

Die Fortschritte der organischen Chemie 1929—1931.

V. Organoverbindungen*).

Von Dr. WILH. SCHLENK JUN., Chemisches Institut der Universität Berlin.

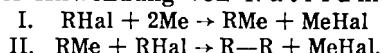
(Eingeg. 9. Juli 1932.)

Inhalt: Der Stoff ist geordnet nach den Gruppen des periodischen Systems. — 1. Alkalimetalle. — 2. a) Magnesium; b) Quecksilber. — 3. a) Bor; b) Aluminium; c) Thallium. — 4. a) Silicium; b) Germanium; c) Zinn; d) Blei. — 5. a) Phosphor; b) Arsen; c) Antimon; d) Wismut. — 6. a) Schwefel; b) Selen; c) Tellur; d) Chrom.

1. Verbindungen mit Elementen der 1. Gruppe des periodischen Systems.

Für die Lösungen von Alkalialkylen in anderen Metallalkylen (z. B. Natriumäthyl in Zinkdiäthyl), die den elektrischen Strom leiten, konnten F. Hein und H. Schramm¹⁾ nachweisen, daß 1. Solvatation der Alkalialkylen und 2. Assoziation der Solvate vorliegt. Bei monomolekularer Verteilung (wie sie z. B. bei sehr geringer Konzentration von Natriumäthyl in Zinkäthyl beobachtet wurde) fehlt elektrisches Leitvermögen der Lösung.

Lithium liefert unter den Bedingungen der Wurtzischen Reaktion mit Halogenalkylen (bei Luftausschluß) nur in geringem Maß Kohlenwasserstoff, als Hauptprodukt Lithiumnalkyl. Im Gegensatz zum Reaktionsablauf, der bei Anwendung von Natrium erfolgt,

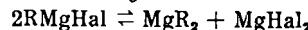


bleibt bei Verwendung von Lithium die Umsetzung im wesentlichen auf Reaktion I beschränkt. Diese Tatsache bietet einen bequemen Weg zur Darstellung einfacher Lithiumalkyle²⁾.

Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Sättigungsgrad von C,C-Doppelbindungen und Fähigkeit zur Alkaliaddition fassen W. Schlenk und Ernst Bergmann³⁾ die bereits gemachten Erfahrungen sowie einige neue Ergebnisse in dem Satz zusammen, daß das Aufnahmevermögen von Kohlenstoffdoppelbindungen für Alkalimetall um so größer ist, je kleiner die am ungesättigten C-Atom vorhandene Partialvalenz ist (je geringer z. B. die Neigung zur Halogenaddition ist). Tetraphenyläthylene addiert Alkalimetall z. B. sehr leicht, Chlor dagegen nur träge und Brom überhaupt nicht.

2. Verbindungen mit Elementen der 2. Gruppe des periodischen Systems.

a) Magnesium. In den sogenannten Grignardlösungen liegen Gleichgewichte



vor. Diese Tatsache konnte durch sukzessives Fällen des Magnesiumhalogenids mit Dioxan erwiesen werden, wobei durch Disproportionierung der „gemischt organischen“ Magnesiumverbindungen schließlich die Lösungen von „reinen“ Organomagnesiumverbindungen hinterblieben. Die Gleichgewichtskonstante ist von der Art des Halogens und bei Alkylmagnesiumverbindungen von der Größe des organischen Radikals abhängig⁴⁾.

Über die relative Reaktivität einiger Grignardreagenzien stellten H. Gilman und Mitarbeiter⁵⁾ Versuche an. Mit Hilfe der Farbreaktion von Gilman

¹⁾ Vgl. IV. Heterocyclische Reihe, diese Ztschr. 45, 751 [1932].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 151, 234.

³⁾ K. Ziegler u. H. Colonius, LIEBIGS Ann. 479, 135.

⁴⁾ Ebenda 479, 42.

⁵⁾ W. Schlenk u. Wilh. Schlenk jun., Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 920; 64, 734.

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 212.

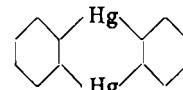
und Heck⁶⁾ bestimmten sie die Zeit, welche die Grignardverbindungen zur Umsetzung brauchen. Einfache Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus den Versuchen noch nicht erkennen.

b) Quecksilber. Die Lage des Gleichgewichts $2\text{RHgHal} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Hg} + \text{HgHal}_2$ wurde mit Hilfe von Konzentrationsketten von J. B. Johns und R. M. Hixon⁷⁾ für zahlreiche Organoquecksilberjodide bestimmt.

Eine neue Methode zur Herstellung von Organoquecksilberverbindungen wird von A. Nesmejanow⁸⁾ angegeben. Sie beruht auf der Einwirkung von Kupfer auf Diazonium-Quecksilberchloriddoppelsalz und hat vor der Darstellung mit Hilfe der Grignardverbindungen den Vorteil, daß sich in dem organischen Radikal auch Substituenten wie Halogen, Hydroxyl- oder Estergruppen befinden dürfen, welche von Organomagnesiumverbindungen angegriffen würden.

Die Mercurierung organischer Verbindungen geschieht gewöhnlich mit Quecksilberacetat in Eisessig. Nach A. L. Fox und Frank C. Whitmore⁹⁾ wird in einigen Fällen (Salicylsäure, Phenol) zweckmäßig in stark alkalischer Lösung mercuriert.

Durch Umsetzung von o-Dibrombenzol mit Natriumamalgam erhielt L. Vecchiotti¹⁰⁾ die Verbindung



die er wegen der Ähnlichkeit ihres Baus mit dem des Anthracens als 9,10-Dimercuoranthracene dihydrid (9,10) bezeichnet.

3. Verbindungen mit Elementen der 3. Gruppe des periodischen Systems.

Bor, Aluminium, Thallium. Die Aluminiumtriaryle¹¹⁾ und ebenso die Bortriaryle¹²⁾ sind nach Erich Krause und Paul Dittmar in ihren Lösungen nicht monomolekular, sondern assoziiert. Durch ähnliche Autokomplexbildung erklären sich nach den Autoren manche auffallende Eigenschaften der Dialkylthalliumhalogenide¹³⁾, nämlich die geringe Löslichkeit, ferner die Tatsache, daß sie (in Pyridin) mit Brom nicht in Monoalkylthalliumdihalogenide übergehen, sondern komplexe „Alkylpyridiniumtetrabromthalliate“ liefern.

Frederick Challenger und Bertha Parker¹⁴⁾ konnten aus Thalliumtrihalogenid und Phenylborsäure in heißem Wasser Phenylthalliumdihalogenid herstellen, was auf andern Wegen bisher nicht gelang.

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2002.

⁷⁾ Journ. physical Chem. 34, 2226.

⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1010, 1018.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2196.

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2275. Nature 126, 313. Gazz. chim. Ital. 60, 904. ¹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2401.

¹²⁾ Ebenda 63, 2347; 64, 2112. ¹³⁾ Ebenda 63, 1953.

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 1462.

4. Verbindungen mit Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems.

a) *Silicium*. Durch Messungen an organischen Siliciumverbindungen bestimmten *Samuel Sugden* und *Henry Wilkins*¹⁵⁾ den Atomparachor für Silicium zu 28, in guter Übereinstimmung mit dem von *Mills* und *Robinson*¹⁶⁾ am Siliciumtetrachlorid ermittelten Wert.

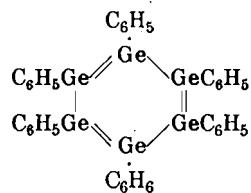
Den *Additivitätsatz der Molekular- und Atomvolumina* bestätigten *Wilhelm Biltz* und *Adolph Sapper*¹⁷⁾ durch Versuche mit Alkylverbindungen von Silicium, Germanium, Zinn, Blei und anderen Elementen. „Zweikernige“ Verbindungen, z. B. Disilane und Distannane, sind dagegen weiträumiger, als dem Prinzip entspricht.

Einen aus Siliciumatomen aufgebauten viergliedrigen Ring $(C_7H_7)_2Si-Si(C_7H_7)_2$ (Oktap-tolylsilicottetran) $(C_7H_7)_2Si-Si(C_7H_7)_2$ vermuten *Alfred Raymond Steele* und *Frederic Stanley Kipping*¹⁸⁾ im Reaktionsprodukt von Di-p-tolylsilicium-dichlorid mit Natrium.

b) *Germanium*. *L. M. Dennis* und *W. J. Patnode* stellten fest, daß aus Germaniumtetramethyl und Bromwasserstoff Trimethylgermaniumbromid gebildet wird¹⁹⁾. *Charles A. Kraus* und Mitarbeiter²⁰⁾ bereicherten unsere Kenntnisse über die Organogermaniumverbindungen durch Darstellung einiger Triphenylgermanium- und Diphenylgermaniumverbindungen. Sie gewannen auch zwei „Digermanoverbindungen“, nämlich Hexaphenylgermanoäthan $(C_6H_5)_3Ge-Ge(C_6H_5)_3$ und Oktaphenylgermanopropan $(C_6H_5)_3Ge-Ge(C_6H_5)_2-Ge(C_6H_5)_3$ ²¹⁾.

Für räumliche Asymmetrie von Organogermaniumverbindungen des Typus $R_1R_2R_3GeX$ spricht die von *Robert Schwarz* und *Michael Lewinsohn*²²⁾ gemachte Beobachtung, daß die durch Umsetzung von α -bromcamphersulfosaurem Silber mit Phenyl-äthyl-isopropylgermaniumbromid erhältliche Lösung von Phenyl-äthyl-isopropylgermanium-d-Bromcamphersulfonat einen Teil des Reaktionsproduktes kristallin abscheiden läßt, der einen höheren molekularen Drehwert zeigt als das Rohprodukt.

Durch Einwirkung von Natrium auf Phenylgermaniumtribromid wurde eine Verbindung $(C_6H_5\cdot Ge)_n$ erhalten, die sich als hexamer erwies und folgendermaßen formuliert wird:



c) *Zinn*. Als einen Vertreter der bisher unbekannten Verbindungsklasse $ArSnHal_3$ konnte *K. Kozeschkow* Phenylzinntrichlorid herstellen²³⁾. Die Verbindung ist viel leichter hydrolysierbar als die entsprechenden aliphatischen Verbindungen.

Für die Herstellung zinnorganischer Verbindungen können außer den Organomagnesiumverbindungen auch

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 126.

¹⁶⁾ Chem. Ztbl. 1927, II, 2085.

¹⁷⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186, 387.

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2545.

¹⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2779.

²⁰⁾ Ebenda 52, 372, 3690.

²¹⁾ Ebenda 52, 4031.

²²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2352.

²³⁾ Ebenda 62, 996.

Quecksilberaryle verwendet werden²⁴⁾: $SnCl_2 + R_2Hg = R_2SnCl_2 + Hg$.

d) *Blei*. Über eine wirkungsvolle *Beeinflussung des Mäusecarcinoms* (Rückbildung oder völlige Unterdrückung) bei Injektion organischer Bleiverbindungen berichtet *E. Krause*²⁵⁾.

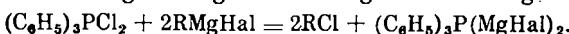
Die *Antiklopfwirkung* von Organobleiverbindungen steigt, wenn ein Teil der Alkylgruppen durch Arylgruppen ersetzt wird. Unter den Alkylgruppen sind die mit verzweigter Kette am wirksamsten²⁶⁾.

Die Erfahrung, daß Mineralsäuren aus Aryl-Alkylmetallverbindungen leichter die Arylgruppe abspalten, konnten *Charles D. Hurd* und *Paul R. Austin*²⁷⁾ neuerdings an Hand von Phenylträthylblei bestätigen: mit Chlorwasserstoff entsteht Benzol und Triäthylbleichlorid.

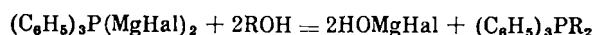
5. Verbindungen mit Elementen der 5. Gruppe des periodischen Systems.

a) *Phosphor*. *Walter Cule Davies*, *William Jacob Jones* und Mitarbeiter stellten eine große Anzahl neuer *tertiärer Alkylphosphine* her²⁸⁾.

Über eine Darstellung der noch unbekannten Phosphine *fünfwertigen Phosphors* wird von *V. Grignard* und *J. Savard*²⁹⁾ berichtet. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Triphenylphosphinoxid wird Triphenylphosphindichlorid erhalten. Diese Verbindung reagiert mit Organomagnesiumhalogenid wie folgt:

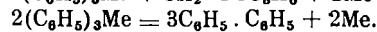
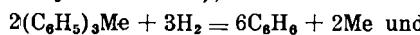


Das Triphenylphosphin-[dimagnesiumhalogenid] reagiert mit Paraffinalkoholen überraschend:



Vielleicht erklärt sich die Existenzfähigkeit dieser durchaus anormal zusammengesetzten Verbindungen dadurch, daß in ihnen eine der Phenylgruppen ionogen gebunden ist und somit eine Art von *Phosphoniumsalzen* vorliegt, verwandt dem Ammoniumsalz $(CH_3)_4NC(C_6H_5)_3$ (Triphenylmethyl-tetramethylammonium).

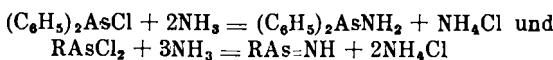
Triphenylphosphin, -arsin, -stibin zersetzen sich, unter Wasserstoff in Xylol erhitzt³⁰⁾, nach



Die Verdrängung gelingt um so leichter, je ausgeprägter die Metallnatur des Zentralatoms ist, entsprechend der Reihe: Phosphor, Arsen, Antimon.

b) *Arsen*. Von *F. F. Blicke* und *F. D. Smith*³¹⁾ wurde untersucht, ob die Analogen der Tetraarylhydrazine und Hexaaryläthane in der Arsenreihe in freie Radikale dissoziieren: $R_2As-AsR_2 \rightleftharpoons 2R_2As \dots$ Tetraarylarsine wurden aus Diarylarsinjodid mittels Quecksilber dargestellt. Die Lösung von Tetraphenyl-diarsin absorbiert glatt den für die Bildung eines Peroxydes $R_2As \cdot O \cdot O \cdot AsR_2$ nötigen Sauerstoff und entfärbt Jodlösung augenblicklich.

Die *Einwirkung von Ammoniak auf halogenen substituierte Arsine* studierten *W. Ipatiew*³²⁾ und Mitarbeiter. Es wurden nach dem Reaktionsschema



²⁴⁾ A. N. Nesmejanow u. K. A. Kozeschkow, ebenda 63, 2496; 64, 628. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62, 1795.

²⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 135. Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 110, 169. ²⁶⁾ Henry Gilman u. Mitarb., Science 3, 1.

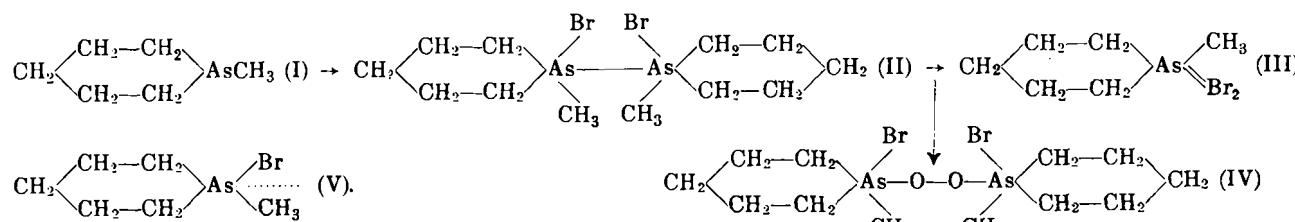
²⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1543.

²⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 33, 1262; 1931, 2109.

²⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 192, 592.

³⁰⁾ W. Ipatiew u. G. Rasuwajew, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1110. ³¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2272; 52, 780.

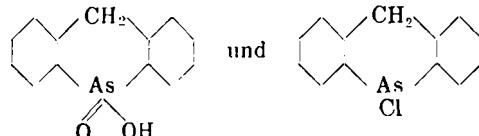
³²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 598.



Amin- und Iminverbindungen erhalten. Die As,N-bindung ist sehr empfindlich; sie wird bereits durch Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Ammoniak und Oxyd ($R_2As \cdot O$. AsR_2 , bzw. $RAsO$) gelöst.

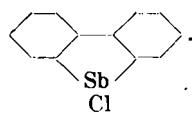
Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Bromierung von Methylarsepidin glauben *V. Zappi* und *Helevio Degiorgi*³³⁾ eine *Verbindung mit vierwertigem Arsen* aufgefunden zu haben. Ihr experimenteller Weg: An Methylarsepidin (I) wurde Brom addiert. Das entstandene Produkt (II) ließ sich durch weitere Einwirkung von Brom in das Bromid III, oder durch Einwirkung von Sauerstoff in das Produkt IV verwandeln, woraus die Autoren schließen, daß II wenigstens teilweise in Radikalform (V) vorlag.

Entgegen zahlreichen Literaturangaben sind *Arsenobenzol* und seine Analogen in reinem Zustand farblos und luftbeständig³⁴⁾. *William Gump* und *Hugo Stoltzenberg*³⁵⁾ berichten über die Darstellung von Arsenanalogen des 9,10-Dihydroacridins, nämlich



Das Chlorid erinnert in der physiologischen Wirkung an Acridin³⁶⁾.

c) *Antimon*. Antimonhomologe der Carbazolreihe wurden von *Gilbert T. Morgan* und *Glyn Rees Davies*³⁷⁾ dargestellt. Der Reaktionsgang war folgender: o-Aminobiphenyl → Biphenyl-o-diazonium-antimonetetrachlorid → Biphenyl-o-stibinsäure → Biphenyl-o-stibindichlorid. Bei Chlorwasserstoffabspaltung entsteht daraus unter Ringschluß Biphenyl-o,o'-stibinchlorid



d) *Wismut*. *W. C. Davies*, *I. Norwick*, *W. J. Jones*³⁸⁾ stellten Tripropyl-, -butyl-, -amyl- bismutin aus Wismuttrichlorid und Grignardverbindung her. Die Verbindungen oxydieren sich an der Luft. Die Autoren vergleichen die entsprechenden Trialkyl-phosphine, -arsine, -stibine, -bismutine und stellen fest, daß mit steigendem Atomgewicht des Zentralatoms die Siedepunkte steigen, die thermische Beständigkeit sinkt, die Oxydierbarkeit zunimmt, die Neigung zum Übergang in den fünfwertigen Zustand abnimmt.

Aus Diphenylstibyljodid konnten *Blicke* und Mitarbeiter³⁹⁾ Tetraphenyldistibyl herstellen. Die Kondensation von Diphenylbismutyljodid zu Tetraphenyldibismutyl gelang dagegen nicht.

³³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 49, 366.

³⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2946.

³⁵⁾ Ebenda 53, 1428.

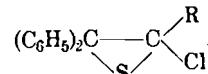
³⁶⁾ Über die Arsinsäuren der Pyridinreihe vgl. den Fortschrittsbericht Organische Chemie IV., Heterocyclische Reihe, Seite 755. ³⁷⁾ Proceed. Roy. Soc., London (Serie A) 127, 1.

³⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 49, 187.

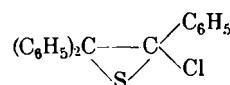
³⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1025.

6. Verbindungen mit Elementen der 6. Gruppe des periodischen Systems.

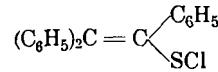
a) *Schwefel*. Bei Erhitzung von Diphenyldiazomethan mit aromatischen Disulfiden ($Ar \cdot S \cdot S \cdot Ar$) entsteht in merkwürdiger Reaktion $Ar \cdot S \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot S \cdot Ar^{40})$. In analoger Weise liefert $Ar' \cdot S \cdot Hal$ die Verbindung $Ar' \cdot S \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot Hal^{41})$. Eine interessante intramolekulare Atomverschiebung beobachtete *Schönberg*⁴²⁾ an Äthylen-sulfiden vom Typus



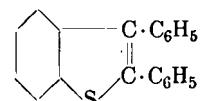
1,1 - Diphenyl - 2 - chlor - 2 - phenylmercapto - äthylensulfid,



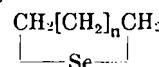
geht unter Wanderung des Chlors von Kohlenstoff zu Schwefel in



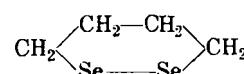
über. Durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht daraus



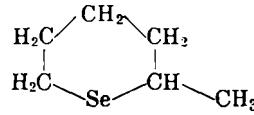
b) *Selen*. Über die Herstellung heterocyclischer Systeme



berichten *Gilbert T. Morgan* und *Francis Hereward Burstell*⁴³⁾. Sie stellten solche Verbindungen aus ω, ω' -Dihalogenparaffinen (Dihalogen-propan, -butan, -pentan und -hexan) dar. Auch die Synthese des Sechsringes



wurde durchgeführt. Die Verbindungen liefern infolge der beiden freien Restvalenzen des Selens leicht Additionsprodukte. Am Siebenring des Cycloselenohexans wurde Neigung zur Ringverengung, nämlich der Übergang in



beobachtet.

c) *Tellur*. Nach *Vernon*⁴⁵⁾ existiert Dimethyltellurdijodid, $(CH_3)_2TeJ_2$, in zwei Formen. *Vernon* zog daraus den Schluß, daß die vier Valenzen des Tellurs in einer Ebene liegen. *Harry Dugald Keith Drew*⁴⁶⁾ bestreitet das Vorliegen von Isomerie und hält das betreffende β -Isomere *Vernons* für ein äquimolekulares Gemisch von $(CH_3)_2TeJ$ und $(CH_3)TeJ_3$.

⁴⁰⁾ A. Schönberg u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 440.

⁴¹⁾ Ebenda 62, 1663. ⁴²⁾ Ebenda 64, 1390.

⁴³⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1096, 2197; 1930, 1497.

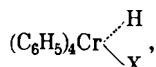
⁴⁴⁾ Chem. Ztrbl. 1920, I, 879.

⁴⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 560.

d) *Chrom*. Die merkwürdige Reaktion von *Penta-phenylchromhydroxyd* mit Salzen, bei welcher die Eliminierung einer Phenylgruppe und Bildung von *Tetraphenylchromsalz* stattfindet, klären *Hein*⁴⁷⁾ und Mitarbeiter dahin auf, daß die betreffende Phenylgruppe mit Wasser Phenol bildet, $C_6H_5 + H_2O = C_6H_5OH + H$; der

⁴⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1151.

freigemachte Wasserstoff tritt aber nicht aus, sondern bleibt am *Tetraphenylchromsalz* haften:



vielleicht ähnlich gebunden wie der Wasserstoff bei gewissen *Schwermetallhydriden*. [A. 67.]

Zur Theorie der Kammerreaktion. II. Über die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure.

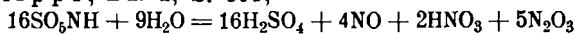
Von W. J. MÜLLER, D. M. FORBES und R. FORT¹⁾,

(Eingeg. 31. August 1932.)

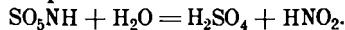
Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien.

In allen Theorien des Schwefelsäurekammerprozesses, wenn wir die experimentell wenig gestützte Theorie von *Raschig* außer Betracht lassen^{2), 3)}, spielt die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure eine maßgebende Rolle. Diese Reaktion wird jedoch sehr verschieden formuliert, so z. B. bei *Ost*, Lehrbuch der chem. Technologie, Leipzig 1926, S. 66: $2SO_5NH + H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + N_2O_3$,

Lunge-Waeser zitiert *Rammelsberg* und *Philippi*, Bd. 1, S. 595,



mit der Bemerkung, die tatsächliche Reaktion dürfte sich wie folgt abspielen:



Die salpetrige Säure spaltet sich mit H_2O -Überschuß in Salpetersäure und Stickoxyd, mit weniger Wasser entsteht an Kammerkristallen auch N_2O_3 , das in braunen Dämpfen entweicht.

Die vorletzte Reaktion in rein wässriger Lösung haben *E. Abel*⁴⁾ und seine Schule weitgehend aufgeklärt. Im Falle der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure ist aber zu bemerken, daß die weitere Reaktion der HNO_2 , sich nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer unter den Verhältnissen der Schwefelsäurefabrikation zwischen etwa 60 und 78% enthaltenden Schwefelsäure abspielt. Für eine Theorie der Kammerreaktion war daher in erster Linie festzustellen, wie die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure unter den Bedingungen der Kammerreaktion vor sich geht. Die allgemein bekannten Tatsachen auf diesem Gebiet sind folgende:

In einer Schwefelsäure über 78% (60° Bé) ist Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH , unzersetzt löslich, und sie bildet sich beim Zusammentreffen derartig konzentrierter Schwefelsäuren mit einem Gemisch von $NO + NO_2$ (Gay-Lussac-Reaktion). Beim Verdünnen auf 64% (50° Bé) wird die Nitrose vollständig zerlegt, so daß die abwesende Kammersäure nur Spuren von Stickoxyden enthält. Durch Ausblasen von Nitrose verschiedener Konzentration⁵⁾ aus Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen hat *Lunge* gezeigt, daß der Verlust bei einstündiger Behandlung unter sonst gleichen Umständen um so größer ist, je verdünnter die angewandte Säure ist.

In einer neueren Arbeit haben *Berl* und *Saenger*⁶⁾ die Dampfdrucke von Gemischen von Nitrosylschwefel-

säure und Schwefelsäure mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und haben für diese Dampfdrucke Dampfdruckgleichungen aufstellen können, welche im Brutto eine gewisse Verdampfungswärme für das natürliche komplexe Dampfgemisch berechnen lassen. Auf die Frage der Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte sind sie nicht näher eingegangen.

Nach der ersten angeführten Gleichung sollte man erwarten, daß bei der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure Salpetersäure in einem gewissen Ausmaß entsprechend der von *Abel* aufgeklärten Gleichgewichte entsteht. Da in der Kammer in den ablaufenden Säuren Salpetersäure nicht oder nur in Spuren auftritt, sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder es entsteht bei der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure unter den Bedingungen der Kammer überhaupt keine Salpetersäure, oder sie entsteht, wird aber durch das in den Kammern anwesende SO_2 sofort reduziert. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure unter Konzentrationsbedingungen, welche den Verhältnissen in der Bleikammer entsprechen, jedoch in Abwesenheit des hier störenden SO_2 untersucht.

Versetzt man Nitrosylschwefelsäure, die in 80%iger Schwefelsäure gelöst ist, im offenen Gefäß zur Vermeidung starker Erwärmung mit einer verdünnten Schwefelsäure in der Weise, daß etwa 60% (etwa 50° Bé) Säure entstehen, so kann man annähernd ein Bild der Verhältnisse erhalten, wenn man in diesem Gemisch einmal den gesamten Stickstoff im Nitrometer bestimmt und andererseits durch Titration mit Permanganat feststellt, wieviel Stickstoff als HNO_2 verblieben ist. Die Differenz dieser beiden Zahlen entspricht, allerdings mit einem Fehler, der durch Übersättigung an evtl. entstandenen NO entsteht, der gebildeten Menge Salpetersäure. Einige Resultate solcher Versuche sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengestellt.

In allen Fällen kamen 10 cm^3 Säure, enthaltend 1,095 g HSO_5 und 14,090 g H_2SO_4 , welche im Nitrometer 193,1 cm^3 NO reduziert ergab, zur Anwendung und wurden mit 20 cm^3 einer Lösung, die 11,694 g H_2SO_4 enthielt, versetzt. Aus dem Permanganatverbrauch wurden die normalen Kubikzentimeter NO , welche HNO_2 entsprechen, berechnet, und für HNO_3 wurde die Differenz der im Nitrometer gefundenen Anzahl Kubikzentimeter reduziert und so ermittelt eingesetzt. Der Prozentsatz der gebildeten HNO_3 wurde immer auf das theoretische Volumen, welches der Analyse der Nitrosylschwefelsäure entspricht, bezogen.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß beim einfachen Stehenlassen die Resultate außerordentlich schwankend ausfallen. Im Laufe des Zugebens der Verdünnungssäure tritt eine Temperaturerhöhung ein, welche bei raschem Zugeben größer war als bei langsamem. Die Farbe der Lösung änderte sich über Gelb nach Grünlichblau, welche Färbung im Laufe längeren Stehens ab-

¹⁾ Ein Teil der Versuche ist der Staatsprüfungsarbeit des Herrn *Bartho* entnommen, dem ich für die exakte Durchführung bestens danke.

²⁾ Eine ausführliche Darstellung der Theorie des Bleikammerprozesses befindet sich im Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, *Lunge-Waeser*, Braunschweig 1930, S. 1158 ff.

³⁾ Ein Versuch einer Theorie auf den Grundlagen der modernen physikalischen Chemie. (Vgl. W. J. Müller, Zur Theorie der Schwefelsäure-Kammerreaktion, *Ztschr. angew. Chem.* 44, 821 [1931].)

⁴⁾ L. c. bei W. J. Müller, *Ztschr. angew. Chem.* 44, 821 [1931]. ⁵⁾ *Lunge-Waeser*, S. 601 ff.

⁶⁾ *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 202, 113 [1931].