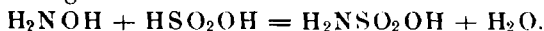


# 244. F. Raschig: Ueber das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure. II.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. März.)

In der vorigen Mittheilung <sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass Hydroxylamin beim Behandeln mit schwefliger Säure in saurer Lösung in Amidosulfonsäure übergeht:



Es lässt sich daraus schliessen, dass die Tendenz der schwefligen Säure, mit Stickstoffverbindungen unter Austritt eines an Schwefel gebundenen Wasserstoffatoms und einer an Stickstoff gebundenen Hydroxylgruppe zu Condensationsproducten zusammenzutreten, nicht beschränkt ist auf diejenigen Fälle, in denen das Reaktionsgemisch alkalisch reagirt. Man durfte also erwarten, dass der gleiche Reactionsverlauf, welcher für die Einwirkung der salpetrigen auf schweflige Säure in alkalischer Lösung gilt, sich auch in saurer Lösung wieder zeigen würde; nur musste das Endproduct ein anderes sein. Von dieser Anschauung ausgehend, konnte man mit Hilfe des schon neu-lich erwähnten Reactionsschemas die Veränderungen, welche freie salpetrige Säure durch freie schweflige Säure erleiden musste, vorhersagen:

—	—	—	4. $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ Nitrilosulfonsäure.
—	—	3. $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ Hydroxylamin- disulfonsäure.	7. $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ Imido- sulfonsäure.
—	2. $(\text{HO})_2\text{NSO}_3\text{H}$ Dihydroxylamin- sulfonsäure.	6. $\text{HONHSO}_3\text{H}$ Hydroxylamin- monosulfonsäure.	9. $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ Amido- sulfonsäure.
1. $(\text{HO})_3\text{N}$ Salpetrige Säure.	5. $(\text{HO})_2\text{NH}$ Dihydroxylamin.	8. $\text{HONH}_2$ Hydroxylamin.	10. $\text{NH}_3$ Ammoniak.

In alkalischer Lösung durchläuft die salpetrige Säure die Phasen 1, 2, 3, 4; das Kalisalz der Nitrilosulfonsäure ist das Endproduct. Vorausgesetzt, dass die Reaction in saurer Lösung den gleichen Weg einschlägt, dass also auch dabei Nitrilosulfonsäure entsteht, so wird dieselbe, da sie sich in freiem Zustande nur kurze Zeit hält, zuerst in Imidosulfonsäure (7) und schliesslich in Amidosulfonsäure (9) übergehen, welche gegen Säuren beständig genug ist, um längere Zeit in der Flüssigkeit existiren zu können. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn man annimmt, dass schon die auf dem Wege zur Nitrilo-sulfonsäure (4) entstehende Hydroxylamindisulfonsäure (3) dem Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 584.

fluss der vorhandenen freien Säure unterliege und in Hydroxylaminmonosulfonsäure (6) übergehe; dann wird die letztere mit schwefliger Säure zur Imidosulfonsäure (7) zusammentreten, aus welcher ebenfalls Amidosulfonsäure (9) entstehen müsste. Gleichgültig also, ob die Reaction den Weg 1, 2, 3, 4, 7, 9 oder 1, 2, 3, 6, 7, 9 oder schliesslich auch 1, 2, 5, 6, 7, 9 einschlägt, so muss doch, sofern überhaupt ein Condensationsvorgang und keine Reduction vorliegt, immer das gleiche Endproduct, die Amidosulfonsäure, entstehen, und man wird umgekehrt schliessen dürfen, dass eine solche, eine Condensation zwischen schwefliger und salpetriger Säure annehmende Anschauung richtig ist, sowie es gelingt, durch Einwirkung der beiden aufeinander in saurer Lösung die Amidosulfonsäure herzustellen.

Die Producte der Einwirkung von freier salpetriger auf freie schweflige Säure sind bereits mehrfach untersucht worden; man weiss, dass dabei, je nach den Umständen, Ammoniak, Hydroxylamin, Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd auftreten können; Amidosulfonsäure ist dabei noch nicht gefunden worden. Unter besonderen Bedingungen gelingt es jedoch, auch letztere aus dem Reaktionsgemisch zu isoliren. Wenn man in eine eiskalte verdünnte Lösung von wässriger schwefliger Säure in sehr feinem Strahl eine ebenfalls stark verdünnte und gut gekühlte Lösung von Kaliumnitrit einfliessen lässt und das erhaltene Gemisch, welches stark sauer reagirt und noch freie schweflige Säure enthalten muss, kräftig eindampft, die freie Schwefelsäure durch kohlen sauren Kalk entfernt und die Lösung weiter concentrirt, so krystallisirt zuletzt, nachdem sich grössere Mengen von schwefelsaurem Kali abgeschieden haben, amidosulfonsaures Kali heraus.

Damit ist bewiesen, dass zwischen salpetriger und schwefliger Säure in saurer Lösung eine ähnliche Condensation stattfindet, wie in alkalischer, und in der That lässt sich aus dieser Anschauung heraus das Auftreten aller der Stickstoffverbindungen, welche man bei dieser Reaction bereits beobachtet hat und bisher für Reductionsproducte der salpetrigen Säure hielt, mit Leichtigkeit erklären.

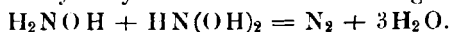
Das Ammoniak entsteht durch eine Zersetzung der Amidosulfonsäure, wie sie beim andauernden Erwärmen, also auch beim Eindampfen der Lösung davon, nicht zu vermeiden ist.

Hydroxylamin dürfte nur in solchen Fällen beobachtet werden, wo nicht genug schweflige Säure vorhanden war, um die salpetrige Säure bis in die Reihe der Sulfoderivate des Ammoniaks hin zu verwandeln. In diesem Falle muss der Condensationsprocess ganz oder theilweise bei der Hydroxylamindisulfonsäure stehen bleiben, und diese liefert beim Kochen mit Wasser Hydroxylamin.

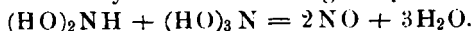
Stickoxydul entsteht in grosser Menge, wenn man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali (oder auch von freier salpetriger Säure) in eine starke Lösung von schwefliger Säure fliessen lässt, ohne dabei

zu kühlen. Dabei tritt starke Erwärmung ein; die Reaction bleibt unter diesen Umständen in ihrer ersten Phase, bei der Dihydroxylaminsulfonsäure  $(\text{HO})_2\text{NSO}_3\text{H}$  stehen, und diese zerfällt, statt sich weiter mit schwefliger Säure zu verbinden, unter dem Einflusse der höheren Temperatur und der vorhandenen freien Säure in Schwefelsäure und die hypothetische Verbindung  $(\text{HO})_2\text{NH}$  (Dihydroxylamin), von der je zwei Moleküle sich zu Stickoxydul und Wasser umsetzen. Doch ist zu bemerken, dass auch, wenn eine beträchtliche Stickoxydulentwicklung zu constatiren war, die Lösung nachher noch grössere Mengen von Ammoniak enthielt; ein Theil der salpetrigen Säure war also auch dann bis in das Endproduct der ganzen Reaction übergeführt worden.

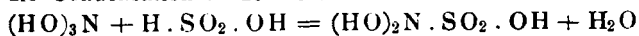
Das Auftreten von Stickstoff kann auf zweierlei Weise erklärt werden, entweder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ammoniak oder seine Sulfoderivate, oder aber durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dihydroxylamin nach der Gleichung:



Es bleibt also nur noch zu zeigen, wie Stickoxyd bei der Reaction entstehen kann. Zu einer Erklärung dafür gelangt man, wenn man das Verhalten der drei aufeinanderfolgenden Verbindungen Ammoniak, Hydroxylamin und Dihydroxylamin zum letzten Gliede der Reihe, der salpetrigen Säure, betrachtet. Ammoniak liefert bekanntlich, mit salpetriger Säure zusammengebracht, Stickstoff, Hydroxylamin giebt damit, wie ebenfalls nachgewiesen ist, Stickoxydul, Dihydroxylamin oder was dasselbe ist, nascirendes Stickoxydul, sollte folgerichtig Stickoxyd liefern. Diese von vornherein wahrscheinliche Entstehung von Stickoxyd beim Behandeln von salpetriger Säure mit nascirendem Stickoxydul lässt sich leicht nachweisen mit Hülfe der in der vorigen Mittheilung besprochenen Salze, welche beim Ansäuern ihrer Lösung Stickoxydul entwickeln. Wird z. B. sulfazinsaures Kali in wässriger Lösung mit einer schwach essigsauren oder schwefelsauren Kaliumnitritlösung, welche an sich keine Gasentwicklung zeigt, versetzt, so entsteht ein farbloses Gas, welches sich an der Luft röthet, also Stickoxyd. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

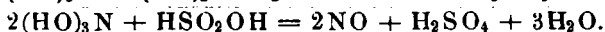
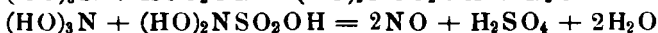
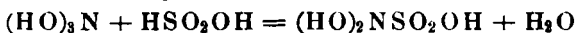


Nun tritt Stickoxyd bei der Einwirkung der salpetrigen auf schweflige Säure nur dann auf, wenn salpetrige Säure im Ueberschuss vorhanden ist. z. B. in grosser Menge dann, wenn man schweflige Säure in eine Kalium- oder Natriumnitritlösung einströmen lässt. Es ist klar, dass unter diesen Umständen wegen Mangel an schwefliger Säure die Condensation in der ersten Phase stehen bleiben muss:



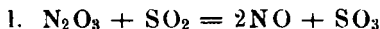
Es entsteht also Dihydroxylaminsulfonsäure, welche für sich in Stickoxydul und Schwefelsäure zerfallen würde; bei Anwesenheit von

mehr salpetriger Säure wirkt dieses nascirende Stickoxydul sofort darauf ein und es entsteht Stickoxyd. Die Bildung von Stickoxyd wird also durch die Summe von zwei Gleichungen ausgedrückt, deren jede für sich verfolgbare ist:

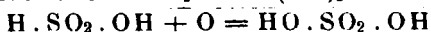
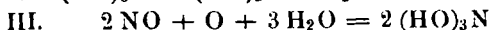
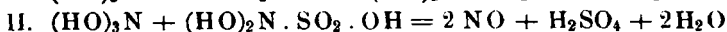
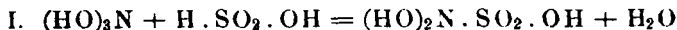


Alle beim Zusammentreffen von schwefliger mit salpetriger Säure auftretenden Erscheinungen finden also eine einfache Erklärung, sowie man annimmt, dass die salpetrige Säure nicht eine Reduction erfährt, sondern eine Condensation mit der schwefligen Säure eingeht, und dass erst secundär die Condensationsproducte derart zerfallen, dass es den Anschein gewinnt, als habe eine Reduction stattgefunden.

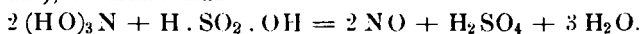
Auch der Process der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern kann auf dieselbe Weise erklärt werden. Man ist jetzt allgemein der Ansicht, dass die im Bleikammerprocess wirkende Stickstoffverbindung die salpetrige Säure ist, und dass bei der Schwefelsäurebildung zwei Processe neben einander herlaufen; im einen wird die schweflige Säure durch die salpetrige Säure oxydirt, im zweiten geht das bei dieser Oxydation entstehende Stickoxyd mit Hülfe von Sauerstoff wieder in salpetrige Säure über. Man hat also die beiden Gleichungen:



Will man aber den Bleikammerprocess in Einklang mit den jetzt gesammelten Erfahrungen bringen, also nicht mehr als Reductionsprocess, sondern als Condensationsprocess auffassen, so kommt man zu dem Schluss, dass die erste dieser beiden Gleichungen, nach welcher Stickoxyd entsteht, mit Zuhülfenahme von drei Molekülen Wasser in die beiden Gleichungen aufzulösen ist, welche vorhin zur Erklärung der Entstehung des Stickoxyds beim Behandeln von schwefliger mit einem Ueberschuss von salpetriger Säure dienen. Demnach besteht also der Bleikammerprocess aus drei Phasen; in der ersten tritt ein Molekül salpetriger Säure mit einem Molekül schwefliger Säure unter Wasseraustritt zu Dihydroxylaminsulfonsäure zusammen, in der zweiten wird dieses Zwischenproduct durch salpetrige Säure in Schwefelsäure und Stickoxyd zerlegt, in der dritten oxydirt sich das entstandene Stickoxyd wieder zu salpetriger Säure. Diese Umsetzungen werden durch folgende drei Gleichungen ausgedrückt:



Diese Auffassung des Bleikammerprocesses stimmt in der That mit vielen Eigenthümlichkeiten desselben auf das Beste überein. Vor allen Dingen geht erst aus ihr klar hervor, wesshalb wasserfreie schweflige Säure auf wasserfreie salpetrige Säure (vorausgesetzt, dass dieselbe überhaupt im Gaszustande existirt) gar nicht einwirkt. Wenn der Bleikammerprocess, wie man bisher meinte, auf einer Reduction beruht, so sieht man nicht wohl ein, weshalb eine solche Reduction nur eintritt bei Gegenwart von recht erheblichen Mengen von Wasser. In der neuen Theorie findet sich eine solche Anomalie nicht; denn hier bildet der Wasserstoff einen integrirenden Bestandtheil der in ihr fungirenden Moleküle; sowie kein Wasserstoff vorhanden ist, kann keine Condensation unter Wasseraustritt stattfinden. Aber die Praxis der Schwefelsäurefabrikanten stimmt noch weiter mit der Theorie, wie sie eben dargelegt wurde, überein. Addirt man die beiden ersten der angeführten Gleichungen, welche allein auf die Schwefelsäurebildung Bezug haben. (die dritte stellt ja nur die Regeneration der salpetrigen Säure dar), so erhält man:



Auf jedes Molekül Schwefelsäure entstehen also drei Moleküle Wasser. Dazu passt sehr gut, dass erfahrungsgemäss der Kammerprocess am glattesten vor sich geht, wenn die entstehende Rohsäure das specifische Gewicht 1.55 besitzt, was sehr genau der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Ferner kommt man erst auf Grund der neuen Theorie zu einer klaren Vorstellung über die Natur der Stickstoffverluste im Kammerprocess. Man wusste bisher nicht sicher, in welcher Form die Salpetersäure, welche permanent in die Kammer eingeführt werden muss, während theoretisch eine gewisse Menge davon zur Herstellung einer unbegrenzt grossen Menge von Schwefelsäure genügen sollte, verloren geht. Meist nimmt man an, es finde eine weitergehende Reduction der salpetrigen Säure zu Stickoxydul statt; Lunge ist dagegen geneigt, einer mechanischen Fortführung durch ungenügende Absorption der nitrosen Dämpfe im Gay-Lussacthurm und durch Lösung von salpetriger Säure in der Kammersäure das Wort zu reden. Letztere Ansicht kann nicht gut richtig sein, weil es dann gelingen müsste, durch Vervollkommen der Absorptionsapparate den Stickstoffverlust auf ein Minimum zu reduciren, während alle Versuche, die man in dieser Hinsicht gemacht hat, dafür sprechen, dass ein gewisser Stickstoffverlust mit dem Kammerprocess unzertrennlich verknüpft ist. Zu einer Erklärung dieser Verluste gelangt man leicht, wenn man bedenkt, dass die Dihydroxylaminsulfonsäure nur dann in Schwefelsäure und Stickoxyd übergeht, wenn jedes Molekül davon im Augenblick des Zerfalls mit einem Molekül salpetriger Säure zusammentrifft. Bleibt ein solches Zusammentreffen einmal aus, so zerfällt sie in

Schwefelsäure und Stickoxydul, und letzteres ist natürlich für den Bleikammerprocess verloren; kommt aber Dihydroxylaminsulfonsäure im Augenblick des Zerfalls gar mit schwefliger Säure zusammen, so geht der Condensationsprocess weiter, es entsteht Hydroxylaminsulfonsäure, welche ebenfalls dem Kammerprocess nicht nützen kann; es kann sogar Nitrilosulfonsäure auftreten. Man sieht, dass man, um Nebenreactionen zu vermeiden, dafür zu sorgen hat, dass jedem Molekül von Dihydroxylaminsulfonsäure möglichst oft Gelegenheit geboten ist, mit salpetriger Säure zusammenzutreffen; man muss also, — und damit stimmt die Praxis der Schwefelsäurefabrikanten überein — stets einen möglichst grossen Ueberschuss an nitrosen Dämpfen in der Kammer haben. Man hat ferner, im Fall die hier auseinandergesetzte Theorie richtig ist, zu erwarten, dass bei jedem Kammerprocess, vor Allem aber, wenn ein solcher Ueberschuss nitroser Gase nicht vorhanden ist, eine gewisse Menge von Nitrilosulfonsäure entsteht, welche natürlich, da sie gegen Säuren unbeständig ist, in Imidosulfonsäure, dann in Amidosulfonsäure übergehen und schliesslich in Gestalt von Ammoniak in Erscheinung treten muss. In der That lässt sich dies Auftreten von Ammoniak in den Bleikammern nachweisen; sobald der Betrieb so geregelt wird, dass die sich niederschlagende Kammersäure keine salpetrige Säure, wie es gewöhnlich der Fall ist, gelöst enthält, sondern etwas schweflige Säure, ist diese Säure ammoniakhaltig. In der chemischen Fabrik Griesheim bei Frankfurt a. M. wird eine Bleikammer derartig betrieben; in der Rohsäure aus dieser Kammer wurde einmal 0.0028 pCt., in einer andern Probe 0.0139 pCt. Ammoniak gefunden.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

---

**245. Karl Seubert: Nachtrag zu der Mittheilung über Zinnbromwasserstoffsäure.**

(Eingegangen am 8. April.)

Hr. Prof. K. Preis in Prag macht mich darauf aufmerksam, dass die Zinnbromwasserstoffsäure und einige ihrer Salze schon früher von ihm in Gemeinschaft mit B. Raýman dargestellt wurden.

Sie erhielten die Säure in farblosen feinen Nadeln von der Formel  $\text{H}_2\text{SnBr}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , das Natriumsalz zeigte die gleiche Zusammensetzung wie das von mir erhaltene.