

schnittenen Streifen zeigten bei Acetylcellulosen, die aus Fasern mit steigender Wasservorquellung hergestellt worden sind, steigende Reißfestigkeiten. Das Maximum dieser Reißfestigkeiten wurde bei Acetylcellulosen erreicht, die aus mit 20% Wasser vorgequollenen Fasern hergestellt waren (vgl. Abb. 7 [Th.]). (Bemerkenswert ist, daß die Reißfestigkeit der aus absolut trockenen Fasern hergestellten Acetylcellulosen durchweg größer war als die der aus lufttrockenen Fasern erhaltenen.) Während eine Vorquellung mit Eisessig die Reaktionsgeschwindigkeit, wie oben gesagt, beschleunigt, ist eine Einwirkung auf die Reißfestigkeit der aus solchen Fasern erhaltenen Acetatfilme nicht zu konstatieren.

Aus den Primäracetaten wurden unter stets gleichen Bedingungen Sekundäracetate hergestellt und die Reißfestigkeit ihrer Filme untersucht. Sie zeigten sämtlich analogen Gang zu denen der Primäracetate (Abb. 8).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Acetylierungsvorgang bei Cellulosefasern nicht aus-

schließlich mikroheterogen verläuft, sondern bei trockenen oder lufttrockenen Fasern deutlich makroheterogen einsetzt. Steigert man den Quellungsgrad der Fasern vor der Veresterung, so geht diese bei den verschiedenen untersuchten Fasern in den micellarheterogenen Reak-

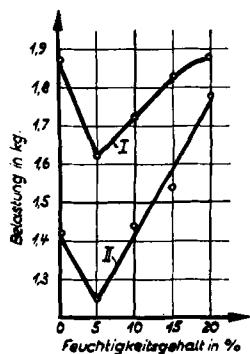


Abb. 7. Baumwoll-Triacetate. I = Homogen. II = Heterogen.

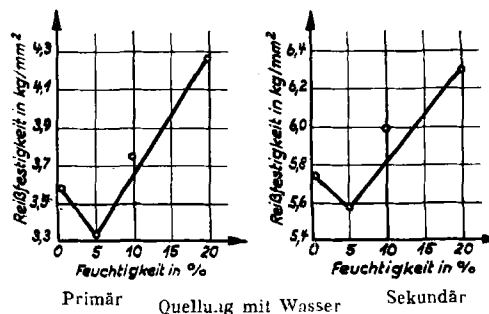


Abb. 8. Primär- und Sekundäracetate aus Bagasse. Topochemisch.

tionstyp über unter weitgehender Angleichung der bei den trockenen Fasern verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten.

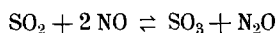
Der Karlsruher Hochschulvereinigung sind wir für Bereitstellung von Forschungsmitteln zu Dank verpflichtet. [A. 73.]

Über Reaktionen der Oxyde des Stickstoffs und des Schwefels. Das Nitrosisulfosäureanhydrid und seine reversible Umwandlung in das Nitrosylschwefelsäureanhydrid. (Auszug¹).

Von Prof. Dr. E. TERRES und Dr.-Ing. M. CONSTANTINESCU.

(Eingeg. 12. April 1934.)

Angesichts der sehr geringen Mengen Stickoxyd (1%), die im Bleikammerprozeß zu Stickoxydul und elementarem Stickstoff reduziert werden, schien es wünschenswert, festzustellen, ob nicht Schwefeltrioxyd das Stickoxydul zu Stickoxyd zurückoxydieren kann, d. h. ob die Reaktion

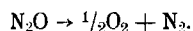


reversibel ist.

Die Versuche wurden in dem Temperaturgebiet 300 bis 900° angestellt, und es war vorauszusehen, daß gleichzeitig teilweise der irreversible Zerfall des Stickoxyduls eintreten und mit steigender Temperatur auch die Dissoziation des Schwefeltrioxyds von Bedeutung sein würde.

Das Reaktionsrohr bestand aus durchsichtigem Quarz und wurde vor Versuchsbeginn auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Feineinstellung der Gasmischung geschah auf Grund von Gasanalysen; die Strömungsgeschwindigkeit betrug 170 bzw. 250 cm³/h. Im Endgas waren zu erwarten: NO, N₂O, N₂, SO₃, SO₂ und O₂. Die Apparatur und die Absorptionsmethoden sind in der Originalarbeit ausführlich beschrieben; hier seien lediglich an Hand der Kurve (Abb. 1) die Reaktionsergebnisse der Einwirkung von Stickoxydul auf Schwefeltrioxyd mitgeteilt.

Die Bildung von Stickoxyd beginnt bei etwa 550° und nimmt mit steigender Temperatur zu; jedoch auch bei hohen Temperaturen übersteigt der NO-Gehalt nicht 1 Vol.-%. Die Oxydation des Stickoxyduls verläuft offenbar viel langsamer als der thermische Zerfall:



Die hierfür von Volmer und Mitarbeitern erhaltenen

¹ Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis der schwefeligen Säure“ als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 31. Juli 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.

Versuchsergebnisse wurden dazu benutzt, den rein thermischen Anteil der Stickstoffbildung zu ermitteln.

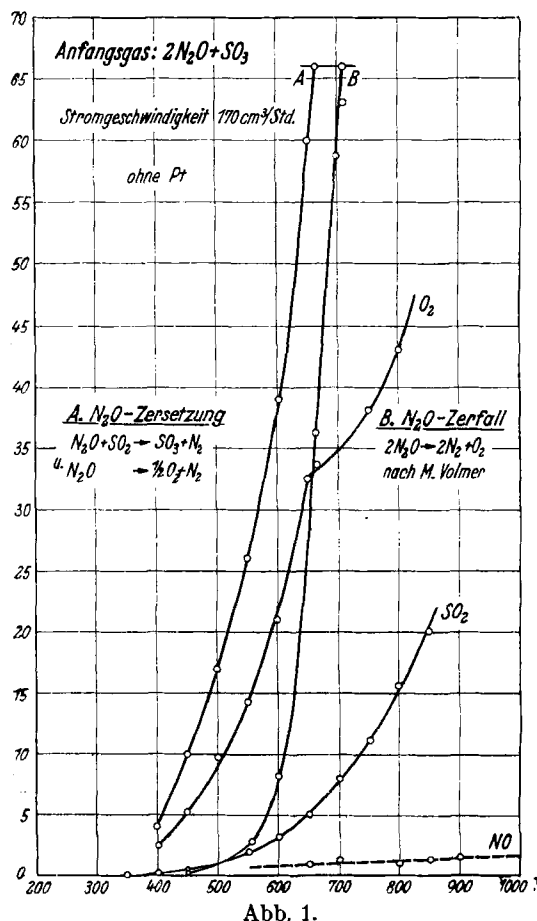
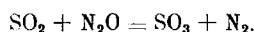


Abb. 1.

Zwischen diesen Werten (Kurve B) und den experimentell gefundenen Stickstoffwerten der Reaktionsgase

(Kurve A) besteht eine Differenz; zweifellos sind die höheren Versuchswerte dadurch verursacht, daß außerdem eine Reaktion stattfindet zwischen Stickoxydul und Schwefeldioxyd, das aus dem Trioxyd durch Dissoziation entstanden ist:



Der Anteil dieser Reaktion an der Stickstoffbildung übertrifft den durch thermischen Zerfall bedingten erheblich.

Oberhalb 680° ist alles Stickoxydul zerfallen bzw. mit Schwefeldioxyd umgesetzt; als sauerstoffliefernde Reaktion bleibt dann nur die mit der Temperatur steigende Dissoziation des Schwefeltrioxyds übrig, und dementsprechend zeigt die Kurve für Sauerstoff bei 650° eine Richtungsänderung.

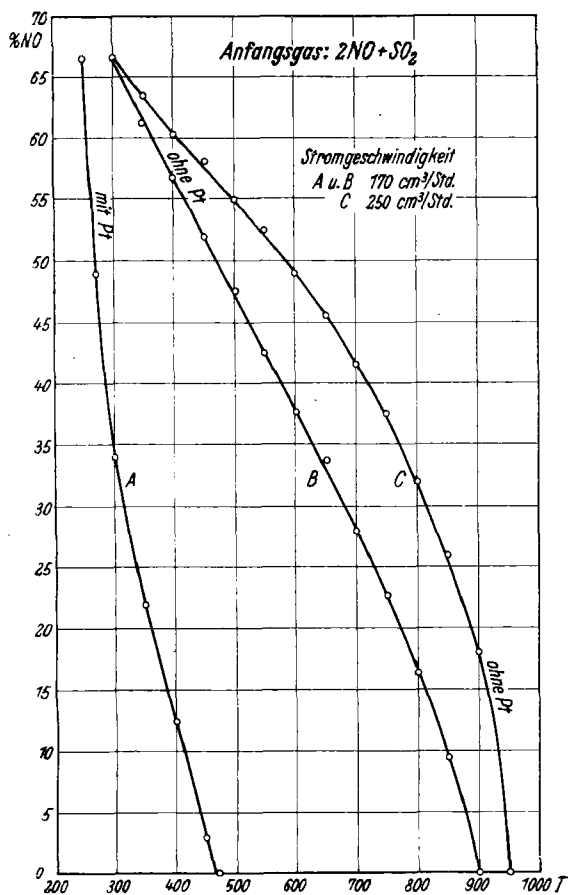


Abb. 2.

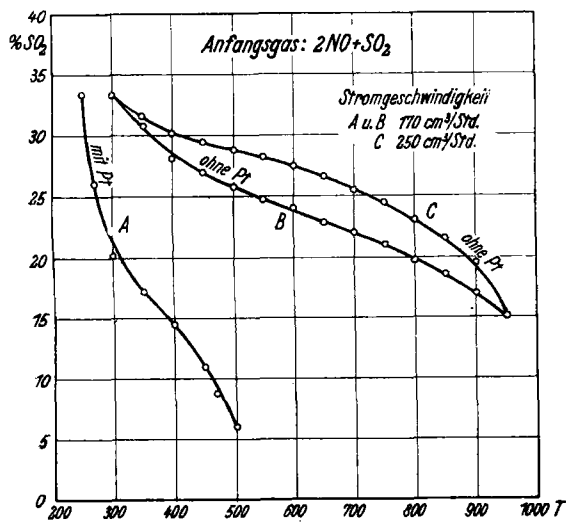


Abb. 3.

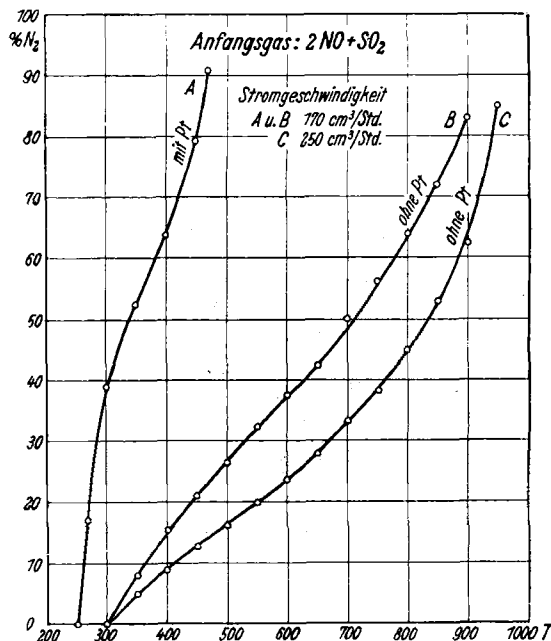


Abb. 4.

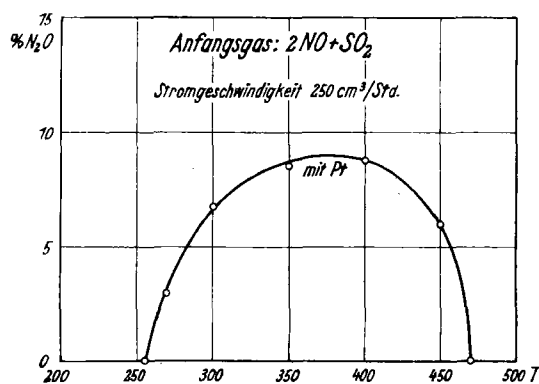


Abb. 5.

Bei den Gegenversuchen handelte es sich um die Untersuchung der Einwirkung von Stickoxydul auf Schwefeldioxyd. Die Versuchsanordnung blieb im Prinzip dieselbe, nur waren einige Änderungen für die Analyse der Endgase erforderlich. Diese enthielten nur NO, N₂ und SO₂. Das gemäß der Reaktion $\text{SO}_2 + 2\text{NO} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}$ gebildete Schwefeltrioxyd wurde durch Adsorption an der Quarzwand des Reaktionsrohres quantitativ aus der Reaktionszone herausgeführt und diffundiert an der Quarzwand entlang dem Gasstrom entgegen zum Eintrittsende des Rohres hin, wo es mit dem Stickoxydul des Gases unter Bildung kristallinischer Abscheidungen in Reaktion trat.

Die Resultate sind aus den Kurven (Abb. 2–5) zu sehen. Auffallend ist das Fehlen von Stickoxydul in den Endgasen; in Wirklichkeit ist es jedoch aus den Anfangsgasen entstanden, aber durch die irreversiblen Reaktionen wie durch Umsetzung mit Schwefeldioxyd bzw. durch thermischen Zerfall quantitativ verbraucht worden. Dies zeigen die Versuche mit Platinkatalysator; alle Reaktionen erfuhren eine Beschleunigung, aber vor allem wurde die Stickoxydulbildung stärker begünstigt als die Reaktionen, bei denen es wieder verbraucht wird. Bei 400° weist der Gehalt der Endgase ein Maximum an Stickoxydul auf, oberhalb 470° tritt es nicht mehr auf (Abb. 5).

Die Abwesenheit von Sauerstoff in den Endgasen erklärt sich daraus, daß der aus dem Stickoxydulzerfall

stammende Sauerstoff sofort Schwefeldioxyd oxydiert und als Trioxyd aus der Reaktionszone an die Quarzwand geführt wird. Infolgedessen findet hier auch keine Dissoziation des Schwefeltrioxyds statt.

Die obenerwähnten kristallinen Abscheidungen an dem aus dem Ofen ragenden Eintrittsende des Rohres

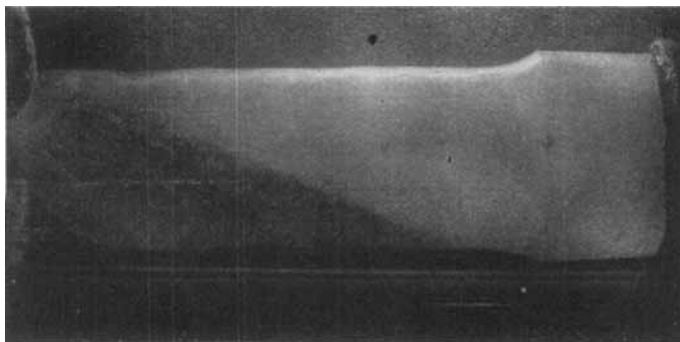


Abb. 6.

waren immer in zwei Zonen geteilt (Abb. 6). Die eine endigte stets bei einer Wandtemperatur von 93°; die quantitative Untersuchung des weißen Kristallpulvers ergab die Zusammensetzung: SO_3NO . Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wandelte es sich um in Nitrosylschwefelsäureanhydrid, die bekannten strahlig angeord-

neten Nadeln vom Schmp. 132°, die die zweite Zone im Reaktionsrohr bildeten. Wurde nämlich das aus dem Ofen ragende Rohrende kühl gehalten, so bildeten sich bei Temperaturen unterhalb 93° nur die weißen Kristalle von Nitrosisulfosäureanhydrid.

Der schlüssige Beweis für sein direktes Entstehen aus Schwefeltrioxyd und Stickoxyd konnte experimentell dadurch gegeben werden, daß beim Zusammenleiten eines langsamen NO -Stromes mit SO_3 -Dämpfen in einem Quarzrohr bei 90° der Körper SO_3NO entstand; desgleichen bildete er sich aus Schwefeldioxyd und Stickstoffdioxyd.

Zusammenfassung.

Nach den vorliegenden Resultaten steht also fest, daß die Reaktion $\text{SO}_2 + 2\text{NO} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}$ reversibel ist, aber durch irreversible Reaktionen und durch die Dissoziation von Schwefeltrioxyd gestört wird. Außer dem thermischen Zerfall von Stickoxydul ist die Umsetzung mit Schwefeldioxyd nach $\text{N}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{N}_2$ nachgewiesen und das Ausmaß des Ablaufs beider Reaktionen bestimmt worden. Als Nebenerscheinung konnte die Bildung des Nitrosisulfosäureanhydrids festgestellt und seine reversible Umwandlung oberhalb seines Schmelzpunktes von 93° in das Nitrosylschwefelsäureanhydrid messend verfolgt werden. [A. 56.]

Über die Reaktionen zwischen Stickstoffdioxid und Schwefeldioxyd in kondensierter Phase. (Auszug¹).

Von Prof. Dr. E. TERRES und Dr.-Ing. M. CONSTANTINESCU.

(Eingeg. 12. April 1934.)

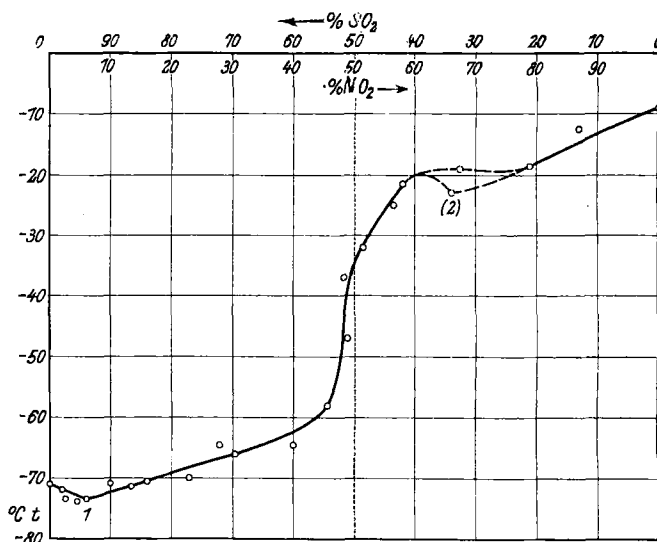
Nach den neuesten Forschungen von Berl und Mitarbeitern entsteht die Violetsäure unmittelbar aus Stickstoffdioxid, Schwefeldioxyd und Wasser; im weiteren Verlauf des Prozesses wird sie durch Stickstoffdioxid zu Nitrosylschwefelsäure oxydiert oder sie zerfällt unter direkter Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd. Andererseits wird Nitrosylschwefelsäure durch Schwefeldioxyd zu Violetsäure reduziert.

In der voranstehenden Arbeit haben wir die Bildung von Violetsäureanhydrid (Nitrosisulfosäureanhydrid) in gasförmiger Phase und seine reversible Umwandlung in der Schmelze in Nitrosylschwefelsäureanhydrid gezeigt. Jetzt lag uns daran, den „Angriffsmechanismus“ zwischen Stickstoffdioxid und Schwefeldioxyd in kondensierter Phase zu klären.

Leitet man in flüssiges Schwefeldioxyd bei ungefähr -70° Stickstoffdioxid ein, so wird es augenblicklich absorbiert; die Flüssigkeit ist erst farblos, wird dann grünblau und schließlich scheidet sich eine feste Substanz aus. Kühlt man mit flüssiger Luft, so erstarrt die ganze Flüssigkeit mit wachsendem NO_2 -Gehalt zu einer rosabis violettfarbigen Masse, die bei Erhöhung der Temperatur auf über -100° oberflächlich schmilzt, aber sofort wieder zu einer weißen Masse erstarrt. Diese weiße Masse zeigt in flüssiger Luft wieder die ursprüngliche Farbe, die Erscheinung ist also reversibel. Bei gewöhnlicher Temperatur und kleinen Konzentrationen an Stickstoffdioxid (bis 3%) bleibt die Flüssigkeit farblos, während bei höheren Konzentrationen alles in den weißen Bodenkörper übergeht und der Raum über der

Substanz sich leicht braun färbt. Mit Hilfe eines Pentanthermometers konnten so die Anfangsschmelzpunkte bei verschiedenen NO_2 -Konzentrationen durch regelmäßige Temperaturerhöhung bestimmt werden.

Der Verlauf der Kurve besagt, daß beim Mischen von Stickstoffdioxid und Schwefeldioxyd kein einfacher Lösungsvorgang vorliegt, obwohl nur ein Eutektikum



(bei 6% NO_2) sicher vorhanden ist. Die Wölbung weist auf die Bildung einer unstabilen Verbindung hin. Der Lage nach käme mit je 50% SO_2 und NO_2 eine Additionsverbindung SO_2NO_2 in Frage, die sich bei geringer Temperatursteigerung erst in SO_3NO (Nitrosisulfosäureanhydrid) umwandelt, das seinerseits in Gegenwart von Stickstoffdioxid auch unbeständig ist, denn das beständige Endprodukt bei allen Versuchen war stets der weiße Bodenkörper.

¹) Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis der schwefeligen Säure“ als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 31. Juli 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.