose mit den technisch gebräuchlichen Nitriergemischen aus Salpetersäure und Schwefelsäure in der Nitriersäure eine Nitrocellulose bildet, die sich im Gitterbau von der mit Wasser säurefrei gewaschenen und der mit den üblichen Stabilisierverfahren nachbehandelten Trinitrocellulose erheblich unterscheidet. Während die nitriersäurefeuchten Fasern im Diagramm fast keine Interferenzen zeigen, beobachtet man bei mit Wasser säurefrei gewaschenen Fasern ein unscharfes Faserdiagramm. Erst nach ausgiebigem Stabilisieren durch sehr langes Kochen mit Wasser oder durch Kochen mit 50%iger Essigsäure bzw. mit Alkoholen (Methanol oder Äthanol u. a.) zeigen die nitrierten Fasern das von Náray Szabó und Susic erstmalig beschriebene Faserdiagramm der Trinitrocellulose. Die auffallende Verschärfung der Interferenzen sowie das Auftreten neuer Interferenzen bzw. das Verschwinden von Interferenzen im Verlauf der Stabilisierung legte die Folgerung nahe, daß es sich bei der Stabilisierung um eine Art Rekristallisation handelt, deren Verlauf durch chemische Vorgänge beeinflußt wird.

Die weitere Verfolgung der Erscheinung ließ erkennen, daß sich die früher beschriebenen Änderungen im Röntgendiagramm mit den Nitrierbedingungen (Salpetersäurekonzentration, Schwefelsäurekonzentration, Wassergehalt, Nitriedauer und Nitriertemperatur) verschieben. Im folgenden wird zunächst über den Einfluß des Verhältnisses $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HNO}_3}$ in der Nitriersäure, bei Gegenwart nur geringer Mengen Wasser, konstanter Nitriedauer und konstanter Temperatur berichtet.

Zur Nitrierung wurde lufttrockene natürliche Ramiefaser (technisch gebleicht, H_2O -Gehalt 6,2%, Flottenverhältnis 1 : 100) in die in Tabelle 1 angegebenen Gemische aus Schwefelsäure ($d_{15^\circ} = 1,8415$) und Salpetersäure ($d_{15^\circ} = 1,52$) 16 h lang bei 0—2° eingelebt. Nach der Reaktion wurde das Nitriergut leicht abgepreßt, mit Eiswasser $\frac{1}{2}$ h durchgerührt, mit Leitungswasser 16 h gewaschen und durch 2 mal 3 stündiges Kochen mit Methanol (Flottenverhältnis 1 : 100) auf dem Wasserbade stabilisiert.

Die Kurve in Abb. 1 gibt den Stickstoffgehalt von Reaktionsprodukten nach 16stündiger Nitriedauer bei einer Nitriertemperatur von 0—2° in Abhängigkeit von dem Salpetersäuregehalt in Gemischen aus Salpetersäure ($d_{15^\circ} = 1,52$) und Schwefelsäure ($d_{15^\circ} = 1,8415$) wieder.

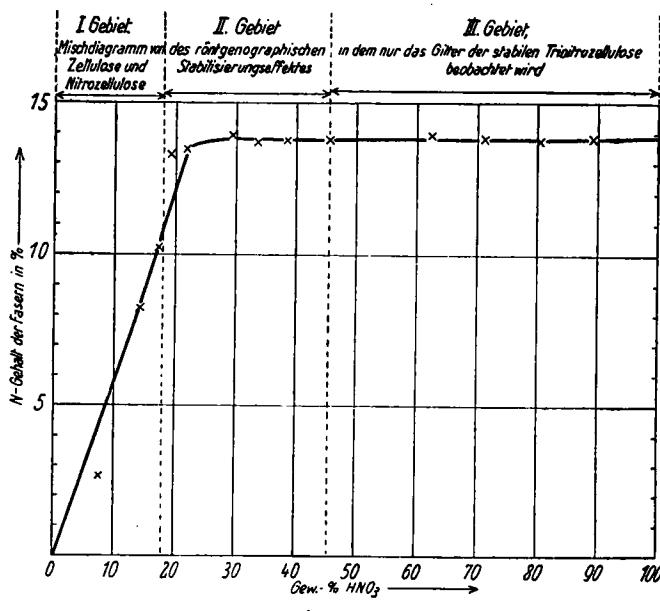


Abb. 1.

Dabei fällt zunächst auf, daß der Stickstoffgehalt bei hohem Schwefelsäuregehalt — etwa proportional der Schwefelsäurekonzentration ansteigend — erheblich unter dem Grenzwert für Trinitrat (14,14%) bleibt.

Diese Feststellung steht in einem gewissen Gegensatz zu der Auffassung, daß die Rolle der Schwefelsäure bei der Nitrierung auf die Bindung von Wasser in dem Sinne beschränkt ist, daß sich mit zunehmender Wasserbindung (steigende Schwefelsäurekonzentration) das Estergleichgewicht bei der Nitrierung zugunsten höherer Stickstoffzunahme verschiebt³⁾. Von einer Salpetersäurekonzentration von 25 Gew.-% ab hat der Stickstoffgehalt die Maximalhöhe erreicht und bleibt bei weiterer Erhöhung der Salpetersäurekonzentration praktisch konstant.

¹⁾ I. Mitteilung Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 278 [1931].
II. Mitteilung a. a. O. im Druck.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 278 [1931].

³⁾ Heß, Chemie der Cellulose, S. 355.