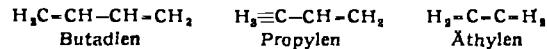
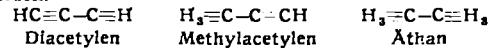


Fall bei der quantitativen Behandlung die Terme des gesamten  $\pi$ -Elektronensystems berechnet, unter Beteiligung aller Atome, welche untereinander verbunden und Träger von  $\pi$ -Elektronen sind, werden im letzteren Fall auch die quasi- $\pi$ -Elektronen der „Pseudo-H<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>)-Atome“ mit in die Rechnung einbezogen. Die Ermittlung der Elektronenzustände des Propylen (Hyperkonjugation 1. Ordnung) oder des Äthylens (Hyperkonjugation 2. Ordnung) stellt demnach ebenso ein 4-Elektronenproblem dar, wie diejenige des Butadiens.



Das gleiche gilt für die Behandlung des Diacetylens, Methylacetylen und Äthans, wobei jeweils die 4  $\pi_x$ - bzw. quasi- $\pi_x$ -Elektronen und die 4  $\pi_y$ - bzw. quasi- $\pi_y$ -Elektronen ein System für sich bilden.



Während jedoch bei der Durchführung der Berechnung nach der Methode der molekularen Elektronenzustände („molecular orbital method“<sup>33</sup>) im Falle des Butadiens (Diacetylen) jedem C-Atom das gleiche „Coulomb-Integral“  $\sigma_C$  und jeder  $\pi$ -Bindung das gleiche „Austauschintegral“  $\beta_{C-C}$  zugeordnet wird, muß beim Propylen bzw. Äthylen für jede quasi- $\pi$ -Bindung ein besonderer Parameter  $\beta_{C-H_3}$  eingesetzt werden. Zwischen den beiden Austauschintegralen  $\beta_{C-C}$  und  $\beta_{C-H_3}$  kann man einen Zusammenhang von der Form  $\beta_{C-H_3} = \eta \cdot \beta_{C-C}$  postulieren, wobei der Faktor  $\eta (> 1)$  der Tatsache Rechnung trägt, daß die quasi- $\pi$ -Elektronen wesentlich fester gebunden sind als die echten  $\pi$ -Elektronen. Der Wert dieses Faktors  $\eta$  kann empirisch aus dem Verhältnis der Bindungsenergien einer der Dreifachbindungen im Acetylen und der C-H-Bindung abgeschätzt werden. Er beträgt

nach R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown<sup>16</sup>) rund 4, wenn das Überdeckungsintegral  $S = 0$  gesetzt wird; rund 2, wenn man  $S = 0,25$  wählt. Die Säkulargleichung für das Propylen hat demnach folgendes Aussehen:

$$\left| \begin{array}{cccc} X & \eta & O & O \\ \eta & X & 1 & O \\ O & 1 & X & 1 \\ O & O & 1 & X \end{array} \right| - O, \quad \text{für den Fall } S = 0, \text{ und} \\ X = \frac{\alpha_{C-E}}{\beta_{C-C} - SE} \quad \text{für den Fall } S = 0,25$$

Die Rechnung kann noch dadurch verbessert werden, daß man bei Kenntnis der Atomabstände  $r$  im Moleköl die r-Abhängigkeit des Parameters  $\beta_{C-C}$  in Form eines Zusammenhangs  $\beta_{C-C}(r) = \rho(r) \beta^0_{C-C}$  berücksichtigt.  $\beta^0_{C-C}$  ist der „Normalwert“ des Austauschintegrals im Äthylen bei einem Abstand  $r = 1,33 \text{ \AA}$ . Zahlenwerte für die Funktion  $\rho(r)$  findet man bei Mulliken, Rieke und Brown<sup>16</sup>.

Wenn auch den Resultaten derartiger Rechnungen infolge ihres weitgehenden Näherungscharakters und der nicht ganz willkürlichen Festsetzung des Parameters  $\beta_{C-C}$  keine allzugroße Bedeutung beigemessen werden darf, so ermöglichen sie doch immerhin vergleichende Aussagen über den Einfluß von Methyl-Gruppen, hinsichtlich der Abhängigkeit von ihrer Stellung an aromatischen z. B. und heterocyclischen Systemen.

*Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, danke ich für Anregungen und Diskussionen über den behandelten Gegenstand.*

Eingeg. am 22. September 1952 [A 473]

## Neues Reagenz zur gewichts- und maßanalytischen Bestimmung des Nitrations

Von Prof. Dr.-Ing. HELMUT HARTMANN und Dipl.-Chem. G. BÄTHGE  
Aus dem anorganisch-chemischen Institut der TH. Braunschweig

Das Di-cyclohexyl-thallium(III)-Ion erlaubt die quantitative Bestimmung von Nitrat-Ionen, und zwar sowohl gravimetrisch als auch durch volumetrische Bestimmung des Flockungspunktes. Beleganalysen, Einzelheiten und Abwandlungen der Verfahren werden mitgeteilt.

Die geringe Löslichkeit einiger Di-organo-thallium-(III)-nitrate<sup>1)</sup> legte uns den Gedanken nahe, diese für eine Bestimmung des Nitrat-Ions auszuwerten. Unter einer großen Anzahl von uns untersuchter Verbindungen dieser Reihe erwies sich bisher das Di-cyclohexyl-thallium(III)-Ion als das am besten geeignete. Mit den analytisch gebräuchlichen Anionen Sulfat, Perchlorat und Acetat bildet es noch hinreichend gut lösliche Salze, um brauchbare Fällungslösungen herzustellen, andererseits aber ist das ausgefällte Nitrat so schwer löslich, daß sich der Niederschlag ohne wesentlichen Verlust gut auswaschen läßt. Die Filtration ist im Gegensatz zur Nitron-Fällung sehr gut. Der Umrechnungsfaktor liegt außerordentlich günstig: Fällung zu Nitrat gleich 0,1433. Trotzdem wäre das, namentlich weil auch das Di-cyclohexyl-thallium(II)-Ion kein spezifisches Nitrat-Reagenz darstellt, vielleicht kein wesentlicher Vorzug gegenüber den bisher gebräuchlichen Reagentien Nitron<sup>2)</sup> und Dinaphtho-dimethylamin<sup>3)</sup>. Aber über die gravimetrische Bestimmungsmöglichkeit hinaus gestattet das Di-cyclohexyl-thallium(III)-Ion die Anwendung zweier volumetrischer Bestimmungsmethoden. Aus

dem Flockungspunkt bei der direkten Titration läßt sich ein ungefährer Anhalt über die Nitrat-Menge gewinnen, genau läßt sie sich so bestimmen, daß man nach der Nitrat-Fällung überschüssiges Reagenz mit Oxalat aussäßt und überschüssiges Oxalat mit Permanganat zurücktitriert. Darüber hinaus läßt sich der Komplex mit rauender Salpetersäure quantitativ zerstören, so daß man Nitrat auch als Thallium bestimmen kann. Diese Methode ist im Prinzip seit Hansen<sup>4)</sup> zur Thallium-Gehaltsbestimmung der Di-organo-thallium(III)-salze in Gebrauch.

### Ausführung der Bestimmungen

Das Reagenz wird am besten in Form des Carbonates (s. u.) vorrätig gehalten und im Bedarfsfall in einer der drei erwähnten Säuren gelöst, wobei man die Art der Säure den in der zu untersuchenden Lösung außer Nitrat noch vorhandenen Ionen anpaßt. Sind keine Komplikationen für die Analyse bei Verwendung von Schwefelsäure zu erwarten, wählt man am zweckmäßigsten diese Säure. In Zweifelsfällen arbeitet man essigsauer. Zur Herstellung der Reagenzlösung für die gravimetrische und die Bestimmung nach der Zerstörung des Komplexes nimmt man so viel Säure, daß auf ein Mol Salz ein Mol Säure im Überschuß vorhanden ist. Das hat zwei Vorteile, einmal sind

<sup>1)</sup> R. J. Meyer u. A. Bertheim, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2051 [1904]; E. Krause u. A. v. Grosse, ebenda 58, 1933 [1925]; D. Goddard u. A. E. Goddard, J. chem. Soc. [London] 121, 256, 482 [1922].  
<sup>2)</sup> M. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 861, 4055 [1905].  
<sup>3)</sup> H. Rupe u. F. Becherer, Helv. Chim. Acta 6, 674, 685 [1923].

<sup>4)</sup> C. Hansen, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 9 [1870].

die sauren Di-cyclohexyl-thallium(III)-salze in Wasser leichter löslich als die neutralen, zum anderen ist die Kristallisation des Di-cyclohexyl-thallium(III)-nitrates im sauren Gebiete besser als im neutralen. Nur bei der Oxalat-Permanganat-Methode und bei Verwendung von Flußsäure muß man neutral arbeiten.

Es ist für die praktische Anwendung des Di-cyclohexyl-thallium(III)-Ions zur Nitrat-Analyse zu beachten, daß folgende Anionen, weil gleichfalls fällbar, störend wirken.

Chlorid	Cyanid	Carbonat	Sulfid	Nitrit	Chromat
Bromid	Cyanat	Oxalat	Sulfit		Permanganat
Jodid	Thiocyanat	Tartrat			

Hexacyano-ferrat-(II) u. (III).

Permanganat gibt nur in verdünnten Lösungen eine Fällung, in konzentrierten wird es zu Braunstein reduziert.

In stark saurer Lösung fallen hiervon nicht:

Carbonat	Sulfid	Nitrit	Chromat
Oxalat	Sulfit		Permanganat
Tartrat			

Eine Trennung dieser Anionen vom Nitrat läßt sich also erreichen, indem man die Fällung bei  $p_{\text{H}}^{\circ}$ -Werten zwischen 0–1 vornimmt. Verwendet man zum Ansäuern Schwefelsäure, so ist eine Konzentration dieser Säure bis zu 5%, bezogen auf die Gesamtmenge Analysen- plus Reagenzlösung, ohne Einfluß auf die Auswaage, allerdings muß sie vor dem Trocknen restlos ausgewaschen werden, weil man sonst Verkohlungserscheinungen an der Substanz beobachtet. Selbst Nitrit läßt sich auf diese Weise ziemlich genau von Nitrat trennen. Für Fehlertoleranzen unterhalb  $\frac{1}{2}$  Prozent erscheint es aber geraten, Nitrit nach der von Busch<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift vor der Fällung des Nitrates zu zerstören.

Die in saurer Lösung wie das Nitrat fällbaren Anionen fallen ohne Ausnahme auch mit Silber-Ion und können daher gegebenenfalls durch Umsetzung mit Silberfluorid-, -acetat oder -perchlorat vor der Nitrat-Bestimmung entfernt werden.

## A. Gravimetrische Methode

50–100 ml der Analysenlösung mit einem Nitrat-Gehalt von 50–100 mg werden in der Siedehitze mit 50–100 ml m/20 Reagenzlösung versetzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der Niederschlag am besten durch eine Glasfritte G 3 oder auch, geordnet nach der Schnelligkeit der Filtration, durch Filtertiegel A 3, A 2, G 4, A 1 filtriert, wobei im Interesse einer schnellen Filtration ein Trockensaugen möglichst zu vermeiden ist. Gewaschen wird etwa 2–5 mal mit je 10 ml eiskaltem Wasser. Der Niederschlag wird bei maximal 150 °C im Trockenschrank getrocknet.

Wägeform:	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{TiNO}_3$	Mol.-Gew.	432,694	
Umrechnungsfaktoren:				Faktor
Auf	$\text{HNO}_3$	Mol.-Gew.	63,016	0,1456
Auf	$\text{NO}_3$	Mol.-Gew.	62,008	0,1433

Aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen sind in der Tabelle 1 einige zusammengestellt, die unter verschiedenen Bedingungen teils als Analysen reiner Nitrat-Lösungen und teils als Trennungen durchgeführt wurden.

Dabei fällt auf, daß die Ergebnisse eine Streuung um den theoretischen Wert aufweisen. Das kann so erklärt werden, daß noch nicht ausgewaschenes Fällungsmittel die gefundenen Werte erhöht, in Lösung gegangenes Nitrat sie erniedrigt. Die Menge Waschwasser muß also möglichst so gewählt werden, daß sich die Fehler kompensieren.

Deshalb erscheint es geraten, den Niederschlag so lange auszuwaschen, bis das Fällungsmittel restlos entfernt ist, und die Menge dabei in Lösung gegangenen Nitrats durch eine Korrektur zu berücksichtigen. Man verfährt nach dieser Methode so, daß man den Niederschlag so lange mit Wasser auswäscht, bis das Filtrat durch Chlor-Ion nicht mehr getrübt wird, die Gesamtmenge Filtrat (Fällungsmittel plus Waschwasser) in Milliliter mißt, durch 150 (150 ml Wasser lösen etwa 1 mg  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{TiNO}_3$ ) teilt und den Quotienten in Milligramm der Auswaage zuschlägt. Die so erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

## B. Maßanalytische Methode

Die Analysenlösung muß frei sein von Kationen, die mit Oxalat fällbar sind. In der Siedehitze werden zur Analysenlösung genau 100 ml 0,05 n Reagenzlösung in Form des Di-cyclohexyl-thallium(III)-sulfates gegeben. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur setzt man genau 50 ml 0,1 n Oxalsäure hinzu. Beide Fällungen werden gemeinsam durch einen Filtertiegel filtriert und 2–5 mal mit je 10 ml eiskaltem Wasser gewaschen. In dem mit Schwefelsäure angeseuerten Filtrate wird die überschüssige Oxalsäure mit 0,1 n Permanganat zurücktitriert. Da die zugesetzte Menge Thal-

Angew. Nitrat	Zuges. Mengen anderer Stoffe	Angew. Säure	Vol. der Lsg.	Angew. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Ti}-$	Gefund. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{TiNO}_3$ g	Gefund. $\text{NO}_3$ g	Berechn. $\text{NO}_3$ g	Differenz	% Fehler
0,1765 g	—	—	100 ml	50 ml	0,8949	0,12824	0,12875	0,00051	-0,40
NaNO <sub>3</sub>				m/10 Sulf.					
25 ml	—	—	50 ml	100 ml	0,4354	0,06241	0,06201	0,00040	+0,65
0,04n KNO <sub>3</sub>				m/50 Acetat					
20 ml	0,2073 g	100 ml	120 ml	100 ml	0,8721	0,12499	0,12402	0,00097	+0,78
0,1n KNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		m/20 Sulfat					
20 ml	20 ml	100 ml	120 ml	100 ml	0,8671	0,12427	0,12402	0,00025	+0,20
0,1n KNO <sub>3</sub>	0,1n (COOH) <sub>2</sub>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		m/20 Sulfat					
20 ml	0,0502 g	—	50 ml	50 ml	0,3441	0,04932	0,04961	0,00029	-0,57
0,04n HNO <sub>3</sub>	KCl*)			m/40 Sulfat					
20 ml	0,0489	—	50 ml	50 ml	0,3444	0,04934	0,04961	0,00027	-0,55
0,04n HNO <sub>3</sub>	KCNS*)			m/40 Sulfat					

Tabelle 1. Gravimetrische Probeanalysen ohne Korrektur

\*) Chlorid und Rhodanid wurden vor der Nitrat-Fällung mit Silberfluorid entfernt

Vorgelegt ml n/5 KNO <sub>3</sub> F = 0,99640	NO <sub>3</sub> ber. g	Gef. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{TiNO}_3$ g	Gef. NO <sub>3</sub> g	Differenz	% Fehler	ml Filtrat	Zuschlag Korrektur g	Auswaage + Korrektur g	Gefunden NO <sub>3</sub> g	Differenz	% Fehler
17,5	0,2163	1,4878	0,2132	0,0031	-1,4	2000	0,0136	1,5014	0,2152	0,0011	-0,5
18,0	0,2224	1,5352	0,2200	0,0024	-1,1	1800	0,0120	1,5472	0,2217	0,0007	-0,3
18,1	0,2237	1,5352	0,2200	0,0037	-1,6	2000	0,0136	1,5488	0,2220	0,0017	-0,8
18,1	0,2237	1,5464	0,2216	0,0021	-0,9	1850	0,0126	1,5590	0,2234	0,0003	-0,1
18,2	0,2249	1,5425	0,2211	0,0038	-1,7	2000	0,0136	1,5561	0,2230	0,0019	-0,9
18,7	0,2311	1,5987	0,2291	0,0020	-0,9	1200	0,0080	1,6067	0,2303	0,0008	-0,3

Tabelle 2. Gravimetrische Probeanalysen mit Korrektur

Diese Analysen wurden von Chemiestudenten im quantitativen Praktikum des anorganisch-chemischen Instituts der TH Braunschweig ausgeführt

lum-Reagenz und die Oxalsäure einander äquivalent sind, entspricht der Permanganat-Verbrauch dem vorgelegten Nitrat.

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ n Permanganat} = 6,3016 \text{ mg Salpetersäure} \\ = 6,2008 \text{ mg Nitrat}$$

Wegen der geringen Haltbarkeit der Thallium-Reagenzlösung ist es genauer, jeweils eine Kontrollbestimmung ohne Nitrat zu machen. In diesem Falle entspricht die Differenz im Permanganat-Verbrauch bei der Analyse mit und ohne Nitrat für ein Milliliter 0,1 Permanganat obiger Nitrat-Menge.

Vorgelegt Nitrat	Verbrauch n/10 KMnO <sub>4</sub>	Gef. g NO <sub>3</sub>	Ber. g NO <sub>3</sub>	Diffe- renz	% Fehler
20 ml 0,1 n HNO <sub>3</sub>	19,87	0,12319	0,12401	0,00082	-0,65
20 ml 0,1 n HNO <sub>3</sub>	19,92	0,12350	0,12401	0,00051	-0,41
0,1983 g KNO <sub>3</sub>	19,56	0,12126	0,12162	0,00036	-0,30

Tabelle 3  
Maßanalytische Probenanalysen (Oxalat-Permanganatmethode)

### C. Methode über die Thallium-Bestimmung nach der Zerstörung des Komplexes

Da das Molverhältnis Nitrat zu Thallium im Di-cyclohexyl-thallium(III)-nitrat nach der Analyse 1:1 ist, muß sich im Prinzip Nitrat auch über das Thallium bestimmen lassen, wenn eine restlose Zerstörung des Komplexes gelingt. Nimmt man die Zer-

### Experimentelles

#### Darstellung von Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonat

Die Alkylierung des Thallium(III)-Ions geschieht nach der zuerst von R. J. Meyer und A. Bertheim<sup>1</sup>) angewandten Methode der Umsetzung einer ätherischen Thallium(III)-chlorid-Lösung mit der entsprechenden Grignardschen Verbindung; zur Darstellung der Dicyclohexyl-Verbindung einer 0,1 molaren ätherischen Thallium(III)-chlorid-Lösung mit einer etwa 0,3 molaren Grignard-Lösung aus Cyclohexylchlorid und Magnesium in Äther. Das hierbei resultierende Gemisch von Thallium(I)-chlorid und Dicyclohexyl-thallium(III)-chlorid wird mit Silberfluorid oder -acetat umgesetzt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das überschüssige Silber-Ion mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrat vom Silberchlorid, -sulfid-Niederschlag befindet sich alles Di-cyclohexyl-thallium(III)-Ion und ein Teil des Thallium(I)-Ions als Fluorid. Aus dieser Lösung wird das Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonat nach dem Verkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mittels Soda gefällt, gewaschen bis zum Aufhören der Tl-J-Reaktion, nochmals in Schwefelsäure gelöst, mit Soda gefällt und gewaschen wie vorher und bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

Eine einfachere Gewinnung des Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonates wird z. Zt. bearbeitet.

Vorgelegt jeweils 20 ml n/5 KNO <sub>3</sub>	Ber. Nitrat g	Auswaage C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> TINO <sub>3</sub> g	Gefunden NO <sub>3</sub> g	Auswaage TlJ g	Gefunden NO <sub>3</sub> g	Differenz NO <sub>3</sub> aus C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> TINO <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> aus TlJ g	% Abweichung
Faktor der Lösung 0,99640	0,2475	1,7114	0,2453	1,3086	0,2449	0,0004	-0,16
		1,7103	0,2451	1,3078	0,2448	0,0003	-0,12
		1,7270	0,2475	1,3190	0,2468	0,0007	-0,29

Tabelle 4. Nitrat aus Thallium(I)-jodid (mit Vergleichswerten aus C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>TINO<sub>3</sub>)

störung mit rauchender Salpetersäure vor, so kann man das Nitrat einwandfrei aus dem nach der Vorschrift von F. Mach und W. Lepper<sup>2)</sup> gefällten Thallium(I)-jodid berechnen.

Dieses Verfahren ist aber für die praktische Nitrat-Bestimmung ohne Bedeutung, denn einmal vermehrt die doppelte Fällung die Fehlerquellen, zum anderen ist der Faktor Di-cyclohexyl-thallium(III)-nitrat/Nitrat günstiger als der vom Thallium(I)-jodid zu Nitrat und endlich ist es mit einem bedeutenden Mehraufwand an Zeit und Arbeitskraft verbunden. Nur wenn es gelingt, das Thallium quantitativ volumetrisch zu erfassen, wird das Verfahren sinnvoll.

<sup>2)</sup> F. Mach u. W. Lepper, Z. analyt. Chem. 68, 43 [1926].

#### Prüfung auf Reinheit

Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonat muß in Essigsäure vollkommen löslich sein. Zu dieser Prüfung wird etwa 1 g Salz mit 10 ml halbkonzentrierter Essigsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung gekocht und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung darf sowohl mit Schwefelwasserstoff als auch mit Kaliumjodid nur eine rein weiße Fällung geben, Silberacetat und Bariumacetat dürfen keine Fällung hervorrufen.

Eintrag am 15. November 1952 [A 480]

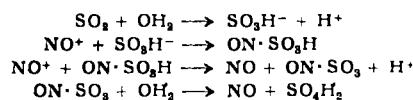
## Versammlungsberichte

### Marburger Chemische Gesellschaft und GDCh-Ortsverband Marburg

am 12. Dezember 1952

F. SEEL, Würzburg: Die Chemie des Nitrosyl-Ions<sup>1)</sup>.

Unter besonderer Berücksichtigung neuester Ergebnisse gab Vortr. eine systematische Darstellung seiner Arbeiten über die Chemie des Nitrosyl-Ions NO<sup>+</sup>. In jüngster Zeit wurde insbes. das Verhalten von Verbindungen mit „dreiwertigem“ Stickstoff gegenüber Systemen mit „vierwertigem“ Schwefel untersucht. Das bemerkenswerteste Ergebnis ist die Aufklärung des Bleikammerprozesses. Für den Chemismus der Schwefelsäure-Darstellung nach dem Bleikammerverfahren läßt sich – in engster Anlehnung an die Raschigsche Hypothese – das folgende allgemeine Schema aufstellen:



Im Gloverturm werden die Nitrosyl-Ionen von der in der Schwefel-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 44 [1949]; 62, 457 [1950]; 64, 458 [1952].

säure gelösten Nitrosylschwefelsäure (= Nitrosyl-hydrogensulfat, NO<sup>+</sup>SO<sub>4</sub>H<sup>-</sup>) geliefert, in den Bleikammern entstehen dieselben aus den vorhandenen Stickoxyden. Die blaue solvatisierte Form von ON<sup>+</sup>SO<sub>3</sub> ist beim Vorliegen bestimmter Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht mit den Systemen, welche zu ihrer Bildung führen, NO<sup>+</sup>, SO<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub> und ihren Zerfallsprodukten, NO und SO<sub>3</sub> (bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), beständig („blaue Säure“). Die sehr unbeständige rote Tieftemperaturform von ON<sup>+</sup>SO<sub>3</sub> kann nicht nur beim Abkühlen blauer Bleikammersäure, sondern auch beim Kondensieren von Stickoxyd auf Schwefeltetroxid beobachtet werden. Als Derivat der nicht isolierbaren Nitrososulfinsäure ON<sup>+</sup>SO<sub>3</sub>H (welche ebenso wie die blaue Säure ein Zwischenprodukt der Schwefelsäuresynthese darstellt) wurde die Verbindung NOF-SO<sub>2</sub><sup>2)</sup> (Nitrososulfurylfluorid, ON<sup>+</sup>SO<sub>2</sub>F) erkannt. Ein Beweis dafür, daß „dreiwertiger“ Stickstoff beim Bleikammerverfahren das eigentliche Oxydationsmittel ist, ergibt sich aus dem Verhalten der Systeme N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–SO<sub>2</sub>: Flüssiges N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydiert flüssiges SO<sub>2</sub> außerordentlich rasch, während reines N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> äußerst langsam auf SO<sub>2</sub> einwirkt. Die Bleikammersynthese beruht im Prinzip auf dem Prozeß N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> → 2 NO + SO<sub>3</sub> und nicht auf dem Vorgang NO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> → NO + SO<sub>3</sub>.

S. [VB 441]

<sup>2)</sup> G. Balz u. E. Mailänder, Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 [1934].