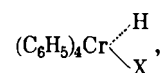


d) *Chrom*. Die merkwürdige Reaktion von *Pentaphenylchromhydroxyd* mit Salzen, bei welcher die Eliminierung einer Phenylgruppe und Bildung von Tetraphenylchromsalz stattfindet, klären *Hein*<sup>47)</sup> und Mitarbeiter dahin auf, daß die betreffende Phenylgruppe mit Wasser Phenol bildet,  $C_6H_5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

<sup>47)</sup> 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.

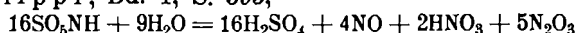
Von W. J. MÜLLER, D. M. FORBES und R. FORT<sup>1)</sup>,

(Eingeg. 31. August 1932.)

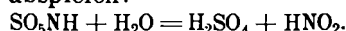
Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien.

In allen Theorien des Schwefelsäurekammerprozesses, wenn wir die experimentell wenig gestützte Theorie von *Raschig* außer Betracht lassen<sup>2)</sup>, 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:  $2SO_3NH + H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + N_2O_3$ ,

*Lunge-Waaser* 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*<sup>4)</sup> 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,  $SO_3NH$ , 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 Konzentration<sup>5)</sup> 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*<sup>6)</sup> 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 entpricht, allerdings mit einem Fehler, der durch Übersättigung an evtl. entstandenem  $NO$  entsteht, der gebildeten Menge Salpetersäure. Einige Resultate solcher Versuche sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengestellt.

In allen Fällen kamen 10 cm<sup>3</sup> Säure, enthaltend 1,095 g  $HSNO_3$  und 14,090 g  $H_2SO_4$ , welche im Nitrometer 193,1 cm<sup>3</sup>  $NO$  reduziert ergab, zur Anwendung und wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 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-

<sup>1)</sup> Ein Teil der Versuche ist der Staatsprüfungsarbeit des Herrn *Bartosch* entnommen, dem ich für die exakte Durchführung bestens danke.

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

<sup>3)</sup> 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].)

<sup>4)</sup> L. c. bei W. J. Müller, *Ztschr. angew. Chem.* 44, 821 [1931].

<sup>5)</sup> *Lunge-Waaser*, S. 601 ff.

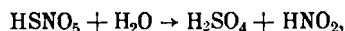
<sup>6)</sup> *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 202, 113 [1931].

Tabelle 1.

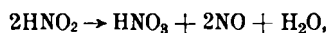
10 cm<sup>3</sup> Nitrose, welche 1,095 g H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und 14,090 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthielten, die im Nitrometer 193,1 cm<sup>3</sup> NO reduziert ergaben, werden mit 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die 11,694 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthielt, versetzt.

Vers.-Nr.	Bedingungen	Temperatur	Zeit in min	cm <sup>3</sup> NO a. HNO <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> NO gesamt	Diff. a. HNO <sub>3</sub>	% HNO <sub>3</sub> der Ausgangssäure
1	sofort nach Mischung titriert	Zimmer-temp.	0	179,9	180,6	0,3	0,16
2	offen unter Umschwenken gestand.	Zimmer-temp.	35	122,8	103,8	1,0	0,52
3	offen unter Umschwenken gestand.	Zimmer-temp.	45	22,6	33,0	10,4	5,4
4	offen unter Umschwenken gestand.	Zimmer-temp.	1650	31,3	31,8	0,5	0,26
5	ebenso, aber Luft durchgeleitet	Zimmer-temp.	30	55,5	62,3	6,8	3,52
6	ebenso, aber Luft durchgeleitet	Zimmer-temp.	90	5,54	15,44	10,4	5,4
7	ebenso, aber Luft durchgeleitet	Zimmer-temp.	120	12,8	48,3	35,5	18,4

klung. Aus den Zahlen für die Konzentration von HNO<sub>2</sub> sieht man ohne weiteres, daß das Auftreten der grünlich-blauen Färbung durch die Bildung von HNO<sub>2</sub> bewirkt wurde, dessen Konzentration bei längerem Stehenlassen abklang. Leitet man, wie dies in den Versuchen 5 bis 7 geschehen ist, Luft durch, so ist die Konzentrationsverminderung des HNO<sub>2</sub> eine wesentlich schnellere, und es tritt HNO<sub>3</sub> als Hydrolysenprodukt in beträchtlicher Menge auf. Aus diesen Versuchen gewinnt man folgendes vorläufige Bild über die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure. Verdünnt man in 80%iger Schwefelsäure gelöste Nitrosylschwefelsäure auf etwa 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d. h. auf etwa 50%-Bé-Säure, so erfolgt in außerordentlich schneller Reaktion die Hydrolyse zu HNO<sub>3</sub> nach der Gleichung



wobei schon während des Mischens ein Teil des HNO<sub>2</sub> in Form von nitrosen Gasen entweicht. Beim längeren Stehen nimmt die Konzentration des HNO<sub>2</sub> ab, hauptsächlich durch Entweichen von nitrosen Gasen, wobei in einem Fall ein beträchtliches Auftreten von HNO<sub>3</sub> bemerkt wurde. Dieses Auftreten von HNO<sub>3</sub> wird durch Durchleiten von Luft wesentlich erhöht. Dies kann entweder bewirkt werden durch Oxydation der HNO<sub>2</sub> durch den Sauerstoff der durchgeleiteten Luft, was nicht sehr wahrscheinlich ist, oder aber durch den Zerfall der HNO<sub>2</sub> nach der Gleichung



welche nach den Untersuchungen von Abel und Mitarbeitern zu einem Gleichgewicht führt, das in wäßrigen

Lösungen charakterisiert ist durch eine Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{HNO}_3] \text{PNO}_2}{[\text{HNO}_2]^3}$$

Die Steigerung der Ausbeute von HNO<sub>3</sub> beim Ausblasen mit Luft ist hiernach leicht verständlich, weil durch das Ausblasen mit Luft der Partialdruck des NO, welches ohne diese Maßnahme leicht eine übersättigte Lösung bildet, stark herabgesetzt und damit das Gleichgewicht nach der Richtung von HNO<sub>3</sub> verschoben wird.

Zur vollständigen Klärung der Sachlage war es notwendig, unter genau definierten Verhältnissen zu arbeiten. Dies konnte so geschehen, daß man die Reaktion entweder in einem sauerstofffreien Stickstoffstrom durchführte oder aber zur Ermittlung des primären Vorganges die Reaktion in einer Stickoxydatmosphäre von ungefähr Atmosphärendruck durchführte.

Die verwendete Apparatur, welche im Laufe der Versuche einige Wandlungen durchmachte, ist in Abb. 1 dargestellt. Sie gibt die Möglichkeit, die ganzen Versuche in vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff durchzuführen.

Die eigentliche Hydrolysenapparatur ist auf der Abbildung zwischen 8 und 14 angebracht. Sie besteht aus einem Reaktionsgefäß R, welches gestattet, aus einem angeschmolzenen Trichter die Verdünnungsflüssigkeit zwischen der im Kolben befindlichen nitrosen sauren Lösung unter Durchströmung eines Gasstromes zuzugeben. An dem Hals des Reaktionskolbens ist ein Rückflußkühler eingebaut, der den Zweck hat, eventuell mitverdampfende Salpetersäure zurückzuhalten. Zur Einstellung der Temperatur befand sich das Reaktionsgefäß in einem kleinen Thermostaten. Die Reaktionsprobe wurde mit einer Kugelpipette mit Hahn entnommen, wobei jede Kugel genau 5 cm<sup>3</sup> entsprach. 5 cm<sup>3</sup> wurden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes, 5 cm<sup>3</sup> für die Permanganattitration und 5 cm<sup>3</sup> für die Nitrometerbestimmung verwendet. Sowohl das Reaktionsgefäß wie auch der Trichter konnten mit dem Stickstoff oder Stickoxyd durchgespült werden. Die Hydrolysenapparatur war mit Schliffen und Glasfedern in die gesamte Apparatur eingebaut und konnte mit einem Exzenter geschüttelt werden. Der Stickstoff kam aus einer Bombe, ein schädlicher Überdruck in der Apparatur wurde durch das Manometer A, das gleichzeitig den Stickstoffdruck in der Apparatur zu beobachten gestattete, vermieden.

Zur Reinigung wurde der Stickstoff zunächst durch eine Glassinterplatte verteilt und durch einen Turm C, der mit alkalischer Hydrosulfidlösung gefüllt war, durchgeleitet. Auf diesen Turm folgten zum Abstreifen eventuell übergehender Tropfen und Aufnahme eventuell auftretenden Schwefelwasserstoffes eine Waschflasche D mit Kalilauge, sodann 2 Drexelsche Waschflaschen E und F mit salzsaurer Chromchlorürlösung, dann eine Flasche G mit konzentrierter Schwefelsäure und zum Schluß auf Dunkelrotglut erhitzte Kupferspäne H. Eine Schwärzung des Kupfers wurde bei dieser Reinigung nicht beobachtet, was eine weitgehende Sauerstofffreiheit bewies.

Für die Versuche mit Stickoxyd wurde das Stickoxyd in bekannter Weise durch Eintropfen von einer kaltgesättigten

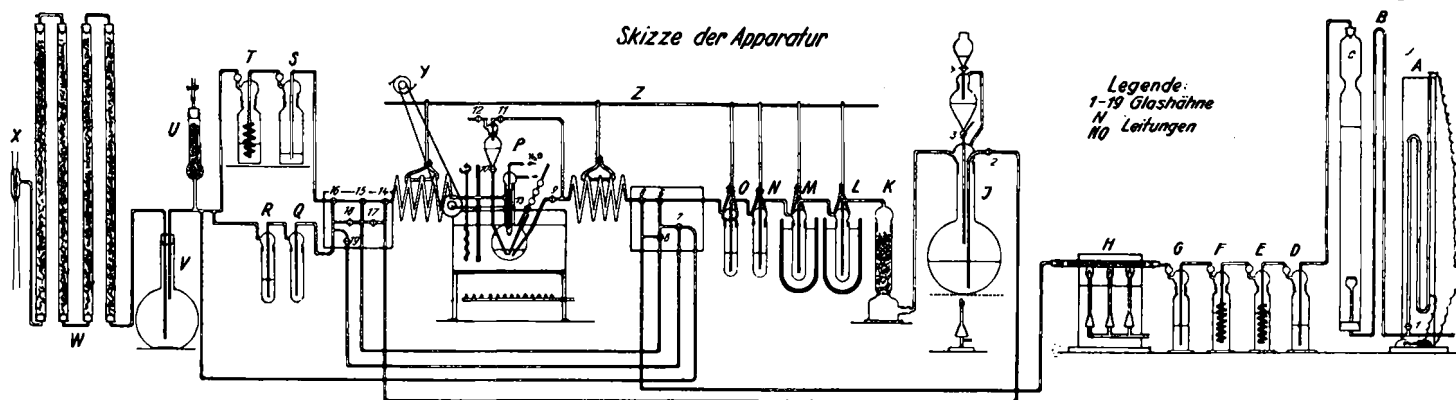


Abb. 1.

Natriumnitritlösung in Schwefelsäure und Ferrosulfat entwickelt (I). Da das so entwickelte Gas immer Spuren von  $\text{NO}_2$  enthält, wurde es zunächst in einem Turm K über mit Kalilauge getränkten Bimsstein geleitet und dann in zwei hintereinandergeschalteten Ausfrierapparaten L und M mit Kohlensäureschnee und Aceton in Dewargefäßen auf  $-85^\circ$  gekühlt. Als Kohlensäureschnee wurde vorteilhaft von den Vereinigten Eisfabriken Wien erzeugtes Trockeneis (feste Kohlensäure in Würfelform) verwendet. Hinter der Ausfriereinrichtung befindet sich ein Gefäß N mit Grieschem Reagens, das erst nach 1 h Durchleiten eine schwach rosa Färbung annahm, so daß das NO praktisch frei von höheren Stickoxyden war. Hinter dieser Flasche befand sich noch eine Waschflasche O mit konzentrierter Schwefelsäure, um das Gas zu trocknen.

Hinter dem Reaktionsapparat befanden sich zwei Waschflaschen R und Q mit konzentrierter Schwefelsäure, um die beim Versuch entweichenden nitrosen Gase aufzufangen. Parallel dazu befand sich ein Ruhegefäß S und dahinter eine weitere Flasche T mit Grieschem Reagens, um die Sauerstofffreiheit hinter der Apparatur prüfen zu können. Die Gase entweichen dann unter Zusaugen von Luft nach Passieren eines Reaktionsgefäßes V mit Wasser durch Türme W, welche mit festen Kalistücken gefüllt waren, zwecks Absorption der restlichen nitrosen Gase. Die ganze Apparatur war entweder verschmolzen oder mit Schlifffen verbunden, um jeglichen Gummi zu vermeiden. Der Gang eines Versuches unter Stickstoff war folgender:

Die Apparatur wurde zunächst durch Durchleiten während etwa 3 bis 4 h mit Stickstoff gefüllt. Sodann wurde der Schliff des Reaktionsgefäßes leicht gelüftet, und aus einer Pipette ließ man  $10 \text{ cm}^3$  Nitrose in das Reaktionsgefäß einfließen. Nach Schließen des Schliffes wurde in dem oberen Trichter die berechnete Menge Verdünnungssäure eingegeben und weiterhin 1 h Stickstoff durchgeleitet. Zum Versuch wurde dann der Hahn des Trichters geöffnet und die Verdünnungssäure im gewünschten Tempo zulaufen gelassen. Die Reaktionstemperatur wurde an einem im Innern befindlichen Thermometer gemessen. Bei Versuchen in Stickoxydatmosphäre wurde zunächst in gleicher Weise verfahren, aber nach der zweiten Auspülung der Apparatur mit Stickstoff der Stickoxydstrom eingeschaltet und vor dem Versuch etwa  $1\frac{1}{2}$  h Stickoxyd durchgeleitet, sodann der Versuch in gleicher Weise angestellt.

### V Versuchsergebnisse.

In Tabelle 2 sind eine Reihe von Versuchen, die in einer Stickoxydatmosphäre angestellt werden, zusammengestellt. Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, daß bei der Verdünnung einer nitrosen Säure von etwa  $83^\circ \text{ Bé}$  auf etwa  $60^\circ \text{ Bé}$  in einer Stickoxydatmosphäre Salpetersäurebildung nur im ganz untergeordneten Maße eintritt. Die Versuche 19 bis 21, welche sich nur durch die Zeit unterscheiden, zeigen, daß unter diesem Umstand sehr beträchtliche Mengen  $\text{HNO}_2$  gelöst bleiben,

Tabelle 2.

#### Versuche unter NO.

$10 \text{ cm}^3$  Nitrose mit  $1,095 \text{ g HSNO}_3 = 193,1 \text{ cm}^3 \text{ NO}$ ,  $14,090 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ ,  $d_{20^\circ} = 1,7831 = 63,5^\circ \text{ Bé}$ .  
Verdünnungssäure:  $20 \text{ cm}^3$  mit  $11,894 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ ,  $s = 1,3273$ .  
Säurekonzentration nach dem Versuch:  $60,3 \text{ Gew.-%} = 48,5^\circ \text{ Bé}$ .

Numer	Zeit d. Zugabe in min	Reaktionszeit in min	Mittlere Reaktions-temp. $^\circ \text{C}$	$\text{HNO}_2$ als $\text{cm}^3 \text{ NO}$ im Reaktionsgefäß	$\text{HNO}_3$ als Differenz in $\text{cm}^3 \text{ NO}$	$\text{HNO}_3$ in % der Ausgangssäure	$K = \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{HNO}_2]^3}$
8	*)	nicht genau gemessen	25	104,2	1,1	0,47	
9	*)		25	135,7	1,3	0,67	
10	10	50	25	125,1	0,9	0,47	
11	10	110	25	102,0	0,8	0,41	
12	10	170	25	93,6	0,8	0,41	0,441
13	20	220	25	90,2	0,6	0,31	0,370
14	10	50	50	75,3	0,6	0,31	0,635

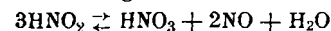
\*) Die Verdünnungssäure wurde rasch in die Nitrose einlaufen gelassen.

der Grenzwert scheint aber etwa bei  $90 \text{ cm}^3 \text{ NO}$  oder etwa 47% der ursprünglichen Konzentration zu liegen. Erhöhung der Temperatur verschiebt diese Restkonzentration auf etwa 39% der ursprünglichen Konzentration. Die in der 3. Spalte ausgerechnete Gleichgewichtskonstante bezieht sich auf die Konzentration Mol/Liter und 1 at NO-Druck. Die Gleichgewichtskonstante steigt mit der Temperatur, wenn auch nicht sehr stark, an.

Die in Tabelle 3 mitgeteilten Versuche beziehen sich auf den umgekehrten Vorgang. Hier wurde eine verdünnte Mischsäure bei  $50^\circ$  unter Stickoxydatmosphäre gehalten. Aus dem ersten Versuch, bei welchem die Salpetersäurekonzentration etwas hoch war, sieht man schon das Eintreten einer starken Reduktion der Salpetersäure durch das Stickoxyd zu salpetriger Säure. Der Versuch 2, der ungefähr in den Konzentrationsgrenzen der Versuche der Tabelle 1 liegt, zeigt, daß man auf diese Art auch von der Salpetersäure ausgehend zu der gleichen Gleichgewichtseinstellung kommt. Die Gleichgewichtskonstante fällt mit der für den umgekehrten Prozeß berechneten Versuche in den Fehlergrenzen zusammen.

### Versuche in Stickstoffatmosphäre.

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Versuche ergeben ein vollständig anderes Bild. Die Konzentration der  $\text{HNO}_2$  nimmt wesentlich schneller und auf wesentlich geringere Werte ab als bei den Versuchen unter Stickoxydatmosphäre. Bei den länger dauernden Versuchen ist die salpetrige Säure vollständig ausgeblasen, dafür tritt Salpetersäure in Mengen bis zu ungefähr 20% auf. Da die Bildung von 1 Mol. Salpetersäure nach der Gleichung 3 Mol  $\text{HNO}_2$  verbraucht werden also 30 bis 60%  $\text{HNO}_2$  unter diesen Umständen umgewandelt. Beim Versuch 19 wurde zunächst 95 min lang Stickoxyd durchgeleitet und dieses dann 80 min lang durch Stickstoff ausgetrieben. Die geringere Bildung von Salpetersäure erklärt sich daraus, daß schon ein Teil des  $\text{HNO}_2$  als  $\text{NO}_2 + \text{NO}$  während der ersten Behandlung entwichen ist. Die Versuche 26 und 27 zeigen, daß bei Erhöhung der Außentemperatur die Salpetersäurebildung offenbar durch schnelleres Entweichen des  $\text{HNO}_2$  als  $\text{NO} + \text{NO}_2$  zurückgedrängt wird. Diese Umwandlung entspricht offenbar der Gleichgewichtsverschiebung entsprechend der Gleichung

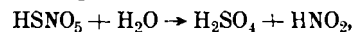


durch die Verminderung des Partialdruckes des NO. Die Reaktion hat einen verhältnismäßig längeren Verlauf.

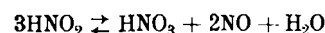
### Diskussion der Resultate.

Aus den Versuchen ergibt sich folgendes:

Der primäre Vorgang der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure entspricht der altbekannten Gleichung

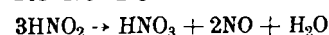


in einer Stickoxydatmosphäre tritt nur eine sehr geringfügige Bildung von Salpetersäure entsprechend dem Gleichgewicht



ein, die auch von seiten entsprechender Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische unter Stickoxyd sich einstellen.

Wird das Stickoxyd durch ein indifferentes Gas oder, wie aus den Vorversuchen hervorgeht, durch Luft ausgeblasen, so tritt entsprechend der Verminderung des Partialdruckes des NO die Reaktion



ein, nach welcher im günstigsten Falle etwa 60% der vorhandenen Nitrose reagiert, während der vorhandene

Tabelle 3. Versuche unter Ausgang von  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Nr.	Zeit der Zugabe in min	Reaktionszeit in min	Mittlere Reaktions-temperatur °C	$\text{HNO}_2$ in $\text{cm}^3$ NO im Reaktionsgefäß	$\text{HNO}_3$ in $\text{cm}^3$ NO als Differenz	$\text{HNO}_3$ in % Ausgangssäure	$K = \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{HNO}_2]^3}$	$\text{g H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3$ g in $\text{cm}^3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ g in $\text{cm}^3$	Endkonzentration in %
15	5	175	50	135,8	13,0	2,24					
16	5	175	50	48,0	0,2	0,16	0,817	12,20	0,54 0,12	18,31 4,00	29,65 16,85 15,25 60,3 59,7

Tabelle 4. Versuche in Stickstoffatmosphäre.

Nr.	Zeit der Zugabe in min	Re- aktions- zeit in min	Mittlere Reaktions- temperatur ° C	HNO <sub>2</sub> als cm <sup>3</sup> NO im Reak- tionsgefäß	HNO <sub>3</sub> als cm <sup>3</sup> NO (Differenz)	HNO <sub>3</sub> in % Ausgangs- säure	K = $\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2]^3}$	HSNO <sub>5</sub> g/10 cm <sup>3</sup> = cm <sup>3</sup> NO		Verdünnungssäure g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in cm <sup>3</sup>		Endkonz. der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in %
17	12	168	25	3,51	37,4	19,37		1,095	193,1	11,618	20,00	60,3
18	20	130	25	1,36	29,8	15,42		1,095	193,1	11,618	20,00	60,3
19	40	95, 180*)	25	3,57	23,2	12,01		1,095	193,1	11,618	20,00	60,3
20			17—72	—	32,88	15,9		1,169	206	8,85	30,00	50
21			19—81	—	31,00	15,0		1,169	206	8,85	30,00	50
22			17—85	—	36,68	17,7		1,169	206	8,85	30,00	50
23			18—85	—	36,40	17,6		1,169	206	8,85	30,00	50
24			19—73	—	29,48	18,1		0,9245	163	8,85	30,00	50
25			20—70	—	32,5	20,0		0,9245	163	24,36	40,00	60
26			70—74	—	17,54	11,8		0,8500	150	10,14	20,10	63
27			52—60	6,84	12,82	9,6		0,8500	143	10,00	20,00	62,5

\*) Bei diesem Versuch ging die Reaktion 95 min in NO-Atmosphäre vor sich, die weiteren 180 min wurde Stickstoff durchgeleitet.

Rest  $\text{NO} + \text{NO}_2$  ausgetrieben wird. Die Reaktion verläuft auch bei höheren Temperaturen nicht sehr schnell.

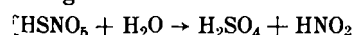
Für die Theorie des Kammerprozesses ergeben sich gegenüber den Ausführungen in meiner Arbeit „Zur Theorie der Schwefelsäure-Kammerreaktion“<sup>7)</sup> wesentliche Vereinfachungen. Da in der Kammer neben der  $\text{HNO}_2$  immer  $\text{SO}_2$  vorhanden ist, wird die nicht sehr schnelle Autoxydation der salpetrigen Säure gegenüber der sicher sehr schnell vor sich gehenden Oxydation von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  durch  $\text{HNO}_2$  langsam eintreten. Die direkte Oxydation durch Salpetersäure wird also nur dann eintreten, wenn Salpetersäure als solche zur Ergänzung der Stickoxydverluste zugegeben wird, oder evtl. durch Absorption von  $\text{NO}_2$  entsteht, und kann infolgedessen als Nebenreaktion in der Kammer behandelt werden. Danach ergibt sich für die gesamten Vorgänge sowohl in der Kammer wie im Turmsystem das am Schluß mitgeteilte einfache Schema, welches in fünf Gleichungen die Hauptreaktionen der Kammerverfahren zusammenfaßt. Die direkte Oxydation von  $\text{SO}_2$  durch Nitrosylschwefelsäure wurde entsprechend der früheren Arbeit außer Betracht gelassen. Auch hierüber hoffen wir in Bälde Genaueres berichten zu können.

Selbstverständlich sind in diesem Schema die Nebenreaktionen, welche die Stickstoffverluste durch Reduktion zu  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{N}_2$  bedingen, nicht berücksichtigt.

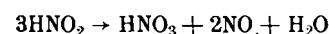
#### Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure beim Verdünnen einer etwa 80%igen Schwefelsäure enthaltenden Nitrose auf eine Säure von

etwa 60% ergaben, daß die Hydrolyse primär sehr schnell nach der Gleichung



erfolgt und daß in der Stickoxydatmosphäre nur eine minimale Bildung von Salpetersäure im Laufe längerer Zeit auftritt. Beim Ausblasen mit Luft oder Stickstoff tritt die Reaktion



bis zu 60%, aber verhältnismäßig langsam ein. Die restliche salpetrige Säure wird bei längerem Durchblasen quantitativ ausgetrieben. Auf Grund dieser Versuche kann für die Hauptreaktionen in Türmen oder Kammern folgendes außerordentlich einfache Schema aufgestellt werden:

Art der Reaktion	Reaktionsgleichung	Ort der Reaktion
I. Gasreaktion (Gasphase)	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	In allen Teilen des Systems
II. Auflösungsreaktionen (Phasengrenze gasförmig-flüssig)	a) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ b) $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HSNO}_5$ c) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$	Glover, Kammern und Reaktionstürme Gay-Lussac, teilweise in Kammern und Reaktionstürmen Glover, Kammern und Reaktionstürme
III. Hydrolysenreaktion (flüssige Phase)	$\text{HSNO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$	Glover, Kammern und Reaktionstürme
IV. Oxydationsreaktion (flüssige Phase)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	Glover, Kammern und Reaktionstürme

[A. 85.]

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 821 [1931].

## Über eine rationelle Methode zur Analyse natürlicher Magnesiumsilicate.

Von Dipl.-Ing. M. BICHOWSKY und Dr.-Ing. J. GINGOLD, Berlin.

(Eingeg. 29. August 1932.)

In der Technik, speziell in der Keramik, sind viele Methoden der rationellen Tonanalyse bekannt geworden. Dagegen haben die Verfahren zur Untersuchung der natürlichen wasserhaltigen Magnesiumsilicate, vor allem Talk und Speckstein, bei weitem nicht den Grad von Einfachheit erlangt wie die Tonanalyse. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die natürlichen Ma-

gnesiumsilicate erst verhältnismäßig spät das Interesse der keramischen Technik gefunden haben.

Die normale chemische Analyse der wasserhaltigen Magnesiumsilicate Talk und Speckstein und anderer umfaßt die Bestimmungen von 1. Glühverlust, 2.  $\text{SiO}_2$ , 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5.  $\text{MgO}$ . Häufig kommt die Bestimmung von  $\text{CaO}$  hinzu, selten und nur für geringe Mengen