

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Drittes Kapitel. Eigenschaften und Analyse der technisch angewendeten
Oxyde und Säuren des Schwefels

Drittes Capitel.

Eigenschaften und Analyse der technisch angewendeten Oxide und Säuren des Schwefels.

Schwefeldioxyd, SO_2

(Schweflige Säure, Schwefligsäureanhydrid).

Das Schwefeldioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein farbloses Gas von erstickendem Geruch, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend. Selbst bei Verdünnung mit sehr viel Luft hat es noch eine sehr schädliche Wirkung auf die Pflanzenwelt (vergl. unten) und auf den thierischen Organismus.

Schwefeldioxyd besteht aus 50 Gew.-Proc. Schwefel und 50 Proc. Sauerstoff. Sein Volumgewicht ist von verschiedenen Beobachtern zwischen 2,222 und 2,247 (Luft = 1) gefunden worden; die Berechnung aus dem Moleculargewicht ergibt 2,213. Ein Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,8634 g. Sein Ausdehnungscoefficient ist nicht genau gleich dem der Luft, sondern etwas größer, besonders bei niedrigeren Temperaturen, nämlich nach Amagat für jeden Grad C.

zwischen 0° und 10° : 0,004233	bei 150° : 0,003718
„ 10° „ 20° : 0,004005	„ 200° : 0,003695
„ 50° : 0,003846	„ 250° : 0,003685
„ 100° : 0,003757	

Seine specifische Wärme ist 0,1544 (Wasser = 1) oder 0,3414 (Luft = 1).

Die Dichte von gesättigtem Dampfe von gasförmigem Schwefeldioxyd (d. h. in Berührung mit flüssigem SO_2), im Verhältniß für Wasser von 0° als Einheit, ist nach Cailletet u. Mathias (Compt. rend. 104, 1563):

bei $7,3^\circ$ C. 0,00624	bei $45,4^\circ$ C. 0,0218
„ $16,5^\circ$ „ 0,00858	„ $58,2^\circ$ „ 0,0310
„ $24,7^\circ$ „ 0,0112	„ $78,7^\circ$ „ 0,0464
„ $37,5^\circ$ „ 0,0169	„ $91,0^\circ$ „ 0,0626

bei 100,6° C.	0,0786	bei 144° C.	0,2195
„ 123° „	0,1340	„ 152,5° „	0,3426
„ 130° „	0,1607	„ 154,9° „	0,4017
„ 135° „	0,1888	„ 156° „	kritischer Punkt.

Die Bildungswärme eines Molecils SO_2 ($= 64$) aus gewöhnlichem, rhombischem Schwefel ist nach Thomson $= 71\,080$ W.=E., nach Berthelot $= 69\,260$ W.=E.

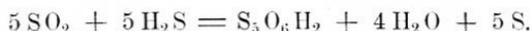
Durch mäßige Abkühlung kann Schwefeldioxyd selbst ohne Anwendung von Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche farblos und beweglich ist, fast dieselbe Lichtbrechung wie Wasser besitzt und bei -10° C. siedet. Wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur aus einem Behälter abläßt, so bleibt sie einige Zeit im flüssigen Zustande, indem die Verdampfung sie unter ihren Siedepunkt abkühlt. Ihr spezifisches Gewicht bei -20° ist $= 1,4911$, bei $0^\circ = 1,4333$, bei $+21,7^\circ = 1,3757$; ihre latente Wärme bei $0^\circ = 91,2$, bei $10^\circ = 88,7$, bei $20^\circ = 84,7$, bei $30^\circ = 80,5$. Ihre Dampfspannung ist

bei $0^\circ = 0,53$	Atmosphären Ueberdruck,
„ $10^\circ = 1,26$	„ „
„ $20^\circ = 2,24$	„ „
„ $30^\circ = 3,51$	„ „
„ $40^\circ = 5,15$	„ „

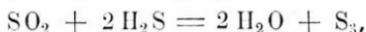
Die schweflige Säure entsteht beim Verbrennen des Schwefels und beim Erhitzen (Rösten) vieler Schwefelmetalle bei Luftzutritt; bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren sowohl auf die Salze der schwefligen Säure selbst (Sulfite) als auch auf diejenigen der unterschwefligen Säure (Hyposulfite = Thio-sulfate) und sämmtlicher Polythionsäuren; beim Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefel, oder von concentrirter Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle, organischen Körpern, manchen Metallen; beim starken Erhitzen des Dampfes von Schwefelsäureanhydrid oder von Schwefelsäurehydrat neben Sauerstoff und bezw. Wasser, und beim Glühen vieler Sulfate, wobei die zuerst frei werdende Schwefelsäure sofort in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt.

Es entsteht also auf sehr verschiedenen Wegen schweflige Säure durch Reductionsprocesse aus der Schwefelsäure. Andererseits aber geht mit noch größerer Leichtigkeit die schweflige Säure durch Oxydationsprocesse in Schwefelsäure über, und sie ist daher eines der häufigsten und wirksamsten Reductionsmittel. Unter gewissen Umständen (durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes oder sehr hoher Temperatur bei gleichzeitigem starken Druck) zerfällt die schweflige Säure in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid. Bei Gegenwart von Sauerstoff, z. B. aus der atmosphärischen Luft, oder von leicht Sauerstoff abgebenden Körpern, wie der höheren Oxyde des Stickstoffs, des Mangans, des Bleies, bilden sich Schwefelsäure oder deren Salze. Eine sehr wichtige Reaction ist auch diejenige mit Schwefelwasserstoff. Die trockenen Gase wirken, wie es scheint, gar nicht auf einander ein. Auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt keine Einwirkung ein, wenn die Temperatur über 400° ist (E. Mulder). Bei

gewöhnlicher Temperatur entsteht Wasser und Schwefel, daneben aber immer Pentathionsäure, nach der Gleichung:



Zugleich geht daneben her noch der Vorgang:



und wiegt der eine oder andere vor, je nach dem Verhältnisse der beiden Gase in der Mischung.

Mit Wasser bildet das Schwefeldioxyd, SO_2 , nicht die eigentliche schweflige Säure, SO_3H_2 , sondern nur unter bestimmten Verhältnissen eine feste Verbindung mit bedeutend mehr Wasser (9, 11 oder 15 H_2O auf SO_2), über welche noch keine volle Bestimmtheit herrscht. Das Schwefeldioxyd löst sich jedoch in ziemlich bedeutender Menge in Wasser, und diese Lösung verhält sich in jeder Beziehung, als ob sie die eigentliche Säure, SO_3H_2 , enthielte; daraus dunstet freilich schon bei gewöhnlicher Temperatur nur Schwefeldioxyd, SO_2 , ab. 1 Maß Wasser absorbiert bei 0,76 m Druck und 0° beinahe 80 Maß SO_2 . Der Absorptionscoefficient ist nach Bunsen und Schönfeld bei Temperaturen zwischen 0° und 20° :

$$79,789 - 2,6077t + 0,029349t^2,$$

zwischen 21 und 40° :

$$75,182 - 2,1716t + 0,01903t^2.$$

Die gesättigte Säure enthält bei 0° 68,861 Maß gasförmige SO_2 und hat ein Volumgewicht von 1,06091; bei 10° enthält sie 51,383 Vol. gasförmige SO_2 und hat das Volumgewicht 1,05472, bei 20° : 36,206 Vol. SO_2 , Volumgewicht 1,02386. Das absorbierte Gas entweicht nicht beim Gefrieren; beim Kochen erst nach längerer Zeit vollständig. Weingeist absorbiert ein viel größeres Volum schweflige Säure (bei 0,76 m Druck und 0° 328,62 Volum SO_2).

Eine nicht sehr abweichende Tabelle über die Löslichkeit von schwefliger Säure in Wasser und verschiedener Temperatur bei 0,760 m Quecksilberdruck findet sich im Jahresbericht von Kopp und Will für 1861, S. 54.

Giles und Shearer (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 503) geben die folgende Tabelle über den Procentgehalt der Lösungen von schwefliger Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten bei $15,5^\circ \text{C}.$:

Specif. Gew.	Procent SO_2	Specif. Gew.	Procent SO_2	Specif. Gew.	Procent SO_2
1,0051	0,99	1,0297	5,89	1,0541	10,75
1,0102	2,05	1,0353	7,01	1,0597	11,65
1,0148	2,87	1,0399	8,08	(bei $12,5^\circ$)	
1,0204	4,04	1,0438	8,68	1,0668	13,09
1,0252	4,99	1,0492	9,80	(bei 11°)	

Scott (Wagner's Jahresbericht für 1871, S. 219) giebt folgende Tabelle über die Volumgewichte der wässrigen schwefligen Säure bei 15° :

Procentgehalt an SO ₂	Volum- gewicht	Procentgehalt an SO ₂	Volum- gewicht	Procentgehalt an SO ₂	Volum- gewicht
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Nach Scott wendet man bei dem zur Darstellung reiner (nur mit Kohlen- säure, aber nicht mit Luft gemischter) schwefliger Säure in der Technik üblichsten Verfahren, nämlich bei dem Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, die erstere am besten mit einem Gehalte von 74 Proc. SO₃ = 1,825 Volumgewicht an. Bei stärkerer Schwefelsäure wird ein Theil derselben zu Schwefel reducirt, welcher mit dem Eisen des Apparates Schwefeleisen geben kann, bei verdünnterer tritt Schwefelwasserstoff auf. Um das Präparat vollständig rein zu erhalten, solle man dem Waschwasser zweckmäßig schwefligsaures Blei oder grob zerkleinerte Kohle zusetzen.

Ihrer Constitutionsformel entsprechend bildet die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen, gesättigte oder neutrale, SO₃M₂, und saure, SO₃MH, welche mit den Salzen der Kohlenensäure isomorph sind.

Durch Vereinigung von trockener gasförmiger schwefliger Säure und trockenem Sauerstoff unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes soll nach Berthelot das krystallisirende Anhydrid der Ueberschwefelsäure, S₂O₇, entstehen.

Schwefeldioxyd wird von wasserfreiem Bariumoxyd bei 200°, besser bei 230°, absorbirt; von Strontiumoxyd bei 230°, besser bei 290°; in beiden Fällen bildet sich das normale Sulfit. Calciumoxyd giebt damit bei 400° ein basisches Sulfit Ca₆O₃O₁₆, welches bei 500° in Sulfat und Sulfid zerfällt. Magnesia absor- birt SO₂ sehr langsam bei 326°, und bald darüber entsteht Sulfat (Wirnbaum und Wittich, Ver. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 651).

Die zwischen schwefliger Säure und den Oxyden und Säuren des Stickstoffs eintretenden Reactionen werden in einem späteren Theile dieses Capitels be- handelt werden.

Schädliche Wirkungen der schwefligen Säure (des Hütten- rauches).

Die Menge von SO₂, welche in der Luft vorhanden sein kann, ohne der Gesundheit zu schaden, wird von Hirt (Gewerbekrankheiten, S. 15) auf 1 bis

3 Proc. angegeben; aber dies ist offenbar total unrichtig, wie auch die entsprechenden Angaben desselben Verfassers über die schädlichen Wirkungen anderer Gase. Ogata (Archiv f. Hygiene 1884, S. 223) fand, daß 0,04 Proc. SO_2 nach einigen Stunden Athembeschwerden verursacht; er konnte in Luft, welche 0,05 Proc. SO_2 enthielt, nicht einen einzigen vollen Athemzug thun. Sie ist ein acutes Blutgift.

Schweflige Säure ist auch der Pflanzenwelt sehr schädlich, und ist einer der Hauptbestandtheile des „Hüttenrauches“, welcher so oft in Fabrikgegenden zu Klagen Veranlassung giebt. Allerdings enthält der Hüttenrauch andere schädliche Bestandtheile, namentlich solche von saurer Natur, wie Schwefelsäure, Salzsäure und zuweilen Stickstoffsäuren. Indem wir die letzteren, und an diesem Orte auch die Salzsäure außer Betracht lassen, wollen wir nunmehr eine Beschreibung der Wirkungen des gewöhnlichen Hüttenrauches geben, wie er vor Allem durch metallurgische Operationen entsteht, und welcher hauptsächlich SO_2 und SO_3 enthält.

Eine ausführliche Untersuchung über den Einfluß des Hüttenrauches zu Freiberg auf die Vegetation und die Gesundheit der Hausthiere ist von Freytag angestellt worden (Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1873, S. 3 bis 73), aus welcher Folgendes ein Auszug der Ergebnisse ist (nach Wagner's Jahresber. 1873, S. 180): Die schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säure und die Zinksalze der Freiburger Hütten können unter ungünstigen Umständen auch noch bei den heutigen Condensationseinrichtungen der Vegetation der benachbarten Grundstücke einen sichtbaren Schaden in der Weise zufügen, daß sie bei hinreichender Concentration auf den schwach behauten Blättern aufgenommen werden, beim Verdunsten des Wassers die befallenen Organe corrodiren und genau in den Zustand versetzen, in welchen sie beim Erlöschen der Vegetation von selbst kommen. Diese Beschädigungen lassen sich stets schon durch den Augenschein und ebenso durch die chemische Analyse erkennen. Von einer Vergiftung des Bodens oder der ganzen Pflanze kann hierbei unter keinen Umständen die Rede sein. Die Annahme einer unsichtbaren Beschädigung der Vegetation durch die Hüttenräucher und eines darauf begründeten Schadenersatzes ist unstatthaft und unzweckmäßig; denn sie widerspricht dem Grundprincip aller exacten Forschung und giebt der urtheilslosen Masse Veranlassung, immer neue Ansprüche für angeblich durch die Hütten erlittene Verluste zu erheben. Eine Abnahme des Nährwerthes der Futtermittel bei sichtbarer Beschädigung der Blätter kann nur in dem Verluste dieser Blätter und in der verringerten Befähigung der Pflanzen, Kohlensäure zu zerlegen und daraus organische Materie zu produciren, gesucht werden. Die auf den Blättern der Futtergewächse haftenden Metalloxyde und Metallsalze können dem thierischen Organismus durch Entzündungen der Schleimhäute gefährlich werden und unter sehr ungünstigen Umständen den Tod herbeiführen; diese Thatsache läßt sich aber stets durch die Section und die chemische Analyse sicher feststellen. Die Annahme, daß die in der dortigen Gegend unter dem Rindvieh auftretende „Säurekrankheit“ und die Tuberculose durch den Hüttenrauch erzeugt werden, ist völlig unbegründet und

muß ihr auf das Bestimmteste widersprochen werden. Freytag nimmt an, daß Luft, welche mehr als 0,003 Volumprocent SO_2 enthalte, der Pflanzenwelt schädlich sei.

Ueber die Einwirkung speciell der schwefligen Säure auf die Vegetation wurden von Schröder (Wagner's Jahresber. 1874, S. 277) ausgedehnte Versuche angestellt, deren Hauptergebnisse folgende sind: Aus einer Luft, welche auch nur $\frac{1}{5000}$ ihres Volums an schwefliger Säure enthält, wird dieses Gas von den Blattoorganen der Laub- und Nadelhölzer aufgenommen; diese fixiren es zum größeren Theile; zum geringeren Theile dringt es in Holz, Rinde und Blattstiele ein, sei es als solches oder nach Drydation zu Schwefelsäure. Nadelholzblätter nehmen auf gleicher Blattfläche weniger schweflige Säure aus der Luft auf als Laubholzblätter; die Aufnahme geschieht gleichmäßig über die ganze Blattfläche, nicht durch die Spaltöffnungen, und steht daher in keiner Beziehung zu deren Anzahl. Eine Hauptursache des schädlichen Einflusses der schwefligen Säure liegt in der durch dieselbe bewirkten Depression der normalen Wasserverdunstung, deren Störungen mit der Menge der schwefligen Säure in Proportion stehen; am stärksten wird die Verdunstung bei Gegenwart von Licht, bei hoher Temperatur und bei trockener Luft durch Aufnahme von schwefliger Säure benachtheiligt. Nadelholz wird bei gleicher Menge schwefliger Säure noch nicht sichtbar in seiner Transpiration herabgesetzt, wo sich bereits eine deutliche Einwirkung am Laubholz zeigt. Die Schädigung durch schweflige Säure ist größer, wenn die Aufnahme durch die Unterseite, als wenn sie durch die Oberseite stattfindet.

Audere zum Theil denen Schröder's widersprechende Mittheilungen über diesen Gegenstand sind von Stöckhardt gemacht worden (Centralbl. f. Agriculturchemie 1872, S. 15; auszüglich Wagner's Jahresber. 1874, S. 278). Nach seinen Beobachtungen zu Zwickau schützt eine Entfernung von 630 Meter selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, daß dieselben durch mindestens 25 Meter hohe Schornsteine entweichen. Nadelhölzer sind weit empfindlicher als Laubhölzer; die absteigende Reihe der Empfindlichkeit ist: Tanne, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißdorn, Weißbuche, Birke, Obstbäume, Haselnuß, Kastanie, Eiche, Rothbuche, Esche, Linde, Ahorn, Pappel, Erle, Eberesche. In den durch schweflige Säure corrodirtten Pflanzentheilen ist nicht mehr diese selbst, wohl aber mehr Schwefelsäure nachzuweisen, als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzentheilen aus rauchfreien Gegenden.

Eine kurze Zusammenstellung der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten hat Fischer in Dingl. polyt. Journ. 220, 87 gegeben.

Schröder und Schertel (Wagner's Jahresber. 1879, S. 234) fanden in gefundenen Fichtennadeln 0,162 bis 0,234 Proc. SO_3 ; Schaden zeigte sich erst, wenn der Gehalt über 0,250 stieg; der höchste gefundene Gehalt war 0,592 Proc. bei Freiberg, 1,33 Proc. im Oberharz.

Fricke (Chem. Ind. 1887, S. 492) giebt folgende Unterschiede im Gehalt an SO_3 zwischen gefundenen und beschädigten Pflanzen:

	Gesund	Beschädigt
Bohnen	6,119	6,551
Buchweizen	5,110	5,880
Gras	7,105	8,336
Roggen	3,684	5,610
Weizen	2,179	4,412
Kohl	27,29	30,843
Hafer	2,926	6,783
Kartoffeln	13,00	17,50

In den meisten Fällen sind die Unterschiede zu gering, um sichere Schlüsse darauf bauen zu können. Hafer, Weizen und Kartoffeln widerstehen den sauren Gasen besser als junge Wiesenpflanzen.

Just und Heine (Chem. Ind. 1889, S. 252) fanden ebenfalls sehr wechselnden Schwefelsäuregehalt in angeblich durch SO_2 beschädigten Pflanzen, so daß dieser Weg, den Schaden nachzuweisen, sehr unsicher erscheint.

Morren (Chem. Trade Journ. 2, 188) zeigt, daß Blätter empfindlicher gegen SO_2 als Blüten sind. Wenn $\frac{1}{50000}$ davon in der Atmosphäre vorhanden ist, so zeigen sich die Blätter von Obstbäumen in drei bis fünf Stunden sichtbar angegriffen und diese Wirkung scheint fortzugehen, auch nachdem die directe Einwirkung des Gases aufgehört hat. Alte Blätter sind meist empfindlicher als junge. Die Nerven werden am wenigsten angegriffen und bleiben meist grün. In Wasser gelöste schweflige Säure ist fast wirkungslos auf der oberen Blattfläche, während auf der Unterfläche jeder kleine Tropfen die Bildung eines auf beiden Flächen sichtbaren Flecks bewirkt. Eine solche Lösung geht nicht sehr schnell in Schwefelsäure über, deren Einwirkung ganz verschieden von derjenigen der schwefligen Säure ist.

König (Dingl. polyt. Journ. 229, 299) beschreibt das Aussehen von Bäumen, welche durch den beim Rösten von Blende entstehenden Rückstand geschädigt worden waren.

Hasenclever (Chem. Ind. 1879, S. 225) giebt farbige und photolithographische Abbildungen der durch saure Dämpfe und Metallsulfate auf den Blättern von Pflanzen und in Baumplantagen angerichteten Schäden, zugleich mit solchen, welche durch Frost, herbstliches Abwelken, Pilze, Dürre, Ueberwipfelung durch andere Bäume u. s. w. entstanden waren. Die letzteren gleichen den ersteren ungemein und werden daher oft mit Unrecht den chemischen Fabriken zugeschoben. Ebenso wenig ist die Bestimmung der Sulfate und Chloride in den geschädigten Blättern u. dergl. irgend ein sicherer Fingerzeig zur Entdeckung der wirklichen Ursache, wenn man an die ungeheuren Mengen Säure denkt, welche überall da, wo Kohlen in großem Maßstabe verbraucht werden, in die Luft gehen. Zu Stolberg bei Aachen, auf einer Grundfläche von 650 ha, schickten damals 220 Kamine täglich $34\frac{1}{2}$ Tons SO_2 durch Verbrennung von Kohlen und beinahe 51 Tons SO_2 aus Zinkhütten, Glashütten zc. in die Luft, während die chemischen Fabriken nur 480 kg SO_2 und 750 kg HCl hinzufügen. Daher sollte man die chemischen Fabriken nicht mit dem gesammten oder auch nur dem hauptsächlichsten Schaden befaßten, der in dieser Gegend entsteht.

Eine wichtige Arbeit über diesen Gegenstand ist diejenige von Hamburger (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 202). Seine auf zahlreiche Analysen von beschädigten Blättern gegründeten Schlüsse stimmen fast ganz mit denen von Hasenclaver überein, nämlich darin, daß die Säuren des Hüttenrauchs unzweifelhaft der Pflanzenwelt Schaden thun, daß aber eine große Unsicherheit über den bestimmten Nachweis hiervon in Specialfällen besteht und daß auf alle Fälle die in gewöhnlichem Steinkohlenrauch enthaltene SO_2 sehr bedeutend zu der im Publicum den chemischen Fabriken ganz und gar zugeschobenen Schädigung beiträgt.

Analyse der schwefligen Säure.

Qualitative Reactionen der schwefligen Säure. Der Geruchssinn ist ein sehr gutes Reagens auf die Gegenwart von SO_2 , wo andere ihn reizende Säuren fehlen. Gasgemenge, welche SO_2 mit anderen Säuren zugleich enthalten, leitet man am besten durch ein Absorptionsmittel, z. B. Sodaaflösung, mit welcher man später die gewöhnlichen Reactionen auf SO_2 anstellt. Wenn man solche Gasgemenge durch eine Lösung von Kaliumpermanganat oder von Jod in Jodkalium streichen läßt, so werden sie entfärbt, wobei das Jod zu Jodwasserstoff reducirt wird. Die letztere Reaction läßt sich auch auf Reagenspapier ausführen. Andererseits bläut sich ein Reagenspapier, dargestellt durch Eintauchen in eine Abkochung von 2 g Weizenstärke mit 100 ccm Wasser, mit Zusatz einer Lösung von 0,2 g jodsaurem Kali in 5 ccm Wasser, durch SO_2 , indem Jod frei wird. Man kann diese Reactionen auch zum Nachweis von SO_2 verwenden, wenn solche durch Schwefelsäure aus ihren Salzen frei gemacht wird. Eine der besten Reactionen auf SO_2 , welche namentlich auch auf ihre Nachweisung in Schwefelsäure anwendbar ist, besteht in ihrer Reduction zu H_2S durch reines Zink oder noch besser durch Aluminium in saurer Lösung. Der H_2S wird dann durch seine Reaction auf Bleipapier oder durch die Purpurfärbung einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium nachgewiesen.

Wenn man eine neutrale oder mit etwas Natriumbicarbonat versetzte Lösung eines Sulfits gerade eben mit Essigsäure ansäuert und in eine ein wenig Nitroprussidnatrium enthaltende Lösung von Zinksulfat gießt, so entsteht eine rothe Färbung oder ein solcher Niederschlag, entweder sofort, oder bei Anwesenheit von sehr wenig SO_2 nach Zusatz von etwas Ferricyankalium. Diese Reaction wird nicht durch thiochwefelsaure (unterschwefligsaure) Salze hervorgerufen, welche sich außerdem von den Sulfiten dadurch unterscheiden, daß sie, meist allerdings erst nach einiger Zeit, beim Zusatz von starken Säuren einen Niederschlag von Schwefel geben.

Nach Reinsch kann man SO_2 erkennen, wenn man die Lösung mit einem blanken Kupferstreifen kocht, welcher dadurch geschwärzt wird, indem sich Schwefelkupfer bildet. Diese Färbung verändert sich nicht beim Erhitzen des Streifens in einem Glasrohre, während im Falle, daß die Färbung durch Arsen verursacht worden wäre, sich ein weißes Sublimat von arseniger Säure in dem Rohre bildet.

Nach Schützenberger kann man schweflige Säure in einer Lösung erkennen, wenn man ganz wenig Indigflösung zufügt und mit einem Zinkstäbchen

umrührt; in Folge der Bildung von unterschwefliger Säure, HSO_2 (Schützenberger's hydroschwefliger Säure), verschwindet die blaue Färbung, tritt aber bei Luftzutritt schnell wieder auf.

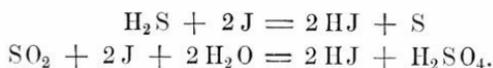
Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure im freien Zustande kann in der unten für ihre Salze beschriebenen Weise, oder durch Titrirung mit Normalalkali stattfinden. Im letzteren Falle muß man jedoch darauf achten, daß der Farbumschlag nicht immer unter gleichen Verhältnissen eintritt, nämlich bei Phenolphthalein dann, wenn das normale Salz Na_2SO_3 gebildet worden ist, so daß also jedes Cubikcentimeter des Normalalkalis (= 0,031 g NaOH) dann 0,032 g SO_2 anzeigt. Natürlich darf man als Normalalkali nur Kali oder Natron, nicht Ammoniak verwenden, was für Phenolphthalein nicht angeht. Wenn man aber Methyloange als Indicator anwendet, so tritt der Farbumschlag genau bei Bildung von NaHSO_3 ein, so daß jedes Cubikcentimeter Normalalkali 0,064 g SO_2 anzeigt. Lackmus giebt zwischen diesen beiden Grenzen stehende Resultate und ist daher hier nicht zu verwerthen. Man kann daher freie SO_2 in Gegenwart stärkerer freier Säuren in folgender Art bestimmen. Man titirt eine Probe mit Methyloange und eine andere mit Phenolphthalein als Indicator; im letzteren Falle wird man mehr Alkali brauchen und der Unterschied der bei den beiden Titrationen verbrauchten Cubikcentimeter von Normalalkali, multiplicirt mit 0,064, giebt die Menge der freien SO_2 (Lunge, Dingl. polyt. Journ. 250, 230; Thomson, Chem. News 47, 136; Blarez, Compt. rend. 103, 69 führt dies nochmals ohne irgend welche Neuigkeit an).

Da die sauren Sulfite mit Methyloange neutral reagiren, so kann man mit diesem Indicator die über NaHSO_3 hinaus vorhandene SO_2 titriren. Die im NaHSO_3 selbst vorhandene SO_2 kann man mit Normalnatron und Phenolphthalein titriren, wobei jedes Cubikcentimeter 0,064 g SO_2 anzeigt. Normale Sulfite, wie Na_2SO_3 , kann man mit Methyloange und Normal-Salzsäure oder -Schwefelsäure titriren, indem die rothe Färbung eintritt, sobald sich NaHSO_3 gebildet hat, und jedes Cubikcentimeter der Normal-Säure zeigt hier 0,064 g SO_2 an.

Andere Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure, entweder im freien Zustande oder in ihren Salzen, gründen sich auf ihre reducirenden Eigenschaften. Die hierfür dienenden Reagentien sind entweder $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung oder Chamäleonlösung, welche hier nicht erst beschrieben zu werden brauchen. $\frac{1}{10}$ -Normalösungen beider zeigen für jedes Cubikcentimeter 0,0032 g SO_2 an. Die für Bestimmung der SO_2 in Riesofen-Röstgasen zu empfehlende Methode wird in einem späteren Capitel beschrieben werden. Man muß besonders darauf achten, bei Bestimmung der SO_2 luftfreies Wasser anzuwenden. Dies ist jedoch nicht nöthig, wenn man die Lösung der schwefligen Säure oder des Sulfits in die Jodlösung einlaufen läßt (Giles und Shearer, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 197 und 1885, p. 303).

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure geschieht oft durch Umwandlung in Schwefelsäure mittelst Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., worauf die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

In sehr großer Verdünnung mit indifferenten Gasen kann SO_2 neben H_2S vorkommen, z. B. in den Austrittsgasen von der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und freiem Schwefel nach dem Verfahren von Claus. Man bestimmt beide Gase, indem man das Gemenge durch Jodlösung in Jodkalium, und hierauf durch eine Lösung von Thioisulfat, leitet. Die Reactionen sind:



Demnach verändert nur SO_2 , aber nicht H_2S die Acidität der Lösung über die dem Jodwasserstoff entsprechende Menge hinaus, während beide Gase auf Jod wirken, und jedes Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung stets 0,0032 Schwefel anzeigt. Man erfährt also den Gehalt an SO_2 durch Rücktitrirung mit Normalalkali unter Abzug der dem verbrauchten Jod entsprechenden Menge, denjenigen an H_2S nach Rücktitrirung der Jodlösung aus dem Unterschiede beider Bestimmungen. Man muß jedoch hinter der Jodlösung noch eine Absorptionsflasche mit Thioisulfatlösung anbringen, weil der Gasstrom stets Jod mit fortreißt, welches auf diesem Wege zurückgehalten wird. Man vereinigt die Lösung vor der Rücktitrirung mit der Jodlösung. (Näheres im zweiten Bande im Capitel: Schwefelregeneration.)

Anwendungen der schwefligen Säure.

Die größte Menge der schwefligen Säure wird zur Fabrication von Schwefelsäure dargestellt. Nächstdem kommt an Wichtigkeit ihre Verwendung zur Darstellung von Papierzeug aus Holz (Sulfit-Cellulose), wobei sie meist als Calciumbisulfid (das man auch als Lösung von CaSO_3 in schwefliger Säure ansehen kann) angewendet wird. Eine der ältesten Verwendungen der schwefligen Säure, in Form von brennendem Schwefel, ist die als desinfectirendes und säulnißverhinderndes Mittel. Für den ersteren Zweck steht sie nicht mehr in so hohem Ansehen wie früher, nachdem es sich gezeigt hat, daß viele Krankheitskeime der Wirkung der schwefligen Säure längere Zeit Widerstand leisten. Die gährungs- und säulnißverhindernde (pilzvertilgende) Wirkung der SO_2 kommt ins Spiel bei dem Schwefeln der Weinfässer, bei der Aufhaltung der Gährung der Bierwürze, bei der Leinfabrication (wo sie zugleich als Bleichmittel wirkt) und in vielen anderen Fällen.

In der Textilindustrie wird schweflige Säure vielfach als Bleichmittel gebraucht, namentlich für Wolle, Seide, Stroh u. s. w. Es ist nicht ganz sicher, in welcher Weise sie hier wirkt; vielleicht durch Bildung einer Verbindung mit den Farbstoffen der Fasern. Früher nahm man an, daß die schweflige Säure beim Bleichen als reducirendes Mittel wirke; doch trifft dies jedenfalls nur in manchen, nicht in allen Fällen zu. Die reducirende Wirkung der SO_2 wird bei vielen chemischen und metallurgischen Operationen benützt.

Schwefelsäureanhydrid, SO_3

(Wasserfreie Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd)

besteht aus 40 Gewichtsprocenten Schwefel und 60 Gewichtsprocenten Sauerstoff. Es existirt nach Marignac und Schulz-Sellack in zwei verschiedenen Modificationen, einer flüssigen und einer festen. Das flüssige α -Anhydrid schmilzt bei $+16^\circ$ und beginnt bei $+35^\circ$ zu sieden (nach Schulz-Sellack siedet es bei 46°). Volumengewicht bei $+13^\circ = 1,9546$, bei $+20^\circ$ (geschmolzen) $= 1,97$. Es ist im geschmolzenen Zustande dünnflüssiger als Vitriolöl und, wenn ganz rein, farblos, gewöhnlich aber durch Staub braun gefärbt. Bei längerem Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur (unter 25°) geht es in das feste β -Anhydrid über, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird (von 50 bis 100°); wahrscheinlich schmilzt es, anfängend bei 50° , erst unter allmählichem Uebergange in die α -Modification; es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig. Es bildet feine, federartige, amianthähnliche, weiße Nadeln. Das β -Anhydrid ist vielleicht ein Polymeres der α -Modification. Nach H. Weber (Pogg. Ann. 159, 313) ist jedoch das nach seiner Methode völlig rein und wasserfrei dargestellte Schwefeltrioxyd bei der Sommertemperatur eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit, welche bei langsamer Abkühlung zu langen, durchsichtigen, prismatischen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen erstarrt, ganz verschieden von den weißen, opaken Krystallen des gewöhnlichen, nicht ganz wasserfreien Anhydrids. Diese Krystalle schmelzen bei $14,8^\circ$. Unter gewissen Umständen kann das Anhydrid, wie viele andere Körper, bedeutend unter seinen eigentlichen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden, erstarrt aber dann ganz plötzlich. Nach einem Jahre zeigt es noch dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das frisch bereitete. Weber verwirft daher die Annahme zweier isomerer Modificationen, und schreibt die von Anderen beobachteten Erscheinungen dieser Art einem minimalen Rückhalt an Wasser zu.

Die Bildungswärme eines Moleküls $\text{SO}_3 = 80$ Gewichtstheilen aus S und O_3 ist $103\,230$ W.=E. (Thomson); aus $\text{SO}_2 + \text{O} = 34\,400$ W.=E. im festen oder $22\,600$ W.=E. im dampfförmigen Zustande (Berthelot). Die Verdampfungswärme eines Moleküls SO_3 ist $= 11\,800$ W.=E.; die Auflösungswärme von 1 Mol. SO_3 in großem Ueberschuß von Wasser $= 39\,170$ W.=E. (Thomson).

In feuchter Luft bildet das Schwefelsäureanhydrid sofort dicke, weiße Nebel; mit Wasser zischt es wie ein glühendes Eisen; viele organische Körper werden dadurch sofort verkohlt. Bei völliger Abwesenheit von Wasser röthet es Lackmuss nicht.

Das Schwefelsäureanhydrid giebt mit Schwefel verschiedene Verbindungen, deren Farbe bei absteigender Menge des Schwefels braun, grün und blau ist (in der blauen Verbindung hat Weber das Sesquioxyd, S_2O_3 , nachgewiesen). Auch mit schwefliger Säure scheint sich eine bestimmte Verbindung, $\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3$, zu bilden. Mit Wasser giebt das SO_3 augenblicklich die Schwefelsäure, SO_4H_2 , und deren verschiedene Hydrate. Es ist jedoch nicht ganz leicht, das bei technischen

Röstprocessen oft in größeren Mengen dampfförmig auftretende Schwefelsäureanhydrid, selbst bei Anwendung von großen Wassermengen und vielfacher Berührung, vollständig als Schwefelsäure zu verdichten, und müssen dazu ganz besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden.

Das Anhydrid, SO_3 , zerfällt, durch eine stark glühende Röhre geleitet, in SO_2 und O , bildet sich aber bei etwas niedrigerer Temperatur aus diesen Gasen zurück, namentlich bei Gegenwart von Platin und von verschiedenen Metalloxyden. Wir werden die technische Anwendung dieser Reaction später kennen lernen.

Für wissenschaftliche Zwecke wird das Schwefelsäureanhydrid durch schwaches Erhitzen von rauchendem Vitriolöl, oder durch Glühen von pyroschwefelsaurem Natron, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, dargestellt; die Darstellung in völlig reinem Zustande beschreibt Weber a. a. O. Für technische Zwecke ist es früher nicht benutzt worden, theils wegen der Kostspieligkeit seiner Darstellung, theils wegen der befürchteten Schwierigkeit seiner Handhabung und Aufbewahrung. In der neuesten Zeit jedoch ist es gelungen, seine Darstellung so viel billiger zu machen, daß gewisse Industriezweige das Anhydrid schon mit Vortheil verwenden; die Aufbewahrung desselben hat sich ungemein einfach gestaltet, da man es in Büchsen von Eisenblech versenden kann. Seine Handhabung ist allerdings dadurch unangenehm, daß die Berührung der Haut mit flüssigem oder eben durch Wasser schmelzendem Anhydrid sehr bössartige und langsam heilende Brandwunden verursacht. Seine fabrikmäßige Darstellung wird im fünfzehnten Capitel beschrieben werden.

Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$

(Dischwefelsäure),



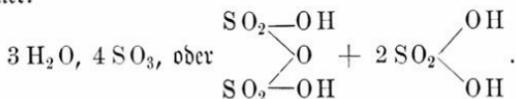
enthält die Bestandtheile von 89,89 Theilen Anhydrid und 10,11 Theilen Wasser, oder von gleichen Moleculen Hydrat und Anhydrid. Durchsichtige, krystallinische Masse vom Schmelzpunkte 35° . Zersetzt sich schon bei mäßiger Erwärmung in Anhydrid, SO_3 , und Vitriolöl, SO_4H_2 .

Die Pyroschwefelsäure ist in dem Nordhäuser rauchenden Vitriolöl des Handels enthalten, welche neuerdings oft fast ganz daraus besteht und dann als „festes Oel“ in den Handel geht. Auch aus dem gewöhnlichen, flüssigen, rauchenden Vitriolöl ist die Pyroschwefelsäure leicht durch Abkühlen unter 0° zu erhalten. Man kann sie endlich auch durch vorsichtige Vermischung von Anhydrid und englischer Schwefelsäure erhalten; bei geringer Menge der letzteren entsteht nach H. Weber (a. a. O.) ein intermediäres Hydrat, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{SO}_3$, welches 94,69 Proc. SO_3 entspricht.

Die Pyroschwefelsäure existirt auch in Salzen, von denen die der Alkalien am bekanntesten und wichtigsten sind. Das pyroschwefelsaure Natron, $\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, entsteht z. B. durch Schmelzen des primären Natriumsulfats, SO_4NaH , in schwacher Glühhitze (unter 400°); bei Rothgluth zerfällt es dann weiter in neutrales Natriumsulfat, SO_4Na_2 , und Schwefelsäureanhydrid, SO_3 ; diese

Reaction wird zuweilen zur Darstellung des letzteren benutzt. In Berührung mit Wasser gehen die pyroschwefelsauren Salze allmählig wieder in primäre (saure) Sulfate über.

Es läßt sich auch eine Verbindung mit 14,44 H₂O erhalten, welche in dünnen, durchsichtigen Prismen krystallisirt, an der Luft raucht und bei 26° schmilzt. Formel:



Das Nordhäuser rauchende Vitriolöl, dessen fabrikmäßige Darstellung später (im fünfzehnten Capitel) beschrieben werden wird, ist ein hellbraunes, dickflüssiges Del von 1,896 specif. Gew. (68° B.), welches ein Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Schwefelsäuremonohydrat in wechselnden Verhältnissen vorstellt, und demnach auch ganz verschiedene Erstarungspunkte zeigt. Es raucht an der Luft und kocht bei 40 bis 50° mit Entwicklung von Anhydrid (oft 25 Proc. und darüber), während Monohydrat im Rückstande bleibt. Wasser führt es unter starker Erhitzung sofort in gewöhnliches Vitriolöl über. Es ist fast immer durch organische Substanzen braun gefärbt und enthält, seiner Darstellung nach, viele andere Verunreinigungen, namentlich Eisen, Natrium, Calcium, Aluminium zc. als Sulfate, schweflige Säure, Selen, organische Materien zc. Da in den Vorlagen bei seiner Darstellung englische Schwefelsäure vorgeschlagen wird, so muß das darin sich verdichtende rauchende Vitriolöl auch alle Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure enthalten.

Schwefelsäure, H₂SO₄.

Natürliches Vorkommen der Schwefelsäure.

Wegen ihrer großen Verwandtschaft zu allen basischen Körpern kann sich die Schwefelsäure in der Natur nur ganz ausnahmsweise im freien Zustande vorfinden, während doch die Sulfate in allen Naturreichen die ausgedehnteste und theilweise äußerst massenhafte Verbreitung genießen, vor Allem als Gyps und Anhydrit, welche ganze Gebirgsformationen bilden.

Im freien Zustande ist die Schwefelsäure namentlich in einigen Quellen vulcanischen Ursprungs gefunden worden; dann auch in solchen Flüssen, welche durch jene Quellen gespeißt werden. Einer der bekanntesten Fälle dieser Art ist der Rio Vinagre in Mexiko, welcher 0,111 Proc. freie Schwefelsäure (berechnet als SO₃) und 0,091 freie HCl enthält; er führt täglich 38 Tons, nach Anderen sogar 69 Tons von beiden Säuren in das Meer. Viele ähnliche Fälle sind an anderen Orten der Erde beobachtet worden (vergl. 1. Aufl. d. W. I, 12). Viele andere Fälle hängen mit der Oxydation von Schwefelerzen zusammen, indem die Säure aus den zuerst gebildeten Sulfaten durch Hitze ausgetrieben wird. Eine dem Bergmann nur zu bekannte Erscheinung ist ja das Auftreten von freier Säure in den Grubenwässern aus ähnlichen Ursachen, wobei die metallenen Pumpen und die Dampfkessel zerfressen werden; selbst das Leder der Ventile wird

dadurch brüchig und die Holztheile werden verkohlt. Uebrigens wird bei Vulkanen jedenfalls auch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure aus den Fumarolen und Solfataren Schwefelsäure geben.

Selbst im Thierreiche hat man freie Schwefelsäure gefunden, nämlich in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, insbesondere von *Dolium galea*, welche 2,47 Proc. freie Schwefelsäure und 0,4 Proc. freie Salzsäure enthalten (Böcker und Trofchel, de Luca und Pauceri).

Schwefelsäure-Monohydrat, H_2SO_4 .

Die eigentliche Schwefelsäure, gewöhnlich als „Monohydrat“ bezeichnet, hat die rationelle Formel: $SO_2 \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$ und kann angesehen werden als enthaltend 81,63 Proc. SO_3 und 18,37 Proc. Wasser. Es ist eine farblose, wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Ihr Volumgewicht bei 0° ist 1,853; bei 15° (verglichen mit Wasser von 4°) nach Lunge und Raef: 1,8384; nach Schertel: 1,8378; nach Marignac, F. Kohlrausch, Mendelejeff: 1,8372¹⁾. Sowohl der Zusatz von sehr wenig SO_3 als der von wenig Wasser erhöhen das Volumgewicht (s. u.). Das reine Monohydrat erstarrt etwa um 0° und bildet große Krystallblätter, welche bei +10,5° schmelzen; sie bleiben erheblich unter dieser Temperatur flüssig, erstarren aber durch Bewegung oder noch besser durch Eintragung eines Kryställchens des festen Hydrats. Diese Säure fängt bei 290° an zu sieden; der Siedepunkt steigt auf 338° (Marignac), was beweist, daß sie nicht unverändert destillirt. In der That geht ein Gemisch von Hydrat, Anhydrid in Wasser über. Diese Dissociation beginnt viel früher; das reine Monohydrat raucht (d. h. giebt etwas SO_3 ab) schon ein wenig bei gewöhnlicher Sommertemperatur, sehr entschieden bei 30° oder 40°. Dem entsprechend kann es unmöglich durch Eindampfen oder Destilliren aus verdünnter Säure erhalten werden; man erhält es, indem man zu der stärksten, durch Concentration erhaltenen Säure die genau richtige Menge Anhydrid setzt, oder durch Abkühlung solcher Säure unterhalb 0° und mehrmaliges Umkrystallisiren. Das letztgenannte Verfahren ist von dem Verfasser zur technischen Darstellung des Monohydrats verwertet worden, welches seitdem einen Handelsartikel bildet.

Der Dampf der Schwefelsäure besteht jedenfalls größtentheils oder ganz (je nach der Temperatur) nicht aus den Moleculen SO_4H_2 , sondern aus isolirten Moleculen SO_3 und H_2O ; die Theorie würde für SO_4H_2 (2 Volumina) eine Dampfdichte von 3,3862, für getrennte Moleculen von SO_3 und H_2O (4 Volumina) 1,6931 ergeben, während Deville und Troost bei 440° 1,74 fanden. Die Dissociation ist also im dampfförmigen Zustande so gut wie vollständig, und es stimmt vollständig mit unseren jetzigen Begriffen vom gasförmigen Zustande (seit Clausius) überein, anzunehmen, daß auch unterhalb des Siedepunktes einige Moleculen der SO_4H_2 sich schon dissociiren, woraus sich alle obigen Erscheinungen nach Dittmar (Chem. News 20, 258) erklären.

¹⁾ Vergl. Berl. Ber. 1884, S. 1748, 2536, 2711.

Bildung der Schwefelsäure. Es ist behauptet worden, daß in feuchten Schwefelblüthen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich Schwefelsäure bilde; ebenso soll dies beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200° , oder durch den elektrischen Strom geschehen; mit Leichtigkeit wird Schwefel durch Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, Königswasser zc. zu Schwefelsäure oxydirt. Ferner liefern die Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, die erstere schon beim Erhitzen, alle drei bei Einwirkung von Chlor oder Brom, oder schon bei längerer Einwirkung von stärkeren Säuren, welche sie im freien Zustande ausscheiden, Schwefelsäure neben schwefliger Säure und Schwefel. Auch aus unterschwefligsauren Salzen wird durch Chlor Schwefelsäure gebildet. Alle diese Zerlegungen können bei der Sodafabrikation in Betracht kommen.

Bei weitem am häufigsten jedoch bildet sich Schwefelsäure aus schwefliger Säure; die wässrige Lösung derselben geht schon an der Luft allmählig in Schwefelsäure über, sofort aber durch Chlor, Brom, Iod, unterchlorige Säure, Salpetersäure und mehrere Metallsalze, wie schwefelsaures Manganoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul zc. Schwefligsaures Gas mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, welches Platin, platinisirten Asbest, Eisenoxyd u. dergl. enthält, giebt bei Gegenwart von Wasser Schwefelsäure, bei Abwesenheit desselben Schwefelsäureanhydrid. Wichtiger als alle diese Fälle ist die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure durch Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs auf dieselbe unter Vermittelung der salpetrigen Säure, welche die Grundlage der Fabrikation der Schwefelsäure bildet, und daselbst näher besprochen werden wird.

Die Bildungswärme von 98 Gew.=Thln. H_2SO_4 ist:

	flüssig	in verdünnten Lösungen
aus SO_2, O, H_2O	54 000	72 000 W.=E.
„ S, O_3, H_2O	124 000	141 000 „
„ S, O_4, H_2	193 000	210 000 „

Die Neutralisationswärme von 1 Mol. (98 Gew.=Thln.) H_2SO_4 durch 2 Mol. (80 Thln.) $NaOH$ in Gegenwart von 400 Mol. Wasser wird von Thomsen = 31 380 W.=E. angegeben.

Das stärkste, durch Concentriren von gewöhnlicher reiner Schwefelsäure zu erhaltende Vitriolöl enthält eine gewisse Menge Wasser, welche von verschiedenen Beobachtern (Marignac, Pfaundler, Roscoe, Dittmar, Lunge und Naef) nicht übereinstimmend angegeben wird, so daß man nicht behaupten kann, dieses Vitriolöl stelle eine bestimmte chemische Verbindung von Monohydrat mit mehr Wasser vor. Die Angaben schwanken von 97,86 bis 98,99 Proc. SO_4H_2 in dieser Säure; jedenfalls ist es nahe an 98,5 Proc. Diese destillirte Schwefelsäure erstarrt etwas unter 0° , zeigt jedoch ebenfalls das Phänomen der Ueberschmelzung in hohem Grade. Ihr Siedepunkt wird von Dalton zu 326 bis 327° angegeben; nach Marignac ist er 338° , nach Pfaundler und Pölt ist er 315 bis 317° (?). Die Angabe von Marignac wird gewöhnlich für die zuverlässigste gehalten; die Säure von Pfaundler und Pölt enthielt wohl etwas mehr Wasser. Das Sieden findet bei stärkerem als dem gewöhnlichen Drucke ruhig statt, bei schwächerem Drucke jedoch unter heftigem Stoßen, welches man durch Einlegen von Platinschnitzeln oder Platindraht, oder nach

Dittmar noch besser durch Einleiten eines schwachen Luftstromes während des Siedens vermeiden kann (s. zehntes Capitel, Reinigung der Schwefelsäure).

Die „englische“ oder „66grädige“ (d. h. nach Baumé's Aräometer) Schwefelsäure enthält stets mehr Wasser als der höchste durch Destillation zu erreichende Concentrationsgrad. Ausnahmsweise wird sie bis 98 Proc. H_2SO_4 concentrirt; die gewöhnliche sogenannte 66grädige Säure enthält nur 96 bis herunter auf 93, zuweilen gar nur 92 Proc. Die Schwankungen entstehen zum Theil dadurch, daß bei den höchsten Concentrationsgraden ein geringer Unterschied im specifischen Gewicht schon einem erheblichen Unterschied im Procentgehalt entspricht; zum Theil dadurch, daß das specifische Gewicht der Handelsäure in Folge der stets vorhandenen fremden Beimengungen immer höher als das der reinen Säure ist; aber abgesehen hiervon ist auch die Genauigkeit der gewöhnlich angewendeten Aräometer keine sehr hohe. In England besteht wenigstens die Möglichkeit, alle Aräometer genau gleich zu machen, da dieselben dort nach dem rationellen System von Twaddell eingerichtet sind, wo jeder Grad einer Differenz von 0,005 im specifischen Gewicht entspricht. Aber auf dem europäischen Continent und in Amerika steht leider Baumé's Aräometer in allgemeinem Gebrauch, dessen Grade schon nach den verschiedenen Autoritäten sehr verschiedene Werthe haben, während die im Handel gefundenen Instrumente noch größere Abweichungen zeigen. Das sogenannte „rationelle“ Baumé'sche Aräometer, welches auf einer mathematischen Grundlage ruht und daher immer in gleichförmiger Weise hergestellt werden könnte, ist das auf der Formel

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}$$

beruhende, wo d irgend ein specielles Volumgewicht und n dem diesem entsprechenden Scalentheil des Aräometers entspricht. (Die mathematische Herleitung dieser Formel findet sich in der 1. Aufl. d. W. I, 15.) Diese Scala ist jetzt in Deutschland und Frankreich sehr verbreitet, und ist die im vorliegenden Werke allein angewendete. Nur bei dieser kommt der Grad 66, welcher überall für die concentrirte Handelsäure angewendet wird, dem wirklichen specifischen Gewicht einer reinen Schwefelsäure von 96 Proc., oder einer Handelsäure von 94 bis 95 Proc., nämlich 1,840, sehr nahe. Leider werden aber auch daneben verschiedene andere Baumé-Scalen benutzt, wie die Gerlach'sche, welche viel niedrigere Werthe haben. Um die Verwirrung noch ärger zu machen, haben die amerikanischen Fabrikanten neuerdings wieder eine andere Scala, mit der Basis

$n = 145 - \frac{145}{d}$ angenommen. Diese Scala findet sich im „Chemical Trade

Journal“ 2, 183. Um das Verhältniß dieser Scalen wenigstens klar zu stellen, seien im Folgenden die drei wichtigsten Baumé-Scalen mit den entsprechenden Volumgewichten zusammengestellt. (Die augenscheinlichen Unregelmäßigkeiten der Scala für das amerikanische Aräometer sind nicht Schuld des Verfassers, der sich an die oben angeführte Quelle hielt.) Daß bei diesem Zustande der Dinge das deutsche Reichs-Nichungsamt sich weigert, Baumé-Aräometer überhaupt zu aichen, ist durchaus gerechtfertigt.

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer mit dem
Volumengewichte.

Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Verlach	Amerikanisches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Verlach	Amerikanisches Aräometer
1	1,007	1,0068	1,005	34	1,308	1,3015	1,309
2	1,014	1,0138	1,011	35	1,320	1,3131	1,317
3	1,022	1,0208	1,023				
4	1,029	1,0280	1,029	36	1,332	1,3250	1,334
5	1,037	1,0353	1,036	37	1,345	1,3370	1,342
				38	1,357	1,3494	1,359
6	1,045	1,0426	1,043	39	1,370	1,3619	1,368
7	1,052	1,0501	1,050	40	1,383	1,3746	1,386
8	1,060	1,0576	1,057				
9	1,067	1,0653	1,064	41	1,397	1,3876	1,395
10	1,075	1,0731	1,071	42	1,410	1,4009	1,413
				43	1,424	1,4143	1,422
11	1,083	1,0810	1,086	44	1,438	1,4281	1,441
12	1,091	1,0890	1,093	45	1,453	1,4421	1,451
13	1,100	1,0972	1,100				
14	1,108	1,1054	1,107	46	1,468	1,4564	1,470
15	1,116	1,1138	1,114	47	1,483	1,4710	1,480
				48	1,498	1,4860	1,500
16	1,125	1,1224	1,122	49	1,514	1,5012	1,510
17	1,134	1,1310	1,136	50	1,530	1,5167	1,531
18	1,142	1,1398	1,143				
19	1,152	1,1487	1,150	51	1,540	1,5325	1,541
20	1,162	1,1578	1,158	52	1,563	1,5487	1,561
				53	1,580	1,5652	1,573
21	1,171	1,1670	1,172	54	1,597	1,5820	1,594
22	1,180	1,1763	1,179	55	1,615	1,5993	1,616
23	1,190	1,1858	1,186				
24	1,200	1,1955	1,201	56	1,634	1,6169	1,627
25	1,210	1,2053	1,208	57	1,652	1,6349	1,650
				58	1,671	1,6533	1,661
26	1,220	1,2153	1,216	59	1,691	1,6721	1,683
27	1,231	1,2254	1,231	60	1,711	1,6914	1,705
28	1,241	1,2357	1,238				
29	1,252	1,2462	1,254	61	1,732	1,7111	1,727
30	1,263	1,2569	1,262	62	1,753	1,7313	1,747
				63	1,774	1,7520	1,767
31	1,274	1,2677	1,269	64	1,796	1,7731	1,793
32	1,285	1,2788	1,285	65	1,819	1,7948	1,814
33	1,297	1,2901	1,293	66	1,842	1,8171	1,835

Zur Ermöglichung von Vergleichen mit dem in England ausschließlich angewendeten Aräometer von Twaddell folgt noch eine Tabelle für dasselbe, die übrigens durch eine leichte Kopfrechnung erspart werden kann, da n Grade Twaddell immer = $1 + 0,005 n$ sind.

Grade Twaddell	Specif. Gew.								
1	1,005	36	1,180	71	1,355	106	1,530	141	1,705
2	1,010	37	1,185	72	1,360	107	1,535	142	1,710
3	1,015	38	1,190	73	1,365	108	1,540	143	1,715
4	1,020	39	1,195	74	1,370	109	1,545	144	1,720
5	1,025	40	1,200	75	1,375	110	1,550	145	1,725
6	1,030	41	1,205	76	1,380	111	1,555	146	1,730
7	1,035	42	1,210	77	1,385	112	1,560	147	1,735
8	1,040	43	1,215	78	1,390	113	1,565	148	1,740
9	1,045	44	1,220	79	1,395	114	1,570	149	1,745
10	1,050	45	1,225	80	1,400	115	1,575	150	1,750
11	1,055	46	1,230	81	1,405	116	1,580	151	1,755
12	1,060	47	1,235	82	1,410	117	1,585	152	1,760
13	1,065	48	1,240	83	1,415	118	1,590	153	1,765
14	1,070	49	1,245	84	1,420	119	1,595	154	1,770
15	1,075	50	1,250	85	1,425	120	1,600	155	1,775
16	1,080	51	1,255	86	1,430	121	1,605	156	1,780
17	1,085	52	1,260	87	1,435	122	1,610	157	1,785
18	1,090	53	1,265	88	1,440	123	1,615	158	1,790
19	1,095	54	1,270	89	1,445	124	1,620	159	1,795
20	1,100	55	1,275	90	1,450	125	1,625	160	1,800
21	1,105	56	1,280	91	1,455	126	1,630	161	1,805
22	1,110	57	1,285	92	1,460	127	1,635	162	1,810
23	1,115	58	1,290	93	1,465	128	1,640	163	1,815
24	1,120	59	1,295	94	1,470	129	1,645	164	1,820
25	1,125	60	1,300	95	1,475	130	1,650	165	1,825
26	1,130	61	1,305	96	1,480	131	1,655	166	1,830
27	1,135	62	1,310	97	1,485	132	1,660	167	1,835
28	1,140	63	1,315	98	1,490	133	1,665	168	1,840
29	1,145	64	1,320	99	1,495	134	1,670	169	1,845
30	1,150	65	1,325	100	1,500	135	1,675	170	1,850
31	1,155	66	1,330	101	1,505	136	1,680		
32	1,160	67	1,335	102	1,510	137	1,685		
33	1,165	68	1,340	103	1,515	138	1,690		
34	1,170	69	1,345	104	1,520	139	1,695		
35	1,175	70	1,350	105	1,525	140	1,700		

Ebenso rationell wie die Twaddell'sche Scala ist die des von Fleischer vorgeschlagenen „Densimeters“, dessen Grade Intervallen von 0,010 entsprechen, so daß ein Grad des Densimeters immer zwei Graden Twaddell entspricht. Eine Reductionstabelle dafür ist mithin ganz unnöthig, da man ja, um diese Grade auf Volumgewicht zurückzuführen, immer nur 1 mit dem Decimalcomma vorzusetzen braucht, also z. B. 74 °D. = 1,74 specif. Gew. Obwohl dieses Instrument bisher erst in wenigen deutschen Fabriken eingeführt ist, so wäre doch seine allgemeine Einführung (wenn man nicht das Twaddell'sche Kräometer vorziehen will) äußerst wünschenswerth, und könnte auch hier einer amtlichen Aichung kein begründeter Widerstand entgegengesetzt werden. Um die Einführung des Densimeters möglichst zu befördern, wird dasselbe in diesem Werke neben dem Baumé'schen Kräometer ausgiebig verwendet werden, wobei die Bezeichnung als °B. und °D. keine Verwechslung aufkommen lassen wird.

Der Procentgehalt von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser wird meist nur mit dem Kräometer untersucht, und viele Tabellen sind für diesen Zweck gegeben worden.

Es wäre sehr wünschenswerth, wie Hasenclever hervorhebt (Hofmann's Bericht I, 181), wenn sämtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reductionstabellen bei ihren Berechnungen anwendeten; denn bei den Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure (und in vielen anderen Fällen) werden häufig verschiedene Tabellen zu Grunde gelegt, so daß sich dann die Betriebsergebnisse verschiedener Fabrikanten nicht immer direct mit einander vergleichen lassen. Dies geht mit großer Deutlichkeit aus folgender Zusammenstellung hervor:

Grade nach Baumé	Volumgewicht nach Kolb	Gehalt der Schwefelsäure an SO ₄ H ₂ nach							
		Vauquelin	d'Arcet	Tabellen verschiedener Fabriken				Vineau	Kolb
10	1,075	11,73	—	11,5	11,40	—	10,98	11,0	10,8
20	1,162	24,01	—	23,3	23,46	—	21,97	22,4	22,2
30	1,263	36,52	—	36,9	36,60	—	35,93	34,9	34,7
40	1,383	50,41	—	51,6	51,49	—	49,94	48,4	48,3
50	1,530	66,45	66,45	66,9	66,17	63,8	63,92	62,7	62,5
60	1,711	84,22	82,34	83,3	82,80	79,4	79,90	78,0	78,1
66	1,842	100,00	100,00	100,00	100,00	94,0	97,87	100,0	100,0

Die (ganz unrichtige) Tabelle von Vauquelin und d'Arcet wird in Südfrankreich noch heute ausschließlich gebraucht.

Wir werden hier diese veralteten Tabellen nicht berücksichtigen, ebensowenig diejenigen von Ure, Dalton, Otto u. s. w., und verweisen auch für die zuverlässigeren Tabellen von Vineau und Kolb auf die erste Ausgabe dieses Werkes. Hier geben wir nur die neuesten und genauesten Resultate, diejenigen

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen
nach Lunge und Zöler.

Specif. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (Luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 grädige Säure	Proc. 50 grädige Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481

Specif. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (Luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Trappell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grädige Säure	Proc. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107

Specif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (Luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 grädige Säure	Proc. 50 grädige Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,83	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772

Specif. Gew. bei 15° (Luft. R.)	Grad Baumé	Grad Zwaaddeil	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 grädige Säure	Proc. 50 grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587

Specif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (Luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 gradige Säure	Proc. 50 gradige Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gradige Säure	50 gradige Säure
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	..	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	..	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	..	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	..	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	..	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	..	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	..	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	..	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	..	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	78,33	95,95	122,96	153,52	1,441	1,765	2,262	2,825
1,8410	79,19	97,00	124,30	155,20	1,458	1,786	2,288	2,857
1,8415	79,76	97,70	125,20	156,32	1,469	1,799	2,305	2,879
1,8410	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	80,57	98,70	126,48	157,92	1,483	1,816	2,328	2,906
1,8400	80,98	99,20	127,12	158,72	1,490	1,825	2,339	2,920
1,8395	81,18	99,45	127,44	159,12	1,494	1,830	2,344	2,927
1,8390	81,39	99,70	127,76	159,52	1,497	1,834	2,349	2,933
1,8385	81,59	99,95	128,08	159,92	1,500	1,838	2,355	2,940

(Natürlich entspricht in dieser Tabelle jeder Grad Twaddell immer einem halben Grade des Denſimeters.)

von Lunge und Isler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 129), für die Volumgewichte bis 1,71, und die von Lunge und Raef (Chem. Ind. 1883, S. 37) für die höchsten Concentrationen¹⁾.

¹⁾ Eine sehr ausführliche Untersuchung über die Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen ist seitdem von Pickering veröffentlicht worden (Journ. Chem. Soc. 57, 64). Ich habe in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 569 meine Gründe dafür entwickelt, warum man dieser Untersuchung durchaus nicht das Vertrauen ent-

Die specifischen Gewichte wurden immer bei genau 15° ermittelt und mit Wasser von 4° verglichen, unter Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum. Es muß besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß alle älteren Tabellen (einschließlich derer von Bineau, Otto und Kolb) in Bezug auf die höchst concentrirten Säuren durchaus unrichtig sind, da das Maximum des Volumengewichts nicht, wie es in diesen Tabellen ausgedrückt ist, mit der höchsten Concentration, d. h. mit reinem Monohydrat, H_2SO_4 , zusammenfällt. Das Maximum ist vielmehr bei etwa 98,5 Proc., und von diesem Punkte ab fällt das Volumengewicht wieder bis 100 Proc. H_2SO_4 ; über diesen Punkt hinaus, d. h. wenn SO_3 zugegen ist, steigt es sofort wieder (Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsband 8, 675; Schertel, Journ. f. pr. Chem. [2] 26, 246; Lunge und Raef, Chem. Ind. 1883, S. 37, u. a. m.).

Auch ist besonders darauf zu achten, daß alle Tabellen die Volumengewichte nur für chemisch reine Säuren anzeigen; diejenigen von Handelsäure sind stets höher, und wir werden auf diesen Punkt unten zurückkommen. Die Genauigkeit in obiger Tabelle ist gleich $\pm 0,05$ anzusetzen, so daß die erste Decimalstelle sicher ist, die zweite aber nur zur Bestimmung der ersten dient.

Ein Aufsatz von Mendelejeff (Zeitschr. f. physik. Chem. I, 273) über die specifischen Gewichte von Mischungen von Schwefelsäure und Wasser hat nur theoretisches Interesse.

Eine Correction der Aräometerableisungen für Temperaturen über oder unter 15° bei der Ableisung ist natürlich nothwendig. Bineau hat eine kleine Tabelle dafür gegeben, welche jedoch für die verdünnteren Säuren unrichtig ist. Der Verfasser hat aus vielen in seinem Laboratorium gemachten Beobachtungen eine Tabelle berechnet, welche die Aenderungen zeigt, die man für alle Temperaturen von 0 bis 100° anbringen muß, um sie auf 15° zu reduciren. Die ganze Tabelle ist in Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation zc. abgedruckt; hier geben wir nur die Hauptzahlen. Für jeden Grad über oder unter 15° muß man zu dem beobachteten specifischen Gewicht zuzählen oder davon abziehen:

0,0006 bei Säuren bis zu	1,170
0,0007 " " von	1,170 bis 1,450
0,0008 " " "	1,450 " 1,580
0,0009 " " "	1,580 " 1,750
0,0010 " " "	1,750 " 1,840

Alle Beobachter stimmen darin überein, daß die Lösungen der Schwefelsäure bestimmte Hydrate enthalten. Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr umfangreich, und wir führen hier nur die wichtigsten Thatsachen an (vergl. Mendelejeff, a. a. O. und Pickering, a. a. O.). Während ein Sesquihydrat der Schwefelsäure sich nicht mit Bestimmtheit als chemisches Individuum constataren läßt, so kennt man mit Sicherheit das Doppelthydrat, $SO_4H_2 + H_2O$,

gegenbringen kann, welches sie durch ihre (eben nur anscheinende) Genauigkeit auf den ersten Blick in Anspruch nehmen möchte.

welches aus etwas verdünnter Schwefelsäure (z. B. 60grädiger) in der Kälte auskrystallisirt. Es enthält 84,48 Monohydrat + 15,52 Wasser (oder 68,97 Anhydrid + 31,03 Wasser); schmilzt bei + 8° C., erstarrt aber wegen Ueberschmelzung gewöhnlich erst unter dieser Temperatur, z. B. in strenger Winterkälte, und verliert schon bei 205 bis 210° ein Molecül H_2O , unter Zurücklassen von gewöhnlichem Vitriolöl. Die Krystalle bilden große wasserhelle Säulen, sechsseitig mit sechs zugespitzten Flächen. Volumgewicht nach verschiedenen Beobachtern 1,78 bis 1,79. Durch Auskrystallisiren dieses Hydrates werden im Winter häufig Säureballons gesprengt; man muß daher Säure von 60° und ähnlicher Stärke nur an solchen Orten lagern lassen, wo die Temperatur nicht zu sehr sinkt (z. B. unter den Bleikammern). Stärkere und schwächere Säure kann man ohne Gefahr der Winterkälte aussetzen.

Man nimmt noch ein drittes Hydrat, $SO_4H_2 + 2H_2O$, an, weil beim Verdünnen von Vitriolöl mit Wasser auf diese Stärke, also entsprechend 73,13 Proc. Monohydrat oder 59,70 Anhydrid, die größte Contraction (von 100 auf 92,14 Volumina) eintreten soll. Auch aus Erscheinungen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure macht Bourgoin (Bull. soc. chim. [2] 12, 433) dieselbe Folgerung. Das Volumgewicht dieses Gemisches wird von den verschiedenen Beobachtern ziemlich verschieden angegeben, nämlich 1,6321 bis 1,6746. Uebrigens ist das Contractions-Maximum je nach der Temperatur etwas verschieden. Diese Säure siedet nach Liebig zwischen 163 und 170°; zwischen 193 und 199° verliert sie ein Molecül Wasser und wird genau zu $SO_4H_2 + H_2O$ (Graham).

Pickering (Chem. News 60, 68) hat ein Hydrat von der Formel $H_2SO_4, 4H_2O$, mit 57,66 Proc. H_2SO_4 , erhalten, das bei -25° schmilzt. Bei Zusatz von wenig Wasser oder Schwefelsäure sinkt der Schmelzpunkt allmählig bis auf -70° .

Die in den Tabellen gegebenen Zahlen beziehen sich natürlich sämmtlich auf reine Säure, und können für die gewöhnliche Säure des Handels, welche ja immer Verunreinigungen enthält, nicht als unbedingt genau angenommen werden. Kolb hat den Einfluß der gewöhnlichen Verunreinigungen der Schwefelsäure auf deren Dichtigkeit bestimmt, nämlich der schwefligen Säure, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des schwefeligen Bleies. Das Arsen (und auch wohl das Eisen) kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr specifisches Gewicht beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen so stark verunreinigt ist, obwohl Kolb dies nicht anführt. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Fällung des Gloverthurms, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Thon, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen.

Für gefättigte Lösungen von schwefliger Säure in Schwefelsäure von verschiedener Stärke giebt Kolb folgende Tabelle (Bull. Soc. industr. Mulhouse 1872, p. 224¹⁾:

¹⁾ Ich bringe in der Tabelle die Correction an, daß ich die letzte Spalte mit 10 dividire. Die Nothwendigkeit dieser Correction ergibt sich sofort beim Nachrechnen

Dichtigkeit der Schwefelsäure		Quantität der gelösten SO_2	
vor Sättigung mit SO_2	nach Sättigung mit SO_2	per Kilogramm Säure	per Liter Säure
1,841	1,837	0,009 kg	5,81
1,839	1,831	0,014	8,9
1,540	1,541	0,021	11,2
1,407	1,419	0,032	15,9
1,227	1,244	0,068	29,7
1,000	1,041	0,135	49,0

Aus dieser Tabelle sieht man, daß die Sättigung starker Säure mit SO_2 ihr Volumgewicht etwas erniedrigt, diejenige schwacher Säure es etwas erhöht: bei Schwefelsäure von 1,540 halten sich beide Tendenzen gerade das Gleichgewicht, und es tritt keine Aenderung des Volumgewichtes ein.

S. T. Dunn (Chem. News 43, 121; 45, 270) hat gezeigt, daß Kolb's Zahlen zu niedrig sind. Zudem er einen Strom trockener, reiner SO_2 durch Schwefelsäure von 1,841 specif. Gew. leitete, fand er, daß sie auflöst:

Temperatur	Volum bei 760 mm Druck	Volumgewicht der Lösung bei der Versuchstemperatur
bei 11,1°	33,78 Vol. SO_2	1,823
16,1	28,86	—
17,1	28,14	—
26,9	19,27	1,822
42,0	12,82	1,821
50,9	9,47	1,818
62,3	7,21	1,816
84,2	4,54	1,809

Verdünnte Säuren lösen bei Temperaturen von 15 bis 16° die folgenden (auf 760 mm Druck) reducirten Volume:

Schwefelsäure von 1,753 specif. Gew. löst	20,83 Vol. SO_2
„ „ 1,626 „ „ „	25,17 „ „
„ „ 1,456 „ „ „	29,87 „ „
„ „ 1,257 „ „ „	30,52 „ „
„ „ 1,151 „ „ „	31,82 „ „
„ „ 1,067 „ „ „	34,18 „ „

In solchen Mengen (bis zur Sättigung) kommt übrigens schweflige Säure nie in der Schwefelsäure des Handels vor, und überhaupt findet sie sich darin selten mehr als spurenweise vor, da sie sich mit den Sauerstoffverbindungen

und namentlich bei Vergleichung der letzten Ziffer (für reines Wasser) mit längst bekannten Thatfachen.

des Stickstoffs nicht verträgt, welche man um so häufiger in der Schwefelsäure des Handels antrifft. Salpetersäure kommt sicher stets nur in ganz geringen Mengen in käuflicher Schwefelsäure vor und verändert daher auch ihr Volumgewicht nicht merklich; namentlich kann dies bei Säure von mehr als 60° nicht eintreten, außer möglicherweise bei der „Nitrose“ aus dem Gay-Lussac-Thurm, welche aber nur ganz ausnahmsweise mehr als Spuren von Salpetersäure enthält. Auch Stickoxyd kann vernachlässigt werden; weder concentrirte noch verdünnte Schwefelsäure löst mehr als Spuren davon. Salpetrige Säure hat freilich einen sehr merklichen Einfluß auf den scheinbaren Gehalt einer Schwefelsäure nach der aräometrischen Probe, obwohl nur in der „Nitrose“ so starke Proportionen von salpetriger Säure vorkommen, daß sie das Volumgewicht der Schwefelsäure erhöhen. Um ihren Einfluß zu bestimmen, leitete Kolb in Schwefelsäure von verschiedener Concentration ein Gemisch von trockener Luft und überschüssigem, trockenem Stickoxydgas ein, wobei bekanntlich nur N_2O_3 , nicht NO_2 entsteht¹⁾. Er erhielt dabei folgende Resultate:

Dichtigkeit der		100 Theile Säure enthalten				Menge von $SO_4 H_2$, welche eine reine Säure von der Dichtigkeit der ge- jättigten Säure enthalten würde
reinen Säure	mit N_2O_3 gejättigten Säure	vor dem Einleiten	nach dem Einleiten			
			N_2O_3	N_2O_5	$SO_4 H_2$	
1,841	1,868	99,9	4,25	Spuren	94,5	?
1,793	1,814	86,2	4,12	1,28	82,8	89,2
1,749	1,751	81,4	3,90	1,55	76,2	81,4
1,621	1,628	70,7	2,30	1,10	68,6	71,0
1,512	1,519	60,7	0,74	0,31	60,2	61,5
1,426	1,434	52,7	0,25	0,24	53,0	53,6
1,327	1,336	42,2	0,11	0,76	40,8	43,4

H. Kießling (Chem. Znd. 1886, S. 137) hat den Einfluß eines Arsengehaltes auf das spezifische Gewicht der Schwefelsäure untersucht. Die spezifischen Gewichte zweier Handels säuren, A. und B., wurden bei 15° beobachtet, und auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt, um mit Punge und Raef's Zahlen für reine Säure (S. 111) vergleichbar zu sein.

Der Vergleich mit der Tabelle S. 111 zeigt den erheblichen Einfluß des Arsengehaltes auf das Volumgewicht der Säure sehr deutlich.

1) Das nach Kolb hierbei stattfindende Auftreten von Salpetersäure in den concentrirten Schwefelsäuren beim Einleiten von N_2O_3 steht in directem Widerspruch mit sehr vielen von mir gemachten Versuchen und ist möglicherweise durch die, damals noch keinesweges sicheren, analytischen Methoden zu erklären (s. später). Oder aber das Gas muß doch NO_2 enthalten haben. Jedenfalls ist die Tabelle nicht als richtig anzusehen.

A.			B.		
Specif. Gew. bei 15°	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. As ₂ O ₃	Specif. Gew. bei 15°	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. As ₂ O ₃
1,8377	—	0,137	1,8367	93,82	0,024
1,8387	—	0,137	1,8372	93,67	0,035
1,8393	92,87	0,192	1,8373	93,72	0,028
1,8409	93,28	0,258	1,8384	93,72	0,037
1,8412	94,25	0,219	1,8386	93,96	0,037
1,8413	93,60	0,254	1,8388	94,04	0,039
1,8414	93,93	0,231			
1,8415	93,77	0,231			

In Bezug auf das Bleisulfat fand Kolb, daß bei gewöhnlicher Temperatur

100 Thle. Schwefelsäure von 1,841 specif. Gew. 0,039 Thle.

100 " " " 1,793 " " 0,011 "

100 " " " 1,540 " " 0,003 "

davon auflösen. Bei größerer Verdünnung ist das Blei kaum zu bestimmen. Salpetersäure, die ja ohnehin nur in sehr geringen Mengen vorkommt, wirkt nicht sehr stark, salpetrige Säure gar nicht auf die Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure. Mithin kann der Einfluß des Bleisulfats bei gewöhnlicher Temperatur auf die Dichtigkeit der Schwefelsäure vernachlässigt werden; es würde nur die vierte Decimalstelle abändern.

Obwohl also die Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure (von „Nitrose“ hier nicht zu reden) ihr Volumgewicht sehr wenig verändern, so ist doch bei den höchsten Concentrationsgraden das letztere kein ganz zuverlässiges Bestimmungsmittel für den Gehalt der Säure an wirklichem SO₄H₂, selbst wenn man die Temperaturcorrection nach S. 112 anbringt, weil bei diesen Concentrationsgraden eine unbedeutende Differenz im Volumgewichte schon einer sehr bedeutenden Differenz im Gehalte entspricht. Am allerwenigsten kann man in solchen Fällen die gewöhnlichen Aräometer benutzen, und muß dann wenigstens das Volumgewicht nach genaueren Methoden ermitteln; aber auch diese werden jetzt nach S. 112 für die allerstärksten Säuren nicht mehr angewendet werden können. Die Fabriken bedienen sich für die höchsten Grade besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66 Baumé weit auseinandergezogen und in Zehntel eingetheilt sind. Eine solche Genauigkeit ist freilich nur ganz scheinbar, wenn nicht einmal das Aräometer ein rationelles ist (s. o. S. 103) und wenn nicht außerdem die Normaltemperatur, für welche es bestimmt ist, genau eingehalten wird. Die stärksten Säuren (96 bis 99 Proc.) sollten immer nach wirklicher alkalimetrischer Bestimmung gewerthet werden, weil hier das Volumgewicht gar zu kleine Differenzen bietet.

Folgende Tabelle von Anthon dürfte auch von praktischem Nutzen sein; die Spalte a zeigt, wie viel Theile stärkster englischer Schwefelsäure man mit

100 Thln. Wasser bei 15 oder 20° mischen muß, um eine Säure vom specifischen Gewicht b zu erhalten.

a	b	a	b	a	b
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	580	1,778
100	1,398	340	1,710	590	1,780
110	1,420	350	1,714	600	1,782
120	1,438	360	1,719		

Beim Vermischen der englischen Schwefelsäure mit Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, indem eine chemische Bindung von mehr Wasser zu bestimmten Hydraten stattfindet, deren Eigenschaften oben beschrieben worden sind. Außerdem tritt, wie auch schon erwähnt, beim Mischen von concentrirter Schwefelsäure und Wasser eine nicht unbedeutende Contraction ein, welche ebenfalls mit Wärmeentwicklung verbunden sein muß. Bei Vermischung von Vitriolöl mit Schnee dagegen wird starke Kälte erzeugt, und zwar durch die Wärmebindung bei der Verflüssigung des Schnees, welche die Wärmeentwicklung in Folge der chemischen Verbindung bedeutend übersteigt. Dies tritt jedoch nur ein, wenn das Verhältniß zwischen Säure und Eis bestimmte Grenzen nicht überschreitet; es muß auf 1 Thl. Vitriolöl mehr als $1\frac{1}{4}$ Thle. Schnee vorhanden sein; bei weniger Schnee entsteht eine Temperaturerhöhung.

Selbst bei größerer Verdünnung mit Wasser wird noch viel Wärme frei. Viele Beobachter haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt; wir geben hier nur die Ergebnisse von Thomson (Berl. Ber. 3, 496), wonach 98 g H_2SO_4 bei Vermischung mit x Gramm-Moleculen Wasser die folgenden Wärmemengen geben:

$x = \text{H}_2\text{O}$		$x = \text{H}_2\text{O}$	
1 . . .	6 272 W. = G.	49 . . .	16 676 W. = G.
2 . . .	9 364 „	99 . . .	16 850 „
3 . . .	11 108 „	199 . . .	17 056 „
5 . . .	13 082 „	499 . . .	17 304 „
9 . . .	14 940 „	799 . . .	17 632 „
19 . . .	16 248 „	1599 . . .	17 848 „

Pickering (Journ. Chem. Soc. 57, 94) erhielt etwas höhere Zahlen.

Wegen dieser bedeutenden Wärmeentwicklung muß die Vermischung von concentrirter Schwefelsäure und Wasser immer mit Vorsicht geschehen; man soll nie das Wasser in die Säure gießen, sondern die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren ins Wasser laufen lassen. Bei plötzlicher Vermischung wird so viel Wärme auf einmal frei, daß die Säure ins Kochen gerathen kann und umhergespritzt wird, und Glasgefäße springen dabei sehr leicht.

Die Verwandtschaft der Schwefelsäure für Wasser zeigt sich auch in ihrer großen Hygroskopicität. Die concentrirte Schwefelsäure ist eines der besten Mittel, um Gase zu trocknen, und wird dazu nicht nur in unzähligen Fällen für wissenschaftliche Zwecke, sondern bisweilen auch für technische Zwecke angewendet. So z. B. bei der Chlorbereitung nach Deacon, wobei das Gemenge von Gasen, nachdem ihm durch Wasser die Salzsäure entzogen worden ist, durch einen Koksthurm paßirt, in welchem Schwefelsäure herabläuft, um ihm seine Feuchtigkeits zu entziehen. Ebenso wird das Chlorgas getrocknet bei der Methode, verzinnte Eisenabfälle durch Behandlung mit Chlorgas zu entzinnen, welches letztere im trockenen Zustande bei niederer Temperatur auf Eisen nicht einwirkt, aber mit dem Zinn wasserfreies Tetrachlorid liefert.

Auch auf flüssige und feste Körper wirkt die concentrirte Schwefelsäure wasserentziehend, oder sogar wasserabspaltend, wenn in der Substanz noch kein fertig gebildetes Wasser, aber dessen Elemente vorkommen. Auch hierauf gründet sich eine Menge von wissenschaftlichen und technischen Anwendungen der Schwefelsäure, welche bei dieser Gelegenheit häufig die sogenannten Sulfosäuren, in der Regel sehr reactionsfähige Körper, bildet. Als Beispiele solcher Wirkungen diene die Bildung des Aethers unter der spaltenden Einwirkung der Schwefelsäure, mit der Zwischenbildung von Aethylschwefelsäure, diejenige des Aethylens bei weiterer Wasserabspaltung; die Darstellung des Nitrobenzols, der Pikrinsäure, des Nitronaphthalins zc., die Fabrikation des Resorcins und Mizarins durch die alkalische Schmelzung von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons und viele andere Fälle.

Auch die Verkohlung von vielen organischen Substanzen (Holz, Zucker u. dgl.) bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ist aus derselben Quelle abzuleiten, und es folgt von selbst, daß diese Säure aus demselben Grunde auf den thierischen Körper höchst giftige Eigenschaften ausüben muß, jedoch nur in concentrirter Form. Das gewöhnlich angewandte Gegenmittel, gebrannte Magnesia, kann freilich wenig mehr helfen, wenn die Schleimhäute des Schlundes und Magens einmal zerstört sind.

Proc. H ₂ SO ₄	Mol. H ₂ O auf 100 H ₂ SO ₄	Gefrierpunkt	Proc. H ₂ SO ₄	Mol. H ₂ O auf 100 H ₂ SO ₄	Gefrierpunkt
100	0	10,352	94,922	29,10	- 24,75
99,6007	2,18	8,053	94,034	34,56	- 33,0
99,0410	5,26	4,649	90,556	37,52	- 38,0
98,5346	8,10	1,591	90,556	56,74	- 10,202
98,0316	10,91	- 1,676	88,0355	74,01	+ 2,768
97,4318	14,36	- 5,349	84,9717	96,33	+ 8,468
97,0257	16,70	- 8,057	84,6055	99,11	+ 8,513
96,1171	21,80	- 13,686	80,6767	130,45	+ 2,217
95,5205	25,54	- 18,275	75,8940	173,00	- 15,199

Beim Kochen einer verdünnten Schwefelsäure entweicht anfangs reines Wasser; nach Graham mischt sich dem Wasserdampf erst dann Säuredampf bei, wenn sie nur noch 2 Mol. Wasser auf 1 Anhydrid enthält, also bei einem Gehalte an Monohydrat von 84,48 oder einem Volumgewicht von 1,78. Nach mehreren Erörterungen über den Verlust von Schwefelsäure beim Concentriren zwischen Lunge, Bode, Walter u. A. darf man annehmen, daß auch in der Großpraxis ein merkliches Verdampfen von Schwefelsäure wenigstens bis zu einer Grädigkeit von 60 oder selbst 62° nicht stattfindet; doch wird bei lebhaftem Kochen fast immer, namentlich aber bei Oberfeuer und sicher auch im Gloverthurm, etwas Säure in Form von feinen Tröpfchen mechanisch mit fortgerissen. Wenn ruhige Verdunstung bei mäßiger Hitze stattfindet, tritt wohl gar kein Verlust an Schwefelsäure ein.

Der Siedepunkt des Schwefelsäure-Monohydrats wird von Marignac = 338°, von Pfaunder = 317° angegeben. (Man kann eigentlich nur von dem Siedepunkte des constant überdestillirenden Gemenges mit circa 98½ Proc. H₂SO₄ reden; vergl. S. 102.) Die Siedepunkte von wasserhaltigen Schwefelsäuren wurden von Dalton im Anfange dieses Jahrhunderts untersucht. Seine augenscheinlich unrichtige Tabelle ist durch neue Beobachtungen des Verfassers ersetzt worden (Verl. Ber. II, 370), auf welche folgende Tabellen gegründet worden sind:

Tabelle I.

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur Grade C.	Volumgewicht reducirt auf 15° C.	Entsprechender Gehalt an SO ₄ H ₂	Beobachteter Siedepunkt Grade C.	Barometer- stand reducirt auf 0°
1,8380	17	1,8400	95,3 Proc.	297	718,8
1,8325	16,5	1,8334	92,8	280	723,9
1,8240	15,5	1,8245	90,4	264	720,6
1,8130	16	1,8140	88,7	257	726,0
1,7985	15,5	1,7990	86,6	241,5	720,1
1,7800	15	1,7800	84,3	228	720,5
1,7545	16	1,7554	81,8	218	726,0

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur Grade C.	Volumgewicht reducirt auf 15° C.	Entsprechender Gehalt an SO ₄ H ₂	Beobachteter Siedepunkt Grade C.	Barometer- stand reducirt auf 0°
1,7400	15	1,7400	80,6 Proc.	209	720,6
1,7185	17	1,7203	78,9	203,5	725,9
1,7010	18	1,7037	77,5	197	725,2
1,6750	19	1,6786	75,3	185,5	725,2
1,6590	16	1,6599	73,9	180	725,2
1,6310	17	1,6328	71,5	173	725,2
1,6055	17	1,6072	69,5	169	730,1
1,5825	15	1,5825	67,2	160	728,8
1,5600	17	1,5617	65,4	158,5	730,1
1,5420	17	1,5437	64,3	151,5	730,1
1,4935	18	1,4960	59,4	143	730,1
1,4620	17	1,4635	56,4	133	730,1
1,4000	17	1,4015	50,3	124	730,1
1,3540	17	1,3554	45,3	118,5	730,1
1,3180	17	1,3194	41,5	115	730,1
1,2620	17	1,2633	34,7	110	732,9
1,2030	17	1,2042	27,6	107	732,9
1,1120	17	1,1128	15,8	103,5	732,9
1,0575	17	1,0580	8,5	101,5	735,0

Tabelle II.

(Berechnet durch graphische Interpolation.)

Proc. SO ₄ H ₂	Siede- punkt						
5	101°	45	118,5°	70	170°	86	238,5°
10	102	50	124	72	174,5	88	251,5
15	103,5	53	128,5	74	180,5	90	262,5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106,5	60	141,5	78	199	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	218,5	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295

Die Spannung des Wasserdampfes in Schwefelsäuren verschiedener Concentration ist 1845 von Regnault für Temperaturen von 5 bis 35° bestimmt worden (Ann. de chim. [3] 15, 179). Wir geben hier keine Tabelle für jeden zweiten Grad wieder, und fügen zu den von ihm bezeichneten Hydraten noch den Procentgehalt und das specifische Gewicht. Ferner geben wir auch Sorel's Tabelle, welche für höhere Temperaturen berechnet und dadurch für die

Coresl's Tabelle der Wasserdampfspannungen von verdünnten Schwefelsäuren.

Specif. Gew. der Säuren	Temperatur in																		
	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	
44	4,4	6,1	8,5	11,5	15,5	20,9	28,1	37,4	48,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	4,0	5,5	7,7	10,5	14,5	19,7	26,3	33,6	44,4	59,6	76,5	96,4	—	—	—	—	—	—	—
48	3,7	5,0	7,1	9,6	13,4	18,1	23,9	31,5	40,1	53,5	69,0	86,8	107,2	132,1	—	—	—	—	—
50	3,3	4,5	6,5	8,8	12,0	16,4	21,4	27,4	35,9	47,4	61,3	77,0	95,6	118,1	152,0	192,6	236,7	—	—
52	3,0	4,0	5,8	7,9	10,9	14,5	18,9	24,1	31,5	41,5	54,0	67,9	84,5	104,5	131,2	166,5	207,9	251,5	—
54	2,6	3,6	5,0	7,0	9,5	12,5	16,5	21,3	27,8	36,2	47,2	59,9	74,8	92,6	116,1	146,8	183,5	222,0	—
56	2,2	3,1	4,3	6,0	8,1	11,0	14,2	18,5	24,1	31,0	41,6	51,6	65,0	80,6	100,9	128,2	160,0	195,0	—
58	1,9	2,6	3,5	5,1	7,2	9,1	12,0	15,8	20,4	26,1	34,5	44,0	55,4	68,4	86,2	110,6	138,5	169,5	—
60	1,6	2,1	3,0	4,3	6,1	7,5	10,0	13,0	16,9	21,6	28,7	36,7	46,1	56,7	72,3	94,0	118,7	146,0	—
62	1,4	1,8	2,6	3,6	5,0	6,5	8,1	10,5	13,9	17,7	23,9	30,0	37,7	46,2	59,7	78,2	100,7	125,0	—
64	1,2	1,6	2,2	3,0	4,0	5,5	6,5	8,2	10,9	14,0	18,7	23,9	30,3	37,4	48,0	63,8	83,7	105,0	—
66	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	4,5	5,4	6,5	8,9	11,5	15,2	19,1	24,2	30,3	39,0	52,5	70,0	88,0	—
68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3,8	4,5	5,4	7,2	9,5	12,3	15,4	19,4	24,4	31,4	42,5	56,0	72,0	—
70	0,8	1,0	1,3	1,8	2,5	3,3	3,8	4,4	5,9	7,5	9,5	12,1	15,5	19,8	25,5	33,9	44,4	57,0	—
72	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0	2,8	3,2	3,6	4,8	6,0	7,5	9,5	12,0	15,4	20,0	26,2	33,7	43,4	—
74	0,5	0,6	0,6	1,2	1,7	2,1	2,6	3,1	3,9	4,9	6,0	7,5	9,5	12,1	15,4	19,5	24,5	31,5	—
76	0,4	0,4	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,5	3,0	4,0	4,8	5,9	7,5	9,5	11,8	15,0	18,5	22,0	—
78	0,3	0,3	0,4	0,8	1,1	1,4	1,7	2,1	2,4	3,0	3,5	4,0	5,7	7,0	8,5	10,5	13,0	15,8	—
80	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	2,4	2,9	3,3	4,1	5,0	6,2	7,5	9,3	11,0	—
82	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7	3,2	3,9	4,7	5,6	6,8	—

M i l l i m e t e r

Zwecke der Schwefelsäurefabrikation brauchbarer ist. Die Spannungen sind ausgedrückt in Millimetern Quecksilberdruck.

Regnault's Tabelle der Wasserdampfspannungen verdünnter Schwefelsäuren.

Grad Celsius	H ₂ SO ₄ + H ₂ O 84,5 Proc.	H ₂ SO ₄ + 2 H ₂ O 73,1 Proc.	H ₂ SO ₄ + 3 H ₂ O 64,5 Proc.	H ₂ SO ₄ + 4 H ₂ O 57,6 Proc.	H ₂ SO ₄ + 5 H ₂ O 52,1 Proc.	H ₂ SO ₄ + 7 H ₂ O 43,7 Proc.	H ₂ SO ₄ + 9 H ₂ O 37,7 Proc.	H ₂ SO ₄ + 11 H ₂ O 33,1 Proc.	H ₂ SO ₄ + 17 H ₂ O 24,3 Proc.
	1,780	1,654	1,554	1,477	1,420	1,340	1,287	1,247	1,176
5	0,105	0,388	0,861	1,294	2,137	3,168	4,120	4,428	5,478
7	0,108	0,430	0,985	1,510	2,464	3,643	4,728	5,164	6,300
9	0,112	0,476	1,125	1,753	2,829	4,176	5,408	5,980	7,216
11	0,118	0,527	1,280	2,025	3,240	4,773	6,166	6,883	8,237
13	0,124	0,586	1,454	2,331	3,699	5,443	7,013	7,885	9,374
15	0,131	0,651	1,648	2,674	4,215	6,194	7,958	8,995	10,641
17	0,139	0,725	1,865	3,059	4,793	7,036	9,014	10,222	12,054
19	0,149	0,808	2,108	3,492	5,440	7,980	10,191	11,583	13,628
21	0,159	0,901	2,380	3,977	6,166	9,039	11,506	13,090	15,383
23	0,171	1,006	2,684	4,523	6,979	10,226	12,974	14,760	17,338
25	0,184	1,125	3,024	5,135	7,892	11,557	14,613	16,610	19,516
27	0,199	1,258	3,405	5,822	8,914	13,050	16,443	18,659	21,944
29	0,216	1,408	3,830	6,594	10,060	14,723	18,485	20,929	24,650
31	0,235	1,557	4,305	7,459	11,345	16,600	20,765	23,443	27,666
33	0,256	1,767	4,838	8,432	12,785	18,704	23,311	26,228	31,025
35	0,280	1,981	5,432	9,524	14,400	21,063	26,152	29,314	34,770

Die specifische Wärme des Schwefelsäure-Monohydrats bei 16 bis 20° ist 0,3315 (Wasser = 1°). Marignac giebt die specifischen Wärmen verdünnterer Säuren wie folgt:

H ₂ SO ₄ + 5 aq. = 0,5764	H ₂ SO ₄ + 50 aq. = 0,9155
„ + 10 „ = 0,7212	„ + 100 „ = 0,9545
„ + 15 „ = 0,7919	„ + 200 „ = 0,9747
„ + 25 „ = 0,8537	„ + 400 „ = 0,9878

Vode hat eine für den praktischen Gebrauch bequemere Tabelle berechnet (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 244):

° B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme	° B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme
66	1,842	0,3315	50	1,530	0,49
63	1,774	0,38	45	1,453	0,55
60	1,711	0,41	40	1,383	0,60
55	1,615	0,45	35	1,320	0,67

°B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme	°B.	Specif. Gew.	Specif. Wärme
30	1,263	0,73	15	1,116	0,87
25	1,210	0,78	10	1,075	0,90
20	1,162	0,82	5	1,037	0,95

Zerlegungen der Schwefelsäure. Solche sind zum Theil schon angeführt worden, z. B. diejenige in Anhydrid und Wasser durch Verdampfen; der gemischte Dampf läßt sich in Folge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit beider Dämpfe durch Diffusion größtentheils in seine Bestandtheile zerlegen, so daß man bei 520° in einer Stunde einen Rückstand von 60 Proc. Monohydrat und 40 Proc. Anhydrid erhalten kann, bei 445° 75 Proc. Hydrat und 25 Proc. Anhydrid. (Wanklyn und Robinson, Proc. Royal. Soc. 12, 507; Liebig, Jahresb. 1863, S. 38; Gmelin-Kraut 1, 2, 303); vielleicht läßt sich darauf ein Verfahren zur Gewinnung von rauchender Säure begründen. Auch bereits weit unterhalb des Siedepunktes findet in der flüssigen Säure Dissociation statt; es ist oben darauf hingewiesen worden, daß schon bei 30 bis 40° das Monohydrat Dämpfe von Anhydrid ausgiebt (Marignac), was durch die genauen Untersuchungen von Dittmar (Chem. Soc. Journ. [2] 7, 446) und Pfandler und Pölt (Zeitschr. Chem. 13, 66) bestätigt wird.

Eine weitergehende Zerlegung findet statt: in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser, beim Durchleiten des Dampfes von Schwefelsäure durch stark glühende, am besten mit Porcellanstücken gefüllte Porcellan- oder Platinröhren (diese Zerlegungsmethode ist von Deville und Debray als „billige“ Darstellungsmethode für Sauerstoff empfohlen worden, hat sich aber wegen ungenügenden Abzuges für die schweflige Säure oder deren Salze nicht als solche bewährt, dagegen schien es, als ob sie eine große Rolle für die Anhydridarstellung nach Cl. Winkler spielen würde; doch ist sie auch dafür zu theuer). Schwefelsäure wird ferner zerlegt beim Erwärmen mit Kohle auf 100 bis 150° in kohlen-saures und schweflig-saures Gas; durch Phosphor beim Kochen mit Abscheidung von Schwefel; beim Kochen mit Schwefel unter Bildung von schwefliger Säure; durch den elektrischen Strom in Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff zc. (in verdünnter Schwefelsäure tritt jedoch durch den elektrischen Strom nur Wasserzerlegung ein).

Die Schwefelsäure gilt bei Temperaturen unter ihrem Siedepunkte für die stärkste aller Säuren, und treibt sämtliche übrige Säuren aus ihren Salzen aus, wenn Löslichkeitsverhältnisse zc. dies erlauben; doch ist es von Interesse, daß umgekehrt auch das Natriumsulfat durch Salzsäure zerlegt werden kann. Auch die „Aviditätsverhältnisse“ zeigen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und Salpetersäure stärkere Säuren als Schwefelsäure sind. Boussingault zeigte zuerst (Annal. chim. phys. [5] 2, 120), daß trockenes Salzsäuregas in der Nothfluth die Sulfate des Kaliums, Natriums, Bariums, Strontiums und Calciums zerlegt (hierüber mehr weiter unten). Feuerbeständigere Säuren treiben bei höheren Temperaturen die Schwefelsäure aus, z. B. Bor-säure, Kieselsäure und Phosphorsäure.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure zwei Hauptreihen von Salzen, nämlich saure, nach der Formel $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OM} \end{matrix}$ und neutrale, nach der Formel $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OM} \\ \text{OM} \end{matrix}$. Sehr häufig kommt sie auch in basischen, selten in überfauren Salzen vor.

Auf der großen Verbindungsfähigkeit der Schwefelsäure mit allen Basen beruhen ihre technischen Anwendungen zum großen Theile. Von ihren Salzen, welche zum Theil Vitriole genannt werden, sind die sauren und neutralen in Wasser löslich, ausgenommen die neutralen Salze mit Barium, Strontium, Blei, Silber und Quecksilber (=oxydul), welche sehr schwer oder fast gar nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind. Schwefelsaures Calcium ist in Wasser schwer löslich. Die Sulfate sind meist unlöslich in Weingeist. Die basischen Sulfate sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren. Die Sulfate neigen sehr zur Bildung von Doppelsalzen, von denen diejenigen Alaune genannt werden, welche einwerthige und drei- (resp. vier-) werthige Metalle combinirt enthalten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, von Calcium, Magnesium, Silber, Mangan und Ferroxyd (Eisenoxydul), letzteres, wenn ganz frei von Säure und Sesquioxyd, röthen das blaue Lackmuspapier nicht, während alle anderen löslichen Sulfate dies thun. Beim Erhitzen zur Rothgluth bleiben nur die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies unverändert; bei noch höherer Hitze (der des schmelzenden Eisens) zerfallen auch diese, außer den Alkalisulfaten, welche sich unverändert verflüchtigen. Auch Zink- und Mangavitriol sind schon schwer zersetzbar; dies erklärt die Schwierigkeit, Bleende vollständig in Zinkoxyd umzuwandeln.

Beim Kösten geben die zersetzbaren Sulfate Metalloxyd, schweflige Säure und Sauerstoff. Viel leichter werden die Sulfate durch gewisse Zuschläge (Kohle, Eisen &c.) beim Erhitzen zerlegt.

Auf die Metalle wirkt die Schwefelsäure in sehr verschiedener Weise. Die wasserzersetzenden Metalle geben mit ihr in der Kälte nur Wasserstoffgas; in der Wärme jedoch geben selbst Zink und Eisen schon schweflige Säure, und Zink kann dabei, wenn in bestimmter Weise verfahren wird, sogar Schwefelwasserstoff geben (Fordos und Gélis, bei Gmelin-Kraut l. c. und Kolbe, Dingl. polyt. Journ. 162, 77). Die meisten Schwermetalle wirken in der Kälte und bei verdünntem Zustande der Säure nicht auf Schwefelsäure ein, und entwickeln erst beim Erhitzen mit concentrirter Säure schweflige Säure; z. B. Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, mit gleichzeitiger Bildung von Sulfaten; Gold, Platin, Iridium, Rhodium wirken bei keiner Temperatur auf reine Schwefelsäure ein.

Auf reines Platin hat reine Schwefelsäure höchst geringe Wirkung, selbst bei Siedhitz; die in künstlicher Säure nie fehlenden Verunreinigungen verursachen jedoch einen gewissen Angriff, wie wir sehen werden, wenn die Concentration der Schwefelsäure in Plattingefäßen behandelt werden wird; ebenso wird auch unreines Platin unter Umständen stärker angegriffen als reines, während Gold einen kaum merklichen Angriff erleidet.

Das Verhalten des Gußeisens zu Schwefelsäure ist von großer technischer Wichtigkeit. Man hat längst gewußt, daß concentrirte Schwefelsäure weder in der Kälte noch in der Hitze irgend erheblich auf Gußeisen wirkt, vorausgesetzt, daß keine Luft Zutreten kann, deren Feuchtigkeit die Säure verdünnen und eine stärkere Einwirkung hervorrufen würde. Trotzdem hielt man es anfänglich für einen ungemein kühnen Schritt, als einige Sodafabrikanten in Lancashire begannen, das Kochsalz mit Schwefelsäure in eisernen Schalen zu zersetzen, wie wir bei der Fabrikation des Sulfats sehen werden. Seitdem sind die Fabrikanten weitans kühner geworden, und schon seit vielen Jahren wendet man gußeiserne Gefäße zur Scheidung von Gold und Silber durch siedende Schwefelsäure, zur Fabrikation von Nitrobenzol und analogen Producten vermittelst Mischungen von starker Schwefelsäure und Salpetersäure und in unzähligen anderen Fälle an, wo man mit starken Säuren in der Kälte oder in der Hitze arbeiten muß, sogar für die letzte Concentration der Schwefelsäure selbst. Auch mäßig verdünnte Säure wirkt in der Kälte oder ganz mäßiger Wärme bei Luftabschluß auf Gußeisen nicht ein; man kann daher dieses Material für Druckkessel zum Heben der Kammerfäure und für ähnliche Zwecke verwenden.

Es wird meist angenommen, daß gewisse Sorten von Gußeisen dem Angriff der Säuren besser als andere Widerstand leisten. Dieser Punkt ist zugleich mit einigen anderen hier einschlägigen in des Verfassers Laboratorium untersucht worden (Chem. Ind. 1886, S. 47) und folge hier ein Auszug aus den damals erhaltenen Ergebnissen. Muster verschiedener Mischungen, wie sie für gewöhnliche Gußzwecke verwendet werden, wurden von Eisengießereien bezogen und in die Form von kleinen Cylindern von genau derselben Größe gebracht, um immer dieselbe Oberfläche dem Angriff der Säure auszusetzen. Die Luft war in allen Fällen ausgeflossen; die Dauer jedes Versuches betrug eine Stunde. Die angewendeten Mischungen waren:

- Nr. 1. Mischung von weißem und grauem Holzkohlen-Roheisen im Cupolofen geschmolzen.
- „ 2. Dieselbe, aber sehr kalt gegossen.
- „ 3. Gewöhnlicher Maschinenguß, enthaltend einen Zusatz von einem Drittel Bruch Eisen.
- „ 4. Hartguß (Specialmischung der Firma).
- „ 5. 150 Clarence Nr. 3, 200 Hayenge Nr. 3, 150 Einguß.
- „ 6. 200 Clarence Nr. 3, 75 Hayenge Nr. 3, 225 Einguß.
- „ 7. 200 Harrington Nr. 4, 200 Coltness Nr. 1, 100 Einguß.
- „ 8. Coltness Nr. 1 rein.

(Clarence ist nordenglisches Eisen, aus dem District von Middlesborough, Coltness schottisches, Harrington cumberlandisches Hämatiteisen, Hayenge lothringisches.)

Die folgende Tabelle zeigt den Verlust, welchen die Cylindern bei einstündiger Einwirkung erlitten, in Gewichtsprocenten. Da die Oberflächen stets die gleichen waren, so ist der Gewichtsverlust auch dem Oberflächenangriff direct proportional.

Verlust von Gußeisen in Gewichtsprocenten bei einständiger Einwirkung von Schwefelsäure und bei verschiedenen Temperaturen.

Nummer der Eisemischung	a. Reine Säure 66° B.			b. Reine Säure 60° B.			c. Reine Säure 50° B.		
	20° C.	100° C.	295° C.	20° C.	100° C.	200° C.	20° C.	100° C.	147° C.
1	0,016	0,096	0,075	0,018	0,156	1,539	0,015	0,265	1,107
2	0,028	0,099	0,103	0,016	0,160	1,581	0,026	0,277	1,083
3	0,021	0,084	0,046	0,016	0,125	2,551	0,025	0,324	2,053
4	0,017	0,082	0,096	0,010	0,154	1,551	0,027	0,236	1,323
5	0,023	0,117	0,131	0,016	0,158	2,229	0,027	0,320	1,667
6	0,020	0,103	0,131	0,019	0,146	2,082	0,022	0,314	1,615
7	0,021	0,080	0,175	0,025	0,148	2,595	0,027	0,343	1,715
8	0,025	0,100	0,133	0,017	0,149	2,639	0,037	0,323	1,952
Mittel	0,021	0,095	0,113	0,018	0,149	2,096	0,026	0,300	1,564

Nummer der Eisen- mischung	d. Handelsjäure von 66° Baumé		e. 60° B.	f. 50° B.	g. Säure 66° B. versetzt mit Natriumsulfid 295° C.
	100° C.	295° C.	200° C.	147° C.	
2	0,094	0,139	2,017	1,114	0,107
4	0,069	0,124	2,007	1,368	0,107
5	0,102	0,156	2,248	1,671	1,106
6	0,074	0,152	2,645	1,981	0,136
Mittel	0,085	0,143	2,229	1,533	0,109

Hieraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

Bei gewöhnlicher Temperatur (und Luftabschluß) ist die Einwirkung aller untersuchten Säuren auf alle Gußeisenmischungen sehr unbedeutend und sind irgend erhebliche Unterschiede gar nicht wahrzunehmen.

Beim Siedepunkte des Wassers ist der Angriff schon bedeutend stärker, und zwar zeigt es sich ganz durchgängig, daß die 66 grädige Säure (= 84° D) den geringsten Angriff bewirkt, die 60 grädige (= 71° D) aber das Gußeisen um etwa das 1½ fache und die 50 grädige dasselbe um das Dreifache von der 66 grädigen Säure angreift. Weitans stärkere Unterschiede treten aber nun beim Siedepunkte der Säuren hervor. Während die 66 grädige Säure bei 295° das Gußeisen nur ganz unbedeutend mehr als bei 100° angreift und selbst die (etwas Stickstoffsäuren

enthaltende) Handelsäure wenn auch merklich, doch nicht erheblich stärker als die reine Säure oder die etwas SO_2 haltige wirkt, so finden wir, daß die 60 grädige Säure bei ihrem Siedepunkte (200°) um das 10- bis 20fache (im Durchschnitt um das 14fache) stärker als bei 100° wirkt (und im Durchschnitt um das 20fache stärker als die 66 grädige bei 295°). Die Handelsäure von 60° Baumé wirkt in zwei Fällen bei 200° etwas stärker, in zwei anderen ganz ebenso stark, wie die reine Säure von derselben Grädigkeit. Dies zeigt, daß man unmöglich die Schwefelsäure von niedrigerer Stärke in Eisengefäßen auf $66^\circ \text{B.} = 95 \text{ Proc. H}_2\text{SO}_4$ bringen kann; erst von dieser Stärke ab darf man sie allenfalls in Gußeisen zum Kochen bringen.

Die 50 grädige Säure ($= 53^\circ \text{D}$), welche bei 100° doppelt so stark wie die 60 grädige wirkt, greift das Eisen bei ihrem Siedepunkte, also 147° , merklich weniger als die 60 grädige bei deren Siedepunkte, 200° , an, nämlich etwa nur $\frac{3}{4}$ mal so viel, aber immer noch 14 mal so viel als die 66 grädige Säure bei 295° . Ein Unterschied zwischen reiner und Handelsäure ist bei 50°B. gar nicht zu spüren.

Was die einzelnen Eisenmischungen betrifft, so verschwinden deren Unterschiede gegenüber der 66 grädigen Säure in allen Fällen, und gegenüber den schwächeren Säuren bei 20° und 100°C. Dagegen zeigt es sich beim Siedepunkte der schwächeren Säuren deutlich, daß Holzohlenroheisen und Hartguß recht merklich weniger als alle übrigen Sorten angegriffen werden. Ein Unterschied zwischen heißem und kaltem Eisenguß ist dabei nicht zu bemerken. Bei allen übrigen Sorten resp. Mischungen sind die Verhältnisse etwas complicirter, so daß bestimmte Unterschiede sich nicht so leicht aufstellen lassen; am stärksten ist jedenfalls der Angriff auf das schottische Roheisen (Nr. 8) und die Mischung von diesem mit Hämatit-Roheisen (Nr. 7).

Die folgenden Versuche zeigten die Wirkung des nach des Verfassers Gefrierverfahren im Großen dargestellten Schwefelsäuremonohydrats (mit $99\frac{3}{4}$ Proc. H_2SO_4) bei Luftabschluß auf verschiedene Metalle.

M e t a l l	Gewichtsverlust in Procent		Gewichtsverlust in Gramm pro Quadratdecimeter	
	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°
Gußeisen	0,041	0,071	0,062	0,105
Schmiedeeisen	0,175	0,313	0,056	0,095
Kupfer	2,63	— 1)	1,115	— 1)
Blei	3,48	3,65	1,790	1,847

Mithin kann man sagen, daß das Schwefelsäuremonohydrat auf Guß- und Schmiedeeisen bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° sehr wenig einwirkt,

1) Der Angriff auf Kupfer bei 100° war so stark, daß keine genaue Bestimmung des Verlustes möglich war.

wenn die Luft ausgeschlossen ist. Ein merklicher Unterschied zwischen dem Monohydrat und der gewöhnlichen 66 grädigen Säure ist in dieser Beziehung nicht vorhanden. Kupfer und Blei dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen, Blei noch mehr als Kupfer. Bei 100° leidet das Blei kaum mehr als bei 20°, während das Kupfer schon in heftige Reaction, mit Entwicklung von SO₂, eintritt. Als am meisten maßgebend dürfen wir den Oberflächenangriff, z. B. den Gewichtsverlust pro Quadratdecimeter, ansehen.

Föhr (Fischer's Jahressb. 1886, S. 295) zeigt, daß Eisen, welches säurebeständig sein soll, viel chemisch gebundenen und wenig graphitischen Kohlenstoff enthalten muß, während genau das Gegentheil in Bezug auf Widerstand gegen alkalische Einflüsse, wie z. B. bei Schmelzkesseln für Natrium, gilt. Im ersten Falle sollte das Eisen viel Mangan und wenig Silicium, im letzteren wenig Mangan und viel Silicium enthalten. Schmelzende Alkalien lösen gebundenen Kohlenstoff und Mangan, aber sehr wenig Graphit und Silicium (?) auf. Eine Mischung, welche gute Sulfatessig (oder Säureconcentrationskessel) liefert, muß schlechte Sodaschmelzkessel ergeben und umgekehrt.

Schmiedeeisen wird weit stärker als Gußeisen angegriffen; aber bei gewöhnlicher Temperatur widersteht es doch stärkeren Schwefelsäuren bis zu 1,70 specif. Gew. hinunter vollkommen (vielleicht noch bis etwas unterhalb obiger Concentration). Wo jedoch durch den Einfluß feuchter Luft die Säure verdünnter wird, tritt eine sehr starke Reaction ein. Daher müssen die jetzt so allgemein zum Transport der Schwefelsäure verwendeten Eisenfässer oder Kesselwagen gegen jeden Luftzutritt in ihr Inneres im leeren Zustande verwahrt werden, und an den Stellen, wo dies nicht möglich ist, z. B. an den Mannlöchern, schützt man sie durch einen Ueberzug von Bleiblech.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist öfters untersucht worden. Calvert und Johnson (Compt. rend. 56, 140; Dingl. polyt. Journ. 167, 358) fanden folgende Resultate der zehntägigen Wirkung von reiner Säure (I bis IV) bei gewöhnlicher Temperatur und von Handelsäure (V und VI) bei 48 bis 50° auf je ein Quadratmeter Blei, ausgedrückt in Gramm des gebildeten Bleisulfats:

Dichtigkeit der angewendeten Säure	Gewöhnliches Blei g	Zugfernblei g	Reines Blei g
I. 1,842 (66° B.)	67,70	134,20	201,70
II. 1,705 (60° B.)	8,35	16,50	19,70
III. 1,600 (56° B.)	5,55	10,34	16,20
IV. 1,526 (50° B.)	2,17	4,34	6,84
V. 1,746 (63° B.)	49,67	50,84	55,00
VI. 1,746 (63° B.)	51,91	54,75	57,41

Sie zogen den Schluß, daß Blei um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist, und zweitens, daß ein starker Angriff erst bei einer Stärke der Schwefelsäure von mehr als 60° stattfindet.

Mallard (Bull. Soc. Chim. 1874, 2, 114; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 363) und Hasenclever erhielten ähnliche Resultate.

Bauer (Berl. Ber. 1875, S. 210) fand, daß 50 g Säure von 66° B. mit 0,2 g reinem Blei eine namhafte Gasentwicklung bei 175°, eine stärkere bei 190° hervorbrachte; bei 230 bis 240° wird plötzlich alles Blei in Sulfat verwandelt, unter Auftreten von SO₂, H und S. Blei, welches Wismuth (0,71 — 4 — 10 Proc.) enthielt, wurde noch stärker angegriffen, während kleine Mengen von Antimon und Kupfer das Blei widerstandsfähiger machen; Platina wirkt ähnlich; eine Legirung von 90 Blei mit 10 Zinn verhält sich wie reines Blei.

Nach Versuchen von S. Glover (Chem. News 45, 105) wird reines Blei, in einer Bleikammer aufgehängt, weniger angegriffen, als solches, welches 0,1 bis 0,75 Proc. Kupfer und 0,1 bis 0,5 Proc. Antimon enthält. N. Cookson (ebend. S. 106) fand, daß starke Säuren bei hoher Temperatur auf antimonhaltiges Blei stärker als auf reines Blei wirken, während schwache Säuren bei niedriger Temperatur sich umgekehrt verhalten. Daß Glover's und Cookson's Versuche in directem Widerspruche mit denen vieler früherer Beobachter stehen, liegt auf der Hand. Vergl. auch Mactear (Chem. News 41, 236).

Napier und Tatlock (ebend. 42, 314) fanden, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei von einer Wasserstoffentwicklung begleitet ist, welche ein Aufstreifen der zugelötheten Bleigesäße, in denen die Säure öfters verschickt wird, verursachen kann. Diese Wasserstoffentwicklung ist sehr ungleich bei verschiedenen Bleisorten. Pittin (Journ. Chem. Soc. 1885, 2, 460) findet, daß bei Antimongehalt (bis zu 10 Proc.) das Blei durch Schwefelsäure in der Kälte weniger, bei 100° aber mehr als reines Blei angegriffen wird. Zinn und Zink vermehren, Wismuth (über 1 Proc.), Cadmium, Silber vermindern den Angriff.

Der Verfasser hat E. Schmid veranlaßt, eine ausgedehnte Versuchsreihe über die Wirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen auf reines und mit verschiedenen Zusätzen legirtes Blei bei verschiedenen Temperaturen anzustellen, über welche erst in dem Nachtrage am Schlusse dieses Bandes berichtet werden kann, da die Untersuchung bei Drucklegung dieser Zeilen noch nicht abgeschlossen ist. Immerhin seien schon hier folgende bisher sicher gestellte Ergebnisse angeführt:

1. In fast allen Fällen ist reines Weichblei in chemischer Beziehung gegen Schwefelsäure widerstandsfähiger, als das mit Antimon legirte. Bei nur 0,2 Proc. Antimongehalt widersteht das Blei bei gewöhnlicher Temperatur etwas besser als Weichblei, bei 100° aber schon erheblich schlechter; Blei mit 1,8 Proc. und solches mit 18 Proc. Antimongehalt leidet schon bei gewöhnlicher Temperatur viel stärkeren Verlust als Weichblei; bei höheren Temperaturen wird der Unterschied noch viel stärker.

2. Concentrirte Schwefelsäure greift, wenn sie salpetrige Säure enthält, alle Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker als reine Säure an. Bei verdünnter Säure ist das Verhältniß zuweilen umgekehrt.

3. Bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) wirkt nitrose Säure stets stärker als bei Luftabfluß.

4. Die bei der Wirkung der Schwefelsäure auftretende Gasentwicklung (so gut wie ausschließlich Wasserstoff) ist absolut kein Maß für die Stärke des Angriffs. Sie ist am stärksten bei reinem Weichblei, äußerst schwach bei Hartblei und Antimonblei, wo der Gewichtsverlust das 200fache von dem aus der Wasserstoffentwicklung abgeleiteten beträgt. Die Untersuchung des Bleies durch Messung des bei Behandlung mit Schwefelsäure entwickelten Gases hat also nur für den Fall einen Zweck, daß man die Säure für überseeischen Transport oder anderweitige Zwecke in geschlossenen Bleigefäßen aufbewahren will, welche sich durch den Gasdruck aufblähen können. Hier muß also Weichblei angewendet werden.

Hochstetter (Bull. Soc. Ind. du Nord de la France 1890, p. 231) will gefunden haben, daß ganz kupferfreies Blei von Schwefelsäure sehr stark, aber schon bei einem Gehalte von 0,02 Proc. Cu sehr wenig angegriffen werde. Auch Antimon soll schützend einwirken. Seine Versuche waren im Großen, an Apparaten der Fabrikation, angestellt, aber rein empirischer Natur, und kann doch dabei ein Irrthum untergelaufen sein, da Gewichtsverluste nicht bestimmt wurden. Möglicherweise wurde der mechanische Widerstand durch größere Härte mit dem Chemischen vermischt. Auch ist es denkbar, daß die von Hochstetter bemerkten Unterschiede nicht mit dem minimalen Gehalte eines Bleies an Kupfer und Antimon, sondern mit dem (nicht bestimmten) Gehalte des Bleies an Sauerstoff zusammenhängen, dessen Gegenwart die Angreifbarkeit durch Schwefelsäure sehr zu erhöhen scheint. Bei Vollendung unserer Untersuchung (über welche im Anhang näher berichtet werden soll) wird dieser Punkt, sowie auch die Hochstetter'schen Resultate mit in Berücksichtigung gezogen werden.

Weitere Versuche sind von Schmid über die Einwirkung von Schwefelsäure mit verschiedenem Gehalte an salpetriger und Salpetersäure auf Blei angestellt worden, hauptsächlich zur Aufhellung der bekannten Erscheinung, daß die Verdünnung der Schwefelsäure in den letzten Kammern, wo sie ja immer „nitros“ ist, nicht über einen bestimmten Grad hinausgehen darf, wenn nicht das Blei angegriffen werden soll, was man meist der Bildung von Salpetersäure zuschreibt. Da die Versuche bei Drucklegung dieses noch nicht ganz abgeschlossen waren, so seien daraus nur folgende allgemeine Schlüsse angeführt und für das Nähere auf die Nachträge im Anhang verwiesen.

Nach unseren bisherigen Versuchen bewirkt eine Verdünnung der Nitrose bis zu einem gewissen Punkte, daß das Blei weniger angegriffen wird; darüber hinaus aber das Gegentheil. Am geringsten ist der Angriff beim specifischen Gewicht 1,5, also ungefähr bei der gewöhnlichen Stärke von Kammerensäure. Beim specifischen Gewicht 1,4, wo auch schon mehr Salpetersäure entsteht, ist der Angriff schon stärker, und beim specif. Gew. 1,3 überschreitet er schon denjenigen der concentrirten Nitrose vom specif. Gew. 1,71. Für den letzten Versuch war der Säure von 1,3 specif. Gew. noch ein wenig freie Salpetersäure absichtlich zugesetzt worden, was sofort den Angriff auf das Blei beinahe vervierfachte. Diese Versuche bestätigen die alte Regel, wonach man in der letzten Kammer die Säure nie unter 1,4, besser sogar nicht unter 1,45 sinken lassen soll.

Nach Versuchen von Waley (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 211) soll ein Gemisch von Salpetrigsäure und Salpetersäure stärker als jede der beiden Säuren

für sich auf Blei wirken. Dies hat jedoch kaum irgend welche Wichtigkeit für die Schwefelsäurefabrikation, da hier die Salpetersäure, wenn sie überhaupt auftritt, stets von salpetriger Säure begleitet ist, überdies aber das Vorhandensein des ungeheuren Schwefelsäureüberschusses die Bedingungen von Grund aus modificiren muß.

Muir und Robb (Chem. News 45, 70) fanden, daß Zink in Berührung mit Schwefelsäure von der Formel $\text{H}_2\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ noch ein etwas H_2S haltiges, mit $\text{H}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ jedoch reines Wasserstoffgas giebt. Zinn wird von einer Säure: $\text{H}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ nicht angegriffen.

Selen findet sich ziemlich häufig in der Schwefelsäure des Handels, und kann gewisse Unannehmlichkeiten veranlassen, z. B. bei der Reinigung von Mineralölen (vergl. Drinkwater, Analyst 8, 63; die von ihm angeführte Menge von 0,5 Proc. Selen erscheint allerdings unglaublich hoch). Die rothe Färbung von vollständig denitrirter Schwefelsäure rührt oft von Selen her. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Verhalten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gegen die Dryde des Stickstoffs.

Die Reactionen zwischen den Dryden und Säuren des Stickstoffs und Schwefels sind von außerordentlich großer Wichtigkeit für die Theorie des Schwefelsäureprocesses im Allgemeinen und für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen im Besonderen; wir werden sie an dieser Stelle abhandeln.

Die älteren Arbeiten von Clément-Desormes, Dalton, Davy, Berzelius, Gay-Lussac, W. Henry, Gaultier de Claubry, de la Provostaye, A. Rose, Koene, Weltzien, Nebling, Müller haben jetzt nicht viel mehr als historisches Interesse. Die neuere Literatur dieses Gegenstandes beginnt mit den Arbeiten von R. Weber in den Jahren 1862 bis 1867; sie sind theils im Journ. f. prakt. Chemie (85, 423; 100, 37), theils in Poggenдорff's Annalen (123, 341; 127, 543; 130, 277), theils in Dingl. polyt. Journ. (167, 453) publicirt worden, und in den Wagner'schen Jahresberichten für 1862, S. 208; 1864, S. 157; 1866, S. 114; 1867, S. 166 resumirt worden. Eine andere höchst wichtige Arbeit darüber verdanken wir Cl. M. Winkler (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867; kurzer Auszug daraus in Wagner's Jahresber. 1867, S. 174). Dann kamen die Arbeiten von Kammelsberg (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 310; Wagner's Jahresber. 1872, S. 250) und von Michaelis und Schumann (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1075; Wagner's Jahresber. 1875, S. 335).

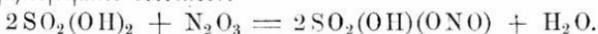
Die eigenen Untersuchungen des Verfassers in diesem Gebiete umfassen die folgenden Veröffentlichungen. 1877: Verh. Ver. 10, 1073 u. 1432, 1878: ebend. 11, 434 u. 1229; Dingl. polyt. Journ. 228, 70, 548 u. 553; 1879: ebend. 233, 63; Verh. Ver. 12, 357 u. 1058; 1881: ebend. 14, 2188 und 2196; 1882: ebend. 15, 488 u. 495; 1884: Chem. Ind. 1884, S. 5; 1885: ebend. 1885, S. 2; Verh. Ver. 18, 1376, 1384, 1391; 1888: ebend. 21, 67, 3223; 1889: Zeitschr. f. angew. Chem. S. 265, 385; 1890: ebend. S. 195.

Von den verschiedenen Stickstoffoxyden braucht uns das Stickoxydul, N_2O , an dieser Stelle nicht aufzuhalten. Es ist in Schwefelsäure sehr wenig löslich, weit weniger als in reinem Wasser; da es, wenn es einmal entstanden ist, nicht wieder zu NO oder höheren Stickoxyden oxydirt wird, so ist es für die Fabrication der Schwefelsäure ganz und gar verloren; auch geht es mit Schwefelsäure keine chemische Verbindung ein.

Das Stickoxyd, NO , sollte nach Henry und Blisson bei längerer Berührung mit Vitriolöl von diesem unter Bildung von Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid (s. u.) absorbirt werden; aber schon Berzelius, Gay-Lussac und viele Andere haben diese Angabe widerlegt, namentlich aber auch Winkler (a. a. D., S. 58). Daraus folgt, daß auch derjenige Theil der Dryde des Stickstoffs von der Schwefelsäure des Absorptionsapparates nicht zurückgehalten wird und unabsohirt entweicht, welcher bis zu Stickoxyd reducirt ist, und dies beweist wieder die Nothwendigkeit eines Sauerstoffüberschusses in den austretenden Kammergasen, weil nur dadurch das Vorhandensein von erheblicheren Mengen von Stickoxyd in denselben unmöglich gemacht wird. Kleine Mengen von Stickoxyd können übrigens selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff der Oxydation entgehen, und finden sich daher in den Kammerantrittsgasen vor.

Die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure ist zwar nicht = 0, ist aber doch sehr gering. Nach den Versuchen des Verfassers (Verl. Ber. 1855, S. 1391) löst 1 cem concentrirte Schwefelsäure 0,000593 g = 0,035 cem NO ; verdünnte Säure noch weniger. Diese Löslichkeit besitzt daher keine praktische Wichtigkeit.

Bei Gegenwart von Sauerstoff wird das Stickoxyd von Schwefelsäure absorbirt (Bussy, Winkler u. A.); aber alsdann handelt es sich gar nicht mehr um Stickoxyd, sondern um salpetrige Säure, und Winkler hat zuerst nachgewiesen, daß die Gegenwart des Vitriolöls es gerade bedingt, daß nicht mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von salpetriger Säure nothwendig ist, welche sich dann mit der Schwefelsäure unter Wasserabspaltung zu Nitrosylschwefelsäure verbindet:



In verschiedenen der oben aufgeführten Aufsätze habe ich bestimmte Beweise für dieselbe Thatsache geliefert, nämlich, daß beim Durchleiten von Stickoxyd zugleich mit einem sehr großen Ueberschuß von freiem Sauerstoff durch concentrirte Schwefelsäure nichts als Nitrosylschwefelsäure gebildet wird, d. h. daß 2NO nur 1 O aufnehmen; aber außerhalb der Flüssigkeit, schon unmittelbar über derselben, tritt die Reaction $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ ein, und sowie diese Verbindung mit Schwefelsäure zusammentrifft, giebt sie gleiche Molecüle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (s. u.).

Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , löst sich in Schwefelsäure, um so leichter, je concentrirter die letztere ist, aber auch, wie wir sehen werden, wenn sie eine gewisse Menge Wasser enthält. Die hier eintretende Reaction ist: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{SO}_3\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$.

Kammelsberg (a. a. D.) behauptet, daß bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetrigsäureanhydrid auch Salpetersäure und Stickoxyd entstünden: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{N}_2\text{O}_3 = \text{SO}_5\text{NH} + \text{HNO}_3 + 2\text{NO}$; aber diese Reaction tritt

nur bei Gegenwart von Wasser ein, und die Bildung der Salpetersäure und des Stickoxyds muß als eine secundäre Reaction aufgefaßt werden, verursacht durch das wohlbekannte Verhalten der salpetrigen Säure bei Ueberschuß von Wasser. Wo genug Schwefelsäure und kein Ueberschuß von Wasser vorhanden ist, kommt Kammerberg's Reaction nicht ins Spiel.

Die durch die Wirkung der Salpetrigsäure auf Schwefelsäure gebildete Verbindung von der empirischen Formel SO_2NH ist schon längst im festen Zustande als „Kammerkrystalle“ und in schwefelsaurer Lösung als „Nitrose“ bekannt gewesen; aber ihre wahre Zusammensetzung und Structur sind erst später ermittelt worden.

Am leichtesten werden die Kammerkrystalle rein dargestellt, indem man schweflige Säure in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure leitet, bis die Masse breiartig erstarrt ist, nicht aber bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure, und die Krystallmasse dann auf einer Thonplatte unter einer Glocke neben Bitriolöl trocknet. Sie bildet, auf diese Weise erhalten, oder auch, wie man sie in den Verbindungsrohren von Bleikammern und an anderen Stellen, wo es an Dampf fehlt, findet, vierseitige Säulen oder gerade rhombische Krystalle, erscheint aber bei Darstellung im Kleinen meist als blätterige, federartige, oder körnigkrystallinische Masse, welche farblos und durchsichtig ist. Ihr Schmelzpunkt wird von Wetzlien auf 73° , von Gaultier de Claubry auf 120 bis 130° angegeben; jedenfalls zersetzen sie sich schon vor dem Schmelzen theilweise unter Ausgabe rother Dämpfe.

Ueber die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle hat früher Unsicherheit geherrscht, ob sie, um nach den älteren Formeln zu reden, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Untersalpetersäure oder mit salpetriger Säure seien. Noch H. Müller (Ann. Pharm. 122, 1; Wagner's Jahreshb. 1862, S. 207) sprach sie für das erstere an; H. Weber dagegen bewies 1862 und noch schärfer im folgenden Jahre, daß ihnen die Formel nach der zweiten Annahme zukommen müsse, indem er alle einzelnen Bestandtheile nach unzweideutigen Methoden bestimmte. Seine Resultate waren:

	Moleculargewicht	berechnet	gefunden	
2SO_3	160	62,99	63,90	64,00
N_2O_3	76	29,92	27,14	27,96
H_2O	18	7,09	9,50	10,50
$2\text{SO}_3, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	254	100,00	100,54	102,46

Diese Formel ist auch von Michaelis und Schumann (a. a. D.) bestätigt worden, welche zugleich aus den Zersetzungsproducten mit Phosphorsuperchlorid herleiteten, daß die Verbindung, nach Halbierung obiger Formel, als Nitrosulfonsäure, $\text{SO}_2\text{N}(\text{OH})$, angesehen werden müsse, also als Schwefelsäure, in der ein Hydroxyl durch die Nitrogruppe, oder als Salpetersäure, in der das Hydroxyl durch die Sulfongruppe ersetzt ist.

Diese Anschauungsweise läßt sich jedoch nicht ganz unverändert festhalten. Sowohl aus der Bildungsart wie aus der Zersetzung der Verbindung muß man unbedingt schließen, daß sie nicht die Nitrogruppe, NO_2 , sondern die Nitroso-

gruppe, NO, enthält. Ihre Formel ift daher zu fchreiben: $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ON O} \end{matrix}$, oder $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$, und man muß fie als „Nitrofulfufat“ oder noch genauer als „Nitrofulfchwefelfäure“ bezeichnen, nämlich als Schwefelfäure, in der eines der Wafferftoffatome durch die Nitroffogruppe, d. h. das Radical der Salpetrigfäure, NO(OH), erfetzt ift.

Es giebt auch eine, fchon oben erwähnte, wafferftofffreie Verbindung ähnlicher Art, das Salpetrig-Phroffchwefelfäureanhydrid von der Formel $\text{N}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$, rationell gefchrieben:



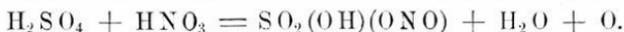
jedoch entfteht diefe z. B. nur aus flüffigem Schwefligfäureanhydrid und Unterfalpeterfäure in der Kälte unter Druck (Provofstave), oder aus Schwefelfäureanhydrid mit getrocknetem Stickoxyd (H. Kofe), oder aus Schwefelfäureanhydrid und Unterfalpeterfäure beim Erhitzen (Weber), kann alfo in der Schwefelfäurefabrikation gar nicht in Frage kommen.

Ebenfowenig ift dies der Fall mit der von H. Weber (Pogg. Ann. 142, 602; Wagner's Jahresh. f. 1871, S. 219) durch Einleiten von Schwefelfäureanhydrid in concentrirtefte Salpeterfäure dargeftellten Verbindung, welcher er die empirifche Formel $\text{N}_2\text{O}_5, 4\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ giebt.

Nitrofulfchwefelfäure bildet fich nicht nur in der oben erwähnten Weife, fondern auch auf vielfache andere Arten. Wir haben fchon erwähnt, daß fie fich aus Schwefeldioxyd und Salpeterfäure bildet:



Sie entfteht auch, wenn ein Gemenge von ftarker Schwefelfäure und Salpeterfäure erhitzt wird, unter Freiwerden von Sauerftoff (H. Kofe):



Andererfeits kann Schwefeldioxyd diefe Verbindung auch mit niedrigeren Stickftoffoxyden bilden, wenn Waffer und Sauerftoff zugegen find; bei N_2O_4 ift letzterer nicht erforderlich. Im vollkommen trockenen Zustande wirkt Schwefeldioxyd nicht auf die trockenen Stickftoffoxyde, aber in Gegenwart der geringften Menge von Waffer entftehen Kammerkryftalle, wenn SO_2 mit N_2O_4 oder aber mit NO oder N_2O_3 und zugleich mit Sauerftoff zufammentrifft. Winkler hat gezeigt, daß in einer Atmosphäre von feuchter Kohlenfäure Stickftofftrioxyd mit Schwefeldioxyd keine Kammerkryftalle bildet, während Stickftofftetraoxyd dies thut, und er unterfcheidet N_2O_3 und N_2O_4 auf diefem Wege. Die Dämpfe von N_2O_3 geben mit überfchüffigem SO_2 und H_2O bei Abwefenheit von Sauerftoff gar keine Kammerkryftalle; fie entfärben fich unter Bildung von NO und Schwefelfäure. Sowie aber Sauerftoff oder Luft zugelaffen werden, treten augenblicklich Kammerkryftalle auf; ebenfo, wenn N_2O_4 mit SO_2 in Gegenwart von Waffer zufammentrifft. Diefe Beobachtungen Winkler's find oft beftätigt worden.

Da von den früheren Beobachtern einige Punkte noch nicht vollkommen aufgeklärt worden waren, und ihre Ergebnisse theilweise im Widerspruch zu einander zu stehen scheinen, so hat der Verfasser eine neue Untersuchung der gegenseitigen Wirkung von Schwefeldioxyd und Stickoxyd mit oder ohne Gegenwart von Wasser angestellt (Verl. Ber. 14, 2196), welche zu folgenden Ergebnissen führte:

1. Trockenes NO und SO_2 haben keinerlei Wirkung auf einander, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° oder 100° , wenn Luft und Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen sind.

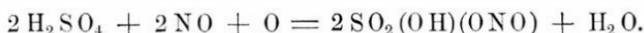
2. NO , SO_2 und Wasser wirken in der Art auf einander, daß so viel NO gebildet wird, als dem ursprünglich vorhandenen SO_2 entspricht. Eine Reduction bis zu elementarem Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Wenn NO und SO_2 in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (von 1,455 specif. Gew.) zusammentreffen, tritt keine Reduction von NO zu N_2O ein, selbst bei großem Ueberschuß von SO_2 , gleichgültig, ob man viele Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60° digerirt. Selbst bei Anwendung von Schwefelsäure von 1,32 specif. Gew. konnte keine Reduction von NO durch SO_2 beobachtet werden.

4. Wenn NO , SO_2 und O in Gegenwart von Wasser zusammentreffen, tritt eine unbedeutende, aber doch deutlich bemerkliche Bildung von N_2O ein. Wenn aber statt Wasser verdünnte Schwefelsäure von 1,32 specif. Gew. angewendet wird, kann man diese Reductionswirkung nicht bemerken.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Theorie des Bleikammerprocesses wird später (Capitel 9) besprochen werden.

Eine spätere Untersuchung des Verfassers (Verl. Ber. 18, 1384) hat die obigen Resultate bestätigt. Es zeigte sich, daß im trockenen Zustande Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich N_2O_4 giebt; wenn umgekehrt überschüssiges trockenes NO mit O zusammentrifft, so entsteht viel N_2O_3 neben N_2O_4 . In Gegenwart von Wasser wird NO mit überschüssigem O vollständig in Salpetersäure umgewandelt. Wenn jedoch NO mit O in unmittelbarer Berührung mit starker Schwefelsäure zusammentrifft, so bildet sich weder N_2O_4 noch HNO_3 , selbst beim größten Ueberschuß von Sauerstoff, sondern die Oxydation geht nur bis zum Stadium der salpetrigen Säure, die aber nicht frei, sondern als Nitrosylschwefelsäure entsteht, so daß die wirkliche Reaction die folgende ist:



Sowie die Gase aus der unmittelbaren Berührung mit der Schwefelsäure entfernt sind, schon gleich über derselben, tritt dieselbe Reaction wie bei trockenen Gasen ein:



Eine sehr eingehende Untersuchung über die Wechselwirkung von salpetriger und schwefliger Säure ist von Raschig veröffentlicht worden (Lieb. Ann. 241, 161). Er fand dabei eine Anzahl von neuen Verbindungen auf, stellte einige der Behauptungen von Frémy und Claus über die früher von ihnen beschriebenen Verbindungen fest und entdeckte eine sehr bequeme und billige Methode

zur Darstellung von Hydroxylamin. Aber da fast alle Versuche Kaschig's in alkalischen Lösungen, und die wenigen mit sauren Lösungen gemachten beim Gefrierpunkt angestellt waren, also unter Verhältnissen, wie sie niemals in einer Bleikammer vorkommen, so hat es keinen Zweck, seine Resultate näher zu beschreiben. Unter den von Kaschig gewählten Bedingungen bilden sich N_2O , NO , Amidosulfonsäure, Hydroxylamin und Ammoniak, aber nur in sehr kleinen Mengen; oberhalb der von ihm eingehaltenen niedrigen Temperatur ist die Bildung jener Substanzen vollkommen unsicher und jedenfalls zu unbedeutend, um weiter von uns in Betracht gezogen werden zu können.

Wirkung des Wassers auf Kammerkrystalle.

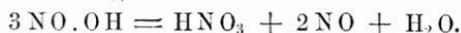
Diese sind sehr zerfließlich, und ziehen lebhaft Wasser aus der äußeren Luft an. In Berührung mit wenig Wasser lösen sie sich schnell unter Entwicklung von viel Wärme und von Stickoxyd auf. Beim Eintragen in eine größere Masse Wasser lösen sie sich ohne sichtbare Gasentwicklung auf; aber in der That wird doch Stickoxyd, wie auch Salpetersäure neben Salpetrigsäure gebildet. Dies hat zu verschiedenen Erklärungsversuchen geführt. Kammelsberg und Philipp haben behauptet, daß genau $\frac{1}{4}$ des Stickstoffs in NO , $\frac{5}{8}$ in Salpetrigsäure und $\frac{1}{8}$ in Salpetersäure übergehe:



Aber es ist ganz unnöthig, eine so complicirte und unwahrscheinliche Reaction anzunehmen. Jede in dieser Beziehung beobachtete Thatsache läßt sich ganz einfach durch folgende Reaction erklären:



d. h.: Nitrosylschwefelsäure nimmt die Elemente des Wassers auf und bildet damit Schwefelsäure und salpetrige Säure; die letztere, wie man längst weiß, ist in Gegenwart eines großen Wasserüberschusses unbeständig, und spaltet sich dabei in Salpetersäure und Stickoxyd:



Bei Gegenwart von weniger Wasser bildet sich aus Kammerkrystallen auch Salpetrigsäureanhydrid, welches in braunen Dämpfen entweicht:



Für fast alle Zwecke kann man Nitrosylschwefelsäure, oder ihre Auflösung in Schwefelsäure (Nitrose) als eine Lösung von Salpetrigsäure in Schwefelsäure ansehen.

Von großem Interesse ist das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäure verschiedener Concentration. In concentrirtem Vitriolöl lösen sich die Krystalle leicht und unzersezt, und diese Lösung hat sogar solche Beständigkeit, daß sie destillirt werden kann, ohne salpetrige Säure zu verlieren, während doch die isolirten Krystalle schon bei gelinder Erwärmung zersezt werden; zur Hälfte destillirt, bleibt ein an salpetriger Säure reicherer Rückstand. Ich habe gezeigt (Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 661

und 1890, S. 447), daß bei vierstündiger Destillation einer solchen Säure, wobei bei 40 Proc. der Schwefelsäure übergegangen waren, nur 5 Proc. der Salpetersäure sich im Destillat, die anderen 95 Proc. im Rückstande vorfinden, und gar nichts davon zerstört worden war.

Man kann Lösungen von 1,9 Vol.-Gew. erhalten; sie entwickeln mit Wasser Stickoxyd, entzünden Phosphor bei 62°, oxydiren Schwefel beim Destilliren, auch viele Metalle unter Entwicklung von Stickoxyd; mit schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, entwickeln sie Stickgas. Diese Lösung von Nitrosylschwefelsäure in englischem Vitriolöl von 66° B. wird auch bei anhaltendem Durchleiten von trockener schwefeliger Säure nur unvollständig zersetzt, und Zusatz von Wasser giebt alsdann noch durch Entwicklung von braunen Dämpfen die Anwesenheit von salpetriger Säure zu erkennen. Daher kommt auch das den Fabrikanten wohl bekannte Factum, daß eine mit salpetriger Säure verunreinigte concentrirte Schwefelsäure durch schweflige Säure nur schwierig zu reinigen ist. In der Wärme zersetzt schweflige Säure die Bleikammerkrystalle unter Entwicklung von Stickoxydul (Frém y). Weitere Angaben über das Verhalten der schwefligen Säure zu der Lösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure, der „Nitrose“, werden bei Betrachtung der Vorgänge im Gloverthurme gemacht werden. Es ist bemerkenswerth, und für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation von größter Wichtigkeit, daß selbst verdünntere Schwefelsäuren von 1,7 bis 1,55 die Krystalle in der Kälte unzerstört lösen; die Zersetzung hebt erst an, wenn die Dichte der verdünnten Säure auf 1,55 bis 1,50, also unter die Dichte der gewöhnlichen Kammerensäure gesunken ist (Weber).

Stickstoffperoxyd¹⁾ (Untersalpetersäure), sei es im Zustande von Flüssigkeit oder Gas, wirkt sehr stark auf Schwefelsäure ein. Fügt man, nach Weber, Untersalpetersäure, welche durch gelindes Erwärmen von rauchender Salpetersäure bereitet, also jedenfalls noch salpetersäurehaltig war, zu Schwefelsäuren von verschiedener Concentration, so zeigt sich Folgendes: Englische Schwefelsäure und Säure von 1,7 nimmt dieselbe auf, ohne sich zu färben. Säure von 1,55 wird gelb; die Untersalpetersäure ist also hier wahrscheinlich zum großen Theil als solche aufgelöst, wie von dem Salpetersäurehydrat, und nicht eine Spaltung nach der Gleichung: $N_2O_4 + SO_4H_2 = NO_3H + SO_3NH$ eingetreten, während man dieses bei den stärkeren Säuren annehmen muß. (Obigen widersprechen zum Theil meine Resultate, S. 140.) Säure von 1,49 färbt sich grünlichgelb; solche von 1,41 intensiv grün; solche von 1,31 dagegen färbt sich blau und entbindet Stickoxydgas, das bei gelindem Erwärmen unter heftigem Schäumen ent-

¹⁾ Ich gebe meist diesen Namen der Verbindung, welche man früher „Untersalpetersäure“ nannte, und auch heute noch zuweilen „Stickstoffdioxyd“ oder „Stickstofftetroxyd“ nennt. Bekanntlich besteht sie im Gaszustande aus einer Mischung von Moleculen von NO_2 und N_2O_4 in je nach der Temperatur wechselnden Verhältnissen. Bei niedriger Temperatur, auch im flüssigen Zustande, ist sie gleich N_2O_4 ; oberhalb 160° gleich NO_2 . Ich ziehe den Namen „Peroxyd“ vor, um es sofort deutlich zu machen, daß wir es mit einer höheren Oxydationsstufe als bei dem Stickstofftrioxyd oder Salpetersäureanhydrid, N_2O_3 , zu thun haben. N_2O_4 muß als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpetersäure: $NO - O - NO_2$, angesehen werden; die Constitution der Verbindung NO_2 ist unbekannt.

weicht. Schwächere Säuren werden nur vorübergehend gefärbt. Demnach würde anzunehmen sein, daß Säuren von 1,8 bis 1,7 die Untersalpetersäure unter Erzeugung von Nitrosylschwefelsäure aufnehmen, etwas schwächere Säuren sie einfach auflösen und die stärker verdünnten sie unter Bildung von Stickoxyd, salpetriger Säure (und Salpetersäure) zersetzen. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf diese Gemische ist je nach der Concentration verschieden. Die Lösung der Kammerkrystalle in englischer Schwefelsäure wird dadurch, wie oben erwähnt, selbst nach längerem Durchstreichen nur unvollkommen zersetzt; dagegen wird das gelbe Gemisch von 1,55 specif. Gew. und die gefärbten verdünnteren Säuren unter heftigem Schäumen mit Entbindung von Stickoxydgas zersetzt. Es wird sich später zeigen, wie alle diese Verhältnisse bei der Wiedergewinnung der Salpetergase in der Praxis mitspielen, wo es darauf ankommt, die Gase erst durch Schwefelsäure von 1,7 zu absorbiren, und dann aus dieser Lösung wieder zu entbinden.

Nach Winkler ist jedoch das Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure verschieden von dem, welches Weber beschreibt. Sie soll sich zwar mit Schwefelsäure bis zu 60° B. (1,71 specif. Gew.) herab mischen lassen, aber eine Lösung geben, welche von der Lösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure ganz verschieden ist; die mit Untersalpetersäure gemengte Schwefelsäure sei nämlich gelbroth und stoße fortwährend rothe Dämpfe aus. Beim Erhitzen brause sie auf und entwickle stürmisch gasförmige Untersalpetersäure; wenn das Gemenge mit 60 grädiger Schwefelsäure bereitet war, so verflüchtigte sich die N_2O_4 dabei vollständig weit unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure, so daß der mit Wasser verdünnte Rückstand Chamäleon nicht mehr entfärbt. Wenn man dagegen 66 grädige Säure zur Auflösung genommen hat, so giebt die Flüssigkeit zwar auch beim Erhitzen den größten Theil ihrer Untersalpetersäure ab; das Zurückbleibende verhält sich aber wie eine Lösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure, und giebt beim Vermischen mit Wasser rothe Dämpfe aus, welche sich dadurch als salpetrige Säure, und nicht als Untersalpetersäure, charakterisiren, daß sie mit feuchter schwefliger Säure keine Bleikammerkrystalle bilden.

Es bestehen zwischen den Angaben von Weber und denen von Winkler, namentlich über das Verhalten der Untersalpetersäure, einige wesentliche Verschiedenheiten, welche noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden mußten (s. u.).

Vermischt man concentrirte Schwefelsäure mit ein wenig concentrirter Salpetersäure und leitet in das Gemisch schwefligsaures Gas, so wird die Salpetersäure in der Kälte nur zu salpetriger Säure reducirt, welche mit der Schwefelsäure verbunden bleibt; diese Verbindung widersteht dann der ferneren Einwirkung der schwefligen Säure, wie die aus concentrirter Schwefelsäure und Bleikammerkrystallen bereitete Lösung. Dagegen werden verdünntere Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure, unter 1,7 specif. Gew., nach Maßgabe ihrer Verdünnung mehr oder weniger leicht von schwefliger Säure zersetzt.

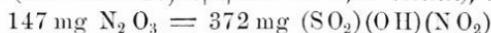
Folgendes sind die Resultate einer längeren, genauen Untersuchung, welche der Verfasser in Dingl. polyt. Journ. 232, 63, 155, 235 veröffentlicht hat (im Auszuge Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1058).

1. Die Untersalpetersäure kann als solche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theile der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) giebt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst, nach folgender Gleichung:



2. Die Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf; jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Diese Grenze ist z. B. für Säure von 1,84 Vol.-% Gew. bei einem Gehalte von 55,34 mg $N_2O_3 = 185$ mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ auf 1 cem noch nicht erreicht.

3. Ueber diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche natürlich bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei einem höheren Gehalte an Nitrosylschwefelsäure eintritt; dies war z. B. der Fall bei Säure von 1,887 Vol.-% Gew. (aus reiner Schwefelsäure von 1,84 bereitet), welche auf 1 cem



enthält, aber auch schon bei Säure von 1,706 Vol.-% Gew., welche auf 1 cem nur 56,7 mg $N_2O_3 = 190$ mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ enthält. Da auch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Ueberschuß von Nitrosylschwefelsäure einigermaßen lose gebunden zu sein; die Temperatur des Wasserbades scheint ihn jedoch noch nicht zu afficiren.

4. Der von Winkler beobachtete Zustand, wo eine Mischung von 66grädiger Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte gelbrothe Farbe zeigte, rothe Dämpfe ausstieß und beim Erwärmen stürmische Entwicklung von Untersalpetersäure stattfand, wo man also noch unveränderte Untersalpetersäure annehmen muß, kann augenscheinlich erst stattfinden, wenn das Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält, als das stärkste oben erwähnte, oder je in der Schwefelsäurefabrikation vorkommende. Viele Versuche mit längerem Erwärmen im Wasserbade beweisen mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Untersalpetersäure in allen untersuchten Fällen. In verdünnteren Säuren ist diese noch weniger anzunehmen, und es ist daher unstatthaft, sie bei Analysen von Schwefelsäure aufzuführen.

5. Alle Nitrosen, d. i. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen) in Schwefelsäure, gleichgültig, ob diese daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siedepunkte eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Diesen Farbenwechsel kann man beliebig oft wiederholen; er deutet kaum auf eine Lockerung der Verbindung hin, da ja diese auch bei viel höherer Temperatur große Beständigkeit zeigt, sondern läßt sich wohl eher mit der Intensitätserhöhung der Farbe von Eisenchlorid beim Erwärmen vergleichen.

6. Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkte der Schwefelsäure sehr groß, wenn die Concentration der letzteren nicht unter 1,70 Vol.-% fällt. Es geht zwar beim Kochen stets

Stickstoff verloren, und zwar um so mehr, je weniger concentrirt die Säure ist; aber wenn man in der Art kocht, daß die entweichenden Dämpfe sich nicht condensiren und zurückfließen können, so findet man selbst bei Säure von 1,65 Vol.=Gew. noch Nitrosylschwefelsäure im Rückstande. Wenn aber die Dämpfe condensirt werden und zurückfließen, so tritt bei Säuren von 1,80 an und in steigendem Maße bei zunehmender Verdünnung, wo das Condensat höchst verdünnte Säure oder selbst reines Wasser ist, ein bedeutender Verlust durch Denitrirung ein.

7. Bis zu einer Concentration von 1,65 Vol.=Gew. herab ist die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu salpetriger Säure, d. h. die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure, so groß, daß die daneben vorhandene Salpetersäure, sei sie als solche zugesetzt oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure entstanden, unter Sauerstoffabgabe reducirt und zur Bildung von nitroser Schwefelsäure verwendet wird. Bei Säure von 1,71 Vol.=Gew. und stärkeren findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1,65 Vol.=Gew. nur noch unvollständig. Dies ist ein weiteres Argument gegen das Vorhandensein von Untersalpetersäure in der Lösung.

8. Unter 1,65 Vol.=Gew. ist die Nitrosylschwefelsäure schon so wenig beständig, daß z. B. aus Säure von 1,6 Vol.=Gew. etwas davon (allerdings nur wenige Procent) beim Erwärmen im Wasserbade, und das Meiste, aber nicht alles, bei kurzem Kochen fortgeht. Bei Säure von 1,5 Vol.=Gew. tritt augenblicklich schon in der Kälte theilweise Zersetzung der zugesetzten salpetrigen Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein, aber bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade bleiben doch noch erhebliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure unzersetzt, während ein anderer Theil in Salpetersäure übergegangen ist. Beim Kochen geht erstere völlig verloren. In Folge der sehr geringen Sättigungscapacität einer Schwefelsäure von 1,5 Vol.=Gew. für Nitrosylschwefelsäure ist neben dieser in der Kälte jedenfalls schon freie salpetrige Säure anwesend. Bei noch schwächeren Säuren tritt dies natürlich in erhöhtem Maße ein; es ist jedoch wahrscheinlich, daß selbst sehr verdünnte Schwefelsäure in der Kälte ein wenig Nitrosylschwefelsäure enthalten kann, wenn reducirende Einflüsse abwesend sind.

9. Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnten Säuren (von 1,5 Vol.=Gew. und darunter) selbst bei längerem Kochen noch größtentheils in der Flüssigkeit zurück. Wenn also die Nitrosen aus dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthorne der Schwefelsäurefabriken durch fehlerhaften Betrieb neben salpetriger Säure auch Salpetersäure enthalten, so ist an eine vollständige Denitrirung derselben durch heißes Wasser oder Dampf, wobei man wohl nie unter $48^\circ B. = 1,5 \text{ Vol.}=\text{Gew.}$ geht, nicht zu denken; diese ist nur durch reducirende Agentien möglich, also im Großen durch schweflige Säure im Gloverthurn, im Kleinen durch Quecksilber im Nitrometer. Man kann in letzterem recht deutlich sehen, wie viel schwieriger und langsamer auch hier die Denitrirung erfolgt, wenn Salpetersäure zugegen ist.

10. Die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so stark, daß selbst bei sehr großer gleichzeitiger Zufuhr von Luft, also von Sauerstoff, während des Einleitens von salpetriger Säure, ebenso wie desjenigen von Stickoxyd in Schwefelsäure sich keine Oxydation zu N_2O_4 oder NO_2 II wahrnehmen läßt.

11. Salpetrige Säure läßt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil dabei eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet.

12. Die violette Färbung, welche sich bei der Einwirkung reducirender Agentien auf nitroße Säure zeigt, rührt von einer Auflösung von Stickoxyd in solcher Säure her, und ist möglicherweise einer sehr unbeständigen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche zwischen NO und N_2O_3 steht, zuzuschreiben.

Obwohl meine Versuche mit aller Deutlichkeit erwiesen hatten (vergl. bes. Schluß 1 und 4), daß das Stickstoffperoxyd sich nicht als solches in der Schwefelsäure unter Bildung einer losen Verbindung auflöst, aus der man es durch Erwärmen wieder unverändert austreiben könnte, so ist doch diese (seit her von Winkler selbst als irrthümlich erkannte) Angabe aus der chemischen Literatur nicht mehr verschwunden, und hat u. A. zu einer entschieden unrichtigen Erklärung des Verfahrens von Lasne und Venker zur Behandlung der Gay-Lussac'sche Thürme Veranlassung gegeben. Ich habe daher diese Sache nochmals untersucht (Verl. Ber. 15, 488) und gezeigt, daß Mischungen von N_2O_4 mit selbst nicht ganz concentrirter Schwefelsäure, bis herunter zum specif. Gew. 1,65, sich quantitativ als gemischte Lösungen gleicher Moleciile von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure verhalten; daß beim anhaltenden Erhitzen im Wasserbade solche Lösungen in Säure von 1,75 nichts, solche in Säure von 1,65 sehr wenig von ihren Stickstoffverbindungen verlieren. Bei anhaltendem Sieden entweicht ein Theil der letzteren; aber eine große Menge Nitrosylschwefelsäure bleibt zurück, mehr als ursprünglich vorhanden war, indem ein Theil der Salpetersäure unter Sauerstoffverlust in solche übergeht. Die Idee einer „losen“ Verbindung zwischen N_2O_4 und Schwefelsäure muß daher ganz und gar aufgegeben werden, und daraus folgt auch die Unrichtigkeit der von manchen Praktikern gehegten Meinung, daß N_2O_4 weniger leicht als N_2O_3 von Schwefelsäure aufgenommen werde, weshalb viel von der ersteren im Gay-Lussac'schen Thurm verloren gehe. Ich habe diese Meinung auch direct widerlegt, indem ich zeigte, daß Dämpfe von N_2O_4 äußerst leicht, schnell und vollständig von Schwefelsäure von 1,71 specif. Gew. absorbirt werden, wie sie im Gay-Lussac'schen Thurm angewendet wird, und daß diese (farblose) Lösung weder durch längeres Erwärmen auf 100° , noch durch längeres Durchleiten eines Luftstromes irgendwie verändert wird.

Die Spannung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Schwefelsäure verschiedener Stärke bei verschiedener Temperatur ist zuerst von Sorel untersucht worden (Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272). Seine Beobachtungen waren jedoch nicht zahlreich und noch dazu meist an Säuren und bei Temperaturen angesetzt, welche in den Bleikammern nicht leicht vorkommen. Dieselben sind wohl vollständig überholt worden durch die von mir in derselben Zeitschr. 1891, S. 37 veröffentlichten Beobachtungen von Baloziecki und Marchlewski, aus welchen folgende Tabellen berechnet worden sind, welche für vier verschiedene Säureconcentrationen mit einem von 1 g pro Liter aufwärts variirenden Gehalte an N_2O_3 die bei verschiedenen Temperaturen durch einen Luftstrom in einer Stunde weggeführte Menge von N_2O_3 ebenfalls in Grammen pro Liter angeben.

1. Nitroße vom specif. Gew. 1,720 (ungefähr 78 Proc. H_2SO_4). Ver-
luft an N_2O_3 in Grammen bei einstündiger Behandlung bei:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Grammen in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	—	—	—	—	0,006
2	—	—	—	—	0,018
3	—	—	—	—	0,025
4	—	—	—	—	0,031
5	—	—	—	—	0,037
6	—	—	—	—	0,043
7	—	—	—	0,006	0,056
8	—	—	—	0,010	0,068
9	—	—	—	0,012	0,081
10	—	—	—	0,018	0,093
11	—	—	—	0,025	0,112
12	—	—	—	0,030	0,125
13	—	—	—	0,031	0,143
14	—	—	—	0,043	0,168
15	—	—	0,006	0,056	0,193
16	—	—	0,010	0,068	0,218
17	—	—	0,006	0,087	0,250
18	—	—	0,012	0,106	0,281
19	—	—	0,025	0,125	0,318
20	—	—	0,031	0,150	0,356
21	—	—	0,043	0,175	0,400
22	—	—	0,062	0,200	0,450
23	—	0,006	0,081	0,237	0,500
24	0,006	0,018	0,100	0,275	0,550
25	0,012	0,031	0,125	0,312	0,600
26	0,018	0,043	0,150	0,356	0,662
27	0,031	0,062	0,181	0,400	0,725
28	0,043	0,081	0,212	0,450	0,800
29	0,062	0,100	0,256	0,500	0,850
30	0,081	0,125	0,293	0,550	0,956
31	0,093	0,162	0,337	0,612	1,043
32	0,112	0,200	0,387	0,641	1,125
33	0,125	0,237	0,391	0,743	1,206
34	0,143	0,275	0,475	0,806	1,287
35	0,156	0,312	0,525	0,868	1,375
36	0,175	0,350	0,575	0,931	1,456
37	0,193	0,381	0,618	1,000	1,543
38	0,206	0,418	0,662	1,062	1,625
39	0,237	0,456	0,718	1,125	1,712

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
40	0,268	0,500	0,775	1,193	1,800
41	0,293	0,543	0,831	1,256	1,890
42	0,325	0,587	0,887	1,331	1,975
43	0,350	0,631	0,937	1,400	2,062
44	0,376	0,675	0,993	1,468	2,150
45	0,406	0,712	1,050	1,537	2,237
46	0,437	0,756	1,106	1,606	2,325
47	0,462	0,800	1,162	1,675	2,392
48	0,493	0,837	1,218	1,743	2,500
49	0,518	0,881	1,268	1,806	2,587
50	0,550	0,931	1,325	1,875	2,675

2. Nitroje vom specif. Gew. 1,686 (ungefähr 76 Proc. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
8	—	—	—	—	0,025
9	—	—	—	—	0,036
10	—	—	—	0,012	0,050
11	—	—	—	0,018	0,062
12	—	—	—	0,025	0,086
13	—	—	0,010	0,050	0,125
14	—	—	0,012	0,075	0,162
15	—	—	0,025	0,100	0,225
16	—	—	0,050	0,150	0,286
17	—	0,010	0,062	0,200	0,350
18	—	0,012	0,100	0,262	0,436
19	—	0,025	0,150	0,350	0,525
20	—	0,050	0,186	0,425	0,625
21	—	0,075	0,250	0,525	0,750
22	—	0,112	0,300	0,650	0,975
23	—	0,136	0,350	0,775	1,200
24	—	0,175	0,400	0,900	1,436
25	0,010	0,200	0,462	1,025	1,662
26	0,012	0,236	0,512	1,175	1,900
27	0,025	0,262	0,562	1,300	2,125
28	0,036	0,300	0,612	1,436	2,350
29	0,050	0,336	0,675	1,575	2,600

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
30	0,062	0,362	0,750	1,700	2,812
31	0,100	0,412	0,850	1,812	3,086
32	0,136	0,462	0,950	1,975	3,350
33	0,186	0,512	1,050	2,100	3,625
34	0,225	0,575	1,150	2,236	3,900
35	0,275	0,625	1,250	2,362	4,175
36	0,312	0,675	1,336	2,500	4,450
37	0,350	0,725	1,436	2,625	4,736
38	0,400	0,725	1,536	2,762	5,000
39	0,436	0,836	1,636	2,900	5,275
40	0,486	0,886	1,736	3,025	5,550
41	0,550	0,950	1,850	3,150	5,850
42	0,612	1,050	1,986	3,275	6,125
43	0,686	1,125	2,112	3,412	6,400
44	0,750	1,212	2,250	3,525	6,700
45	0,825	1,300	2,325	3,736	6,975
46	0,886	1,386	2,500	3,825	7,250
47	0,962	1,475	2,636	3,962	7,536
48	1,025	1,512	2,762	4,100	7,825
49	1,100	1,650	2,886	4,236	8,100

3. Nitroße vom specif. Gew. 1,633 (ungefähr $71\frac{1}{2}$ Proc. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,012	0,025	0,036	0,100	0,150
2	0,050	0,075	0,086	0,225	0,300
3	0,100	0,150	0,186	0,350	0,436
4	0,162	0,212	0,300	0,536	0,612
5	0,212	0,300	0,436	0,736	0,825
6	0,300	0,425	0,636	1,000	1,112
7	0,400	0,562	0,836	1,275	1,425
8	0,500	0,712	1,036	1,550	1,750
9	0,600	0,835	1,236	1,812	2,062
10	0,700	0,936	1,436	2,086	2,375
11	0,800	1,125	1,636	2,350	2,712
12	0,871	1,262	1,825	2,636	3,075

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
13	0,986	1,400	2,036	2,900	3,436
14	1,086	1,536	2,225	3,175	3,800
15	1,186	1,675	2,412	3,450	4,162
16	1,275	1,800	2,612	3,725	4,512
17	1,375	1,936	2,786	4,000	4,886
18	1,475	2,036	2,975	4,262	5,236
19	1,562	2,250	3,186	4,550	5,600
20	1,662	2,412	3,400	4,850	5,986
21	1,812	2,612	3,650	5,162	6,400
22	1,975	2,812	3,912	5,512	6,862
23	2,186	3,062	4,250	5,912	7,425
24	2,436	3,336	4,612	6,350	8,036
25	2,700	3,636	5,000	6,800	8,662
26	3,000	3,950	5,412	7,300	9,362
27	3,312	4,300	5,850	7,812	10,150
28	3,662	4,636	6,325	8,400	11,000
29	4,025	5,012	6,812	9,025	11,986
30	4,412	5,412	7,350	9,675	13,125
31	4,800	5,836	7,950	10,386	14,500
32	5,236	6,325	8,575	11,175	16,362

4. Nitrose vom specif. Gew. 1,60 (ungefähr 69 Proc. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,050	0,086	0,175	0,336	0,412
2	0,100	0,236	0,436	0,725	0,912
3	0,325	0,525	0,775	1,150	1,500
4	0,562	0,836	1,250	1,910	2,100
5	0,812	1,150	1,500	2,120	2,700
6	1,050	1,450	1,900	2,500	3,350
7	1,286	1,800	2,350	3,100	4,112
8	1,512	2,150	2,800	3,725	4,900
9	1,750	2,425	3,250	4,336	5,686
10	1,975	2,812	3,712	4,900	6,475
11	2,250	3,162	4,436	5,625	7,300
12	2,512	3,536	4,675	6,325	8,125

Ursprünglicher Gehalt an N ₂ O ₃ in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
13	2,786	3,936	5,150	7,012	8,962
14	3,065	4,250	5,650	7,700	9,750
15	3,360	4,612	6,125	8,400	10,625
16	3,600	4,975	6,612	9,125	11,462
17	3,862	5,350	7,100	9,525	12,250
18	4,150	5,712	7,600	10,462	13,136
19	4,425	6,075	8,086	11,350	13,975
20	4,700	6,425	8,562	11,850	14,800

Das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu reducirenden Stoffen ist von größter Bedeutung, sowohl für den Kammerproceß im Allgemeinen, als auch für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen am Schlusse des Systems. Der wichtigste der in Betracht kommenden Stoffe ist die schweflige Säure, deren Wirkung durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:



d. h. sie bildet mit der Nitrosylschwefelsäure Schwefelsäure und Stickoxyd. Dies ist die Hauptwirkung des Gloverthurmes, wie wir später sehen werden, und sie muß auch in den Kammern selbst, vor Allem in deren erstem Theile, vor sich gehen.

Sorel (a. a. O.) hat gezeigt, daß bei Einwirkung eines Gemisches von SO₂ und O auf nitrose Schwefelsäure und NO entweder eine Reduction der Salpétrigsäure zu NO, oder eine Oxydation von NO zu N₂O₃ (in Form von SO₂NH) eintreten kann, je nach Abänderungen in den folgenden Bedingungen: Temperatur, Verdünnung der Säure, Verhältniß zwischen SO₂ und O, Procentgehalt an NO. Die äußersten Fälle sind schon längst gut bekannt; eine Reduction tritt ein bei hohen Temperaturen, Mangel an Sauerstoff und Ueberschuß von Wasser; eine Oxydation bei Ueberschuß an Sauerstoff, concentrirter Säure und niedrigen Temperaturen. Für die dazwischen liegenden Fälle hat Sorel einige besondere Versuche angestellt, aus denen sich ergab, daß bei identischen Mischungen eine Steigerung der Temperatur von 70 auf 80° genügte, um die Oxydation in Reduction zu verwandeln. Bei gleichen Temperaturen trat eine Reduction ein, wenn das Gasgemenge 31 Proc. SO₂, 10 Proc. O, 59 Proc. N enthielt, aber eine Oxydation mit 21 Proc. SO₂, 12,1 Proc. O, 66,9 Proc. N re. Die Reaction von SO₂ auf nitrose Schwefelsäure ist durchaus nicht so einfach, als man früher annahm. Wenn die Säure die Concentration 1,630 übersteigt, so reducirt das SO₂ das N₂O₃ nicht zu NO, sondern bildet mit N₂O₃ und Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, so lange Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist und die Atmosphäre mehr N₂O₃ enthält, als der Tension der betreffenden Säure bei der speciellen Temperatur entspricht (vergl. oben).

Anderenfalls tritt eine Reduction zu NO ein. Säuren unter 1,600 specif. Gew. können unter gleichen Bedingungen noch N_2O_3 fixiren, aber nur bei verhältnißmäßig niedrigen Temperaturen; bei höheren Temperaturen tritt selbst bei Ueberschuß an O und N_2O_3 eine Reduction ein.

Ein anderes reducirendes Agens, dessen Wirkung früher übersehen worden ist, ist der Kohlenstoff, in Form des zur Füllung des Gay-Lussachturmes verwendeten Koks. Ich habe gezeigt (Chem. Ind. 1885, S. 2), daß Koks eine sehr stark reducirende Wirkung auf in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure ausübt, was zum großen Theile die Thatsache erklärt, daß die „Nitrose“ von den Gay-Lussachtürmen nie, außer unter ganz exceptionellen Umständen, Salpetersäure zeigt, selbst wenn in den Austrittsgasen N_2O_4 in erheblichen Mengen vorgekommen war. Aber die Reduction geht noch weiter; sogar die N_2O_3 (als Nitrosylschwefelsäure) kann durch den Koks zu niedrigeren Stickstoffoxyden reducirt werden und auf diesem Wege verloren gehen. Dies ist in meinem Laboratorium bestimmt nachgewiesen worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195), und da diese Sache von Wichtigkeit ist, so mögen hier die Ergebnisse tabellarisch angeführt werden:

Material	Temperatur Grad	Zeit (Stunden)	Ursprünglicher Gehalt in g N_2O_3 im Liter	Abnahme	
				in g N_2O_3 im Liter	in Proc. des N_2O_3 - Gehaltes

1. Nitroie vom specifischen Gewicht 1,8375

Gasfoks, Stücke	15	24	18,93	0,330	1,71
„ „	14	2	18,92	0,539	2,86
„ „	70	2	19,30	0,742	3,84
Schmelzfoks, Stücke	15	24	19,30	0,285	1,48
„ „	40	2	18,92	0,362	1,91
„ „	70	2	19,30	0,452	2,34
Gasfoks, Pulver	15	24	19,30	0,790	4,09
„ „	40	2	18,92	0,858	4,54
„ „	70	2	16,22	0,903	5,57
„ „	100	2	16,22	4,611	28,43
Schmelzfoks, Pulver	15	24	19,30	0,379	1,96
„ „	40	2	18,92	0,451	2,38
„ „	70	2	16,22	0,527	3,25
„ „	100	2	16,22	2,770	17,08

2. Nitroie vom specifischen Gewicht 1,725

Gasfoks, Pulver	15	24	19,50	0,386	1,98
„ „	40	2	19,50	0,574	2,94
„ „	70	2	19,50	0,891	4,57
„ „	100	2	19,50	3,410	17,49

Wir können hieraus folgende Schlüsse ziehen. Koks wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend, d. h. zerstörend auf Nitrose ein, wobei Kohlenäure und Stioxyd, möglicherweise auch andere Gase entstehen. Diese Wirkung steigert sich sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Vergrößerung der Berührungsfläche und ist, wie zu erwarten, bei dem weicheeren Gaskoks stärker als bei dem harten Schmelzkoks. Bei 40°, also einer im Gay-Lussachthurm wenigstens im Sommer leicht vorkommenden Temperatur, kann sich der Gehalt der Nitrose an N_2O_3 bei zweistündiger Berührung mit Koks schon um 2,4 bis 4,5 Proc. reduciren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28 Proc. Reduction) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, wie sie im Gay-Lussachthurm wohl nie, aber doch im oberen Theile des Gloverthurns vorkommen können. Die Einwirkung ist stärker bei Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in ganz concentrirter, als bei solchen in mäßig concentrirter Schwefelsäure.

Man sollte demnach im Gloverthurm keinesfalls, besser auch im Gay-Lussachthurm keine Koksfüllung anwenden (vergl. 8. Capitel).

Analyse der Schwefelsäure.

Qualitativ wird die Schwefelsäure immer am sichersten dadurch erkannt, daß sie, sowohl im freien Zustande als in den Lösungen ihrer Salze, selbst bei sehr großer Verdünnung mit Chlorbarium einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat giebt, welcher sich bei irgend größeren Quantitäten bald als schweres Pulver zu Boden setzt, aber bei außerordentlich großer Verdünnung der Flüssigkeit manchmal erst nach einiger Zeit als Trübung derselben auftritt. Das Bariumsulfat ist so gut wie unlöslich in Wasser, Salzlösungen und freien verdünnten Säuren; in concentrirten Säuren ist es einigermaßen löslich, namentlich beim Erhitzen, auch in concentrirter Schwefelsäure selbst und in Lösungen von Eisenchlorid. Andererseits kann bei großer Concentration einer schwefelsäurefreien Flüssigkeit, wenn dieselbe viel Salzsäure und namentlich Salpetersäure enthält, durch Zusatz von Chlorbarium ein Niederschlag von Chlorbarium selbst oder von Bariumnitrat entstehen, welcher sich jedoch von Bariumsulfat schon durch sein krystallinisches Aussehen und noch mehr dadurch unterscheidet, daß er beim Verdünnen der Flüssigkeit sofort verschwindet; vom Bariumseleniat ist der Niederschlag von Bariumsulfat durch die Löslichkeit des ersteren in concentrirter Salzsäure beim Kochen und sein Verhalten vor dem Löthrohre zu unterscheiden. Diese Reaction weist die Schwefelsäure sowohl im freien Zustande als in ihren löslichen Salzen nach. Um Schwefelsäure im freien Zustande neben saurer reagirenden Sulfaten zu erkennen, kann man entweder den Umstand benutzen, daß die freie Säure in Weingeist löslich, die Sulfate jedoch darin sämmtlich unlöslich sind, und somit in dem weingeistigen Auszuge der Substanz die Reaction mit Chlorbarium vornehmen, oder man benutzt die verkohlenden Eigenschaften der concentrirten Schwefelsäure, indem man die Lösung mit sehr wenig Rohrzucker in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade eindampft und beobachtet, ob eine Schwärzung des Zuckers stattfindet. Jedoch tritt diese Reaction auch bei solchen Salzen der Schwefelsäure ein, welche sehr schwache Basen (Aluminium, Eisen als Ferri-

cum *rc.*) enthalten; auch von Salzsäure oder Salpetersäure kann man dadurch Schwefelsäure nicht mit Sicherheit unterscheiden, wohl aber von Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure *rc.*, in denen man auf diese Weise den geringsten Schwefelsäuregehalt nachweisen kann. Am besten reagirt man auf freie Schwefelsäure (wie überhaupt auf freie starke Säuren) mit gewissen Azofarbstoffen, z. B. Methylorange *rc.*; diese werden durch Metallsalze nicht verändert, wohl aber sofort durch die geringste Menge freier starker Säuren.

In unlöslichen Sulfaten erkennt man die Schwefelsäure nach ihrer Aufschmelzung durch Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien, oder durch Kochen mit concentrirten Lösungen derselben, und darauf folgendes Filtriren der gebildeten Alkalisulfatlösung von den unlöslichen Carbonaten. Oder mit dem Löthrohre auf Kohle durch Bildung von Schwefelnatrium, nach bekannten Methoden.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure findet für technische Zwecke wohl ausnahmslos durch maßanalytische Methoden oder durch das Aräometer statt. In beiden Fällen werden natürlich Verunreinigungen mit anderen Substanzen störend wirken, können aber für technische Zwecke fast immer vernachlässigt werden. Die aräometrische Bestimmung der Schwefelsäure ist oben (S. 106 ff.) ausführlich besprochen worden, und soll hier nur noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, daß man bei Anwendung des Aräometers die Temperatur durchaus nicht vernachlässigen darf.

Die volumetrische Bestimmung der freien Schwefelsäure geschieht gewöhnlich durch eine Normallösung von Kali, Natron oder Ammoniak. Je nach der gewünschten Schärfe der Bestimmung nimmt man eine eigentliche Normallösung (d. h. eine solche, welche im Liter ein Äquivalent in Gramm ausgedrückt enthält), oder eine halbe oder Zehntel-Normallösung *rc.* Von manchen wird das Ammoniak vorgezogen, weil es nur wenig Kohlen-säure anzieht, welche die Reaction mit Lackmus weniger scharf macht; doch spricht dagegen der Umstand, daß, wie es schon der Geruch ergiebt, diese Lösung sich durch Abdunsten von Ammoniak verändert. Quantitativ macht dies allerdings bei verdünnten Lösungen (man sollte nie über Halbnormal-Ammoniak gehen) und in verschlossenen Flaschen nur sehr wenig aus; für scharfe Bestimmungen wird man es doch nicht gern nehmen. Mohr zieht dem handlicheren, reineren und billigeren Natriumcarbonat das Kaliumcarbonat vor, weil das erstere den Büretten Risse beibringe. Ich kann dies allerdings aus der Erfahrung bestätigen, muß aber hinzufügen, daß ich eine solche beinahe von oben bis unten gerissene Bürette noch zwölf Jahre nachher ohne allen Nachtheil unaufhörlich mit Natriumcarbonatlösung gebraucht habe. Bei Anwendung von Methylorange als Indicator kann man sehr wohl statt Natriumcarbonat eine halbnormale oder schwächere Lösung von reinem Natriumcarbonat verwenden; über halbnormal darf man diese Lösung nicht machen, weil sonst störende Auswitterungen an den Büretten stattfinden (s. u.).

Als Indicator wurde früher fast allgemein Lackmustrinctur benutzt, welche man sich selbst durch Digestion von künstlichem Lackmus mit dem sechsfachen Gewicht Wasser bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur, klares Abgießen und schließliches Filtriren der Lösung bereitet; zuweilen setzt man auch etwas Weingeist zu. Um scharfe Resultate zu erhalten, muß man die gewöhnlich zu

stark alkalische Lackmüstinctur neutral machen, indem man sie in zwei Hälften theilt, und eine Hälfte wiederholt mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe umrührt, bis ihre Farbe durch Violett in reines Roth eben übergegangen ist; man setzt dann die andere Hälfte zu und die violettblaue Mischung soll dann so empfindlich sein, daß eine dadurch ziemlich stark gefärbte Quantität reinen Wassers durch die geringste Spur von Säure deutlich roth, durch eine Spur von Alkali deutlich blan gefärbt wird. Die Lackmüstinctur zersetzt sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen, und muß daher in einem nur lose bedeckten Gefäße aufbewahrt werden. Besser als gewöhnliche Lackmüstinctur ist das neuerdings käuflich zu habende Azolitmin, das den Lackmusfarbstoff im gereinigten Zustande vorstellt.

Bei künstlicher Beleuchtung kann man mit Lackmüstinctur nicht gut arbeiten; das Roth erscheint fast wasserhell, das Blau dunkelviolet, aber der Uebergang aus dem Weinrothen in das Purpurne u. s. w. ist nicht mit Sicherheit zu sehen. Man kann sich durch monochromatisches Licht helfen; wenn man die Beleuchtungsflamme mit Kochsalz gelb färbt, so erscheint das Roth wasserhell, das Blau tief schwarz und der Uebergang ist noch schärfer als bei Tageslicht wahrzunehmen.

Lackmus hat außerdem den Nachtheil, daß es auch gegenüber allen schwachen Säuren empfindlich ist und durch Schwefelwasserstoff zerstört wird. Wenn man daher kohlensaure Salze titriren will, so muß man dies bei der Siedhize thun und das Sieden längere Zeit fortsetzen. Bei Gegenwart von Sulfiden muß man einen Ueberschuß von Säure zusetzen, allen H_2S durch längeres Sieden austreiben, erst dann die Lackmüslösung zusetzen und den Versuch durch Nüctitriren beendigen. Dies macht die Anwendung des Lackmus in der Alkalimetrie sehr unbequem; ja es wird durch die Nothwendigkeit des anhaltenden Siedens ein wirklicher Irrthum eingeführt, wenn man dies in Glasgefäßen thut, welche dabei stets etwas Alkali abgeben. In der Acidimetrie ist dieser Uebelstand weniger fühlbar; aber nur dann, wenn das Normalalkali vollkommen frei von Kohlenensäure gehalten wird, was in der täglichen Praxis einer Sodafabrik nicht leicht ist.

Keiner der bei Lackmus angeführten Uebelstände zeigt sich bei dem zuerst von dem Verfasser eingeführten Indicator¹⁾, dem Sulfobenzol-azo-dimethylanilin, welches zuerst im Handel als Poirrier's Orange III oder Helianthin bekannt war, während es neuerdings wohl am besten unter dem vom Verfasser vorgeschlagenen Namen „Methylorange“ bekannt ist. Es ist von allen Chemikalienhandlungen zu beziehen, ist aber auch leicht im Laboratorium herzustellen, indem man eine Lösung von 173 g Sulfanilsäure in 15 Liter Wasser mit 120 g starker Salzsäure versetzt, eine Lösung von 70 g reinem Natriumnitrit in circa 1 Liter Wasser langsam, unter Abkühlung, einlaufen läßt und dann 121 g Dimethylanilin hineinrührt. Die freie Farbsäure schlägt sich nieder und wird am

¹⁾ Mandchenorts wird die Einführung des Methylorange als Indicator irrigerweise W. v. Miller zugeschrieben. Dieser Forscher hatte vielmehr einen anderen Farbstoff, das „Tropäolin OO“ vorgeschlagen, welches dem Methylorange an Brauchbarkeit für obigen Zweck weit nachsteht und wohl wenig mehr gebraucht wird. Zudem andere Chemiker übersehen, daß es noch andere „Tropäoline“ von ganz anderer Beschaffenheit giebt, ist viel Verwirrung entstanden.

besten in ihr Natronsalz, $(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}_6\text{H}_4\text{—N}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, verwandelt. Diese Substanz wird in Wasser aufgelöst und eine sehr kleine Menge davon für jede Titrirung angewendet. Am besten bewahrt man die Lösung in einer Flasche auf, durch deren Kork ein unten fein ausgezogenes Glasrohr geht, welches als Pipette zur Abgabe von einem oder mehr Tropfen dient. Die Farbe des Methylorange ist orange in neutralen oder alkalischen Lösungen, aber nur schwach gelb bei großer Verdünnung, und man soll nicht mehr davon der zu titirenden Lösung zusetzen, als hinreicht, um sie eben merklich gelblich zu färben. In diesem Falle verursacht der kleinste Ueberschuß einer starken Säure einen scharfen Uebergang nach Roth, ebenso empfindlich, wie bei jedem anderen Indicator. Aber wenn man zu viel von der Indicatorlösung zugesetzt hat, so daß die Farbe der Lösung orange ist, so ist der Uebergang nach Roth (in diesem Falle Purpurroth) nur ein allmäliger, und daher unbrauchbar. Man muß daher bei Methylorange die bestimmte Regel beobachten, immer so wenig als möglich davon anzuwenden; auch soll man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. Dies wird ermöglicht durch den Umstand, daß Methylorange von den schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure u. c. nicht verändert wird; und zwar ist dies eine seiner werthvollsten Eigenschaften, da die Mühe und der Zeitverlust des längeren Kochens der Flüssigkeiten, sowie auch der hierbei durch die Verwendung von Glasgefäßen verursachte Irrthum ganz fortfallen. Sowohl Na_2CO_3 als NaHCO_3 kann man damit direct in der Kälte austitriren, genau wie NaOH , wobei sämmtliches Natron angezeigt wird. Schweflige Säure verhält sich in der schon S. 96 erwähnten Weise, d. h. die Verbindung Na_2SO_3 ist gegen Methylorange alkalisch, NaHSO_3 aber neutral. Oxalsäure und die anderen starken organischen Säuren stellen sich zwischen Schwefligsäure und die starken Mineralsäuren; man kann damit keine scharfen Resultate erhalten, und daher kann man Oxalsäure bei Anwendung von Methylorange nicht als Normalensäure verwenden. Andererseits verhält sich Ammoniak, welches man bekanntlich nicht mit Phenolphthalein titriren kann, gegenüber Methylorange ebenso normal wie Kali und Natron. Die normalen Sulfate und Eisenoxyde, Thonerde u. s. w., welche mit Lackmus sauer reagiren, sind gegen Methylorange neutral, so daß man mit letzterem Indicator die zugleich vorhandene freie Säure titriren kann.

Methylorange wird durch salpetrige Säure zerstört; bei größerem Gehalte daran kann man also Schwefelsäure nicht direct damit titriren. Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, auch Kammerensäure, enthält kaum jemals so viel salpetrige Säure, daß diese störend einwirken könnte. Aber selbst bei Gegenwart von ganz bedeutenden Mengen von salpetriger Säure, wie z. B. in der „Nitrose“ oder in rauchender Salpetersäure, kann man (wie ich zuerst aus einer Mittheilung von Herrn Dr. Pang in Griesheim erfahren und selbst bestätigt habe) vollkommen gut mit Methylorange arbeiten, wenn man den Indicator erst kurz vor vollständiger Sättigung zusetzt und dann schnell austitriert; oder wenn man zuerst mit dem Alkali übersättigt, dann Methylorange zusetzt und zurücktitriert.

Die salpetrige Säure wirkt auf Methylorange wie eine starke Mineralsäure ein, und wird also vollständig gesättigt, ehe der Farbumschlag aus Roth in Hellgelb eintritt, wenn man nicht Zeit zur Zerstörung des Farbstoffes läßt.

Freie Schwefelsäure (einschließlich der neben Sulfaten vorkommenden) wird bestimmt, indem man einen Tropfen Methylorangelösung zusetzt, welche eine nekkenrothe Farbe hervorruft, und dann Normalnatron zusetzt, bis die Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist. Am besten controlirt man dies, indem man durch Zusatz eines Tropfens Normal säure auf Roth zurückgeht.

Der Titer der Normalalkalilösung selbst wird am besten mit einer Normal säure gestellt (Schwefelsäure oder Salzsäure), und diese selbst ihrerseits wird wiederum am bequemsten durch schwach geglihtes, chemisch reines Natriumcarbonat geprüft, das man sich unschwer verschaffen oder selbst bereiten kann, z. B. durch Auswaschen und Glühen von Natriumbicarbonat, das übrigens häufig schon chemisch rein in den Apotheken etc. vorkommt. Starkes Glühen ist allerdings zu vermeiden, da sich dann ein wenig Natriatron bilden kann; doch ist der dadurch allenfalls entstehende Fehler meist ganz unmerklich, wenn nicht übertrieben stark und lange gegliht worden ist. Wenn eine als chemisch rein gekaufte Soda sich ohne allen Rückstand löst, und durch die gewöhnlichen Reagentien kein Chlor und keine Schwefelsäure, oder nur unwägbare Spuren davon, erkennen läßt, so kann man sie nach mäßigem Glühen sofort zur Titerstellung der Normal säure benutzen. Bei Anwendung von Methylorange als Indicator wird man aber diesen Umweg ersparen und die reine Soda selbst als Normallösung, nämlich 53 g im Liter, für genauere Bestimmungen in größerer Verdünnung anwenden. Letzteres empfiehlt sich namentlich auch deshalb, weil bei eigentlicher Normal-Natriumcarbonatlösung gern Ausblühungen an den Bürettenspitzen u. dergl. vorkommen, was schon bei $\frac{1}{2}$ Normallösung kaum, bei $\frac{1}{3}$ Normallösung gar nicht (außer nach langem Stehen) eintritt.

Obwohl dies für die Alkalimetrie wichtiger als für die Acidimetrie ist, wollen wir doch hier auch die Normal säure abhandeln. Als solche brauchen sehr viele Fabrikchemiker Schwefelsäure. Wir aber ziehen Salzsäure vor, sowohl weil man diese auch zur Titrirung von alkalischen Erden benutzen kann, als auch und vor Allem, weil man dabei den Titer auf zwei ganz verschiedenen Wegen bestimmen kann, volumetrisch mit reinem Natriumcarbonat und gewichtsanalytisch mit Silbernitrat, eine weitaus genauere Methode als die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbarium. Die von Mohr so warm empfohlene und daher von vielen Chemikern angewendete Oxalsäure hat große Nachteile. Es ist äußerst schwierig, sie in vollkommen reinem und trockenem Zustande herzustellen, ohne etwas von dem Krystallwasser zu verlieren; sie ist in schwächeren Lösungen nicht haltbar, und sie gestattet nicht die Anwendung von Methylorange. Dagegen ist Oxalsäure für andere Zwecke als die der Alkalimetrie sehr nützlich, nämlich zur Analyse des Weldonjchlammes, zur Bestimmung von Aegfalk in Gegenwart von Calciumcarbonat. Sie ist daher in einer Sodafabrik allerdings unentbehrlich; aber für die Acidimetrie und Alkalimetrie sind ihr Schwefelsäure und besonders Salzsäure weit vorzuziehen. Auch Salpetersäure könnte man anwenden; sie hat vor den genannten Säuren den Vorzug, daß man nach Neutralisirung mit derselben in derselben Flüssigkeit das Chlor durch Silbernitrat bestimmen kann, wie es bei der Analyse der Soda noch näher erklärt werden wird; man findet aber, daß bei ihrem Gebrauche die metallenen

Quetschhähne sehr leiden; man muß also andere Formen derselben oder Glashähnbüretten anwenden.

Da man in einem Laboratorium doch sehr häufig die Controle von Normalfäuren vorzunehmen hat, so empfiehlt es sich, auch wenn man nicht eine solche Lösung ohnehin als Normalalkali zur Titrirung mit Methyloorange gebraucht, gleich 26,5 g geglähten reinen Natriumcarbonats abzuwägen, zu einem Liter Flüssigkeit aufzulösen, diese Lösung in einer Flasche mit Glasstopfen aufzubewahren und von der Flüssigkeit für jede Titrirung, je nach Bedarf, 10, 20 oder 50 ccm mit einer Pipette zu entnehmen, nachdem man die Flasche vorher geschüttelt hat, um etwa nach den oberen Wänden abgedunstetes Wasser wieder aufzunehmen. Für wirklich genaue Bestimmungen ist es doch besser, jede Portion Natriumcarbonat gleich nach dem Glähen und Erkalten aus dem Platintiegel in das Becherglas abzuwägen, da man nie so genau messen als wägen kann, schon darum, weil die Meßapparate höchst selten ganz genau mit einander stimmen. Es ist trotz der dadurch verursachten Mühe unbedingt nothwendig, daß man einmal die Pipetten mit den Meßkolben aller Größen vergleiche, um sich zu überzeugen, daß die ersteren wirklich genau in den letzteren aufgehen; daß man zweitens die Büretten genau calibriert, wobei man sehr häufig finden wird, daß die oberen Theile von den mittleren und unteren um mehrere Procente divergiren, also einen entsprechenden Fehler erzeugen, und natürlich auch den Vergleich zwischen den Büretten und anderen Meßgefäßen wieder anzustellen; und drittens, daß man die Maße der Büretten, Pipetten zc. mit den durch die Wage gefundenen Gewichten destillirten Wassers vergleiche. Man wird sich wundern, welche Abweichungen von der Wirklichkeit selbst Apparate aus renommirten Handlungen dabei zeigen; Abweichungen, welche grobe Fehler in den Analysen verursachen und zu unangenehmen Irrthümern und Streitigkeiten mit anderen Analytikern Veranlassung geben können. Antliche Nachung dieser Apparate würde viel Mühe ersparen. Neuerdings bekommt man in manchen Handlungen als richtig garantirte „Normalbüretten“, Pipetten und Literkolben (z. B. von Dr. Robert Müncke in Berlin). Auch die Gewichte wird man lieber selbst justiren, und dies von Zeit zu Zeit wiederholen oder von einem zuverlässigen Mechaniker wiederholen lassen.

Die Normalfäure wird nun nach Äquivalenten gestellt, nicht nach Molecülen, d. h. wenn es Schwefelsäure oder krystallisirte Oxalsäure ist, so wird sie $\frac{1}{2}$ mal das Moleculargewicht derselben in Grammen enthalten, also 49 resp. 63 g, weil diese Säuren zweiwerthig sind, dagegen von Salzsäure oder Salpetersäure, welche einwerthig sind, das ganze Moleculargewicht, also 36,46 g HCl oder 63 g NO_3H . Man probirt erst nach vorläufiger, nicht ganz ausreichender Verdünnung der Säure, wie viel Cubiceentimeter davon zur Neutralisirung einer bestimmten Menge Natriumcarbonat nöthig sind, berechnet danach, wie viel Wasser man zusetzen muß, um genaue richtige Normalfäure zu erhalten, und überzeugt sich nach geschehener Mischung durch nochmaliges, wiederholtes Titriren mit Natriumcarbonat von ihrer Richtigkeit. Man nehme dabei nicht weniger als 2 oder 3 g Natriumcarbonat; wenn man eine Halb-Normallösung des letzteren anwendet (= 26,5 g im Liter), so nehme man z. B. je 100 ccm davon, welche

dann genau 50 ccm der Normal säure sättigen sollen. Will man durchaus mit Lackmus operiren, so setzt man zu der alkalischen Lösung einige Tropfen neutrale Lackmustinctur bis zur deutlichen Bläuung, dann so viel Säure, bis ein starkes Brausen eintritt, und erhitzt dann zum Kochen; darauf setzt man zu der heißen Flüssigkeit allmählig mehr Säure, so lange, bis die blaue Farbe durch das Violett und Rothviolett der Kohlensäurefärbung in das Hellroth der Schwefelsäurefärbung übergegangen ist. Die durch den Säurezusatz abgekühlte Flüssigkeit muß immer wieder erhitzt werden; man findet oft, daß nach minutenlangem Kochen die schon anscheinend rothe Flüssigkeit wieder violett und dann blau wird. Wenn man mit ganz kochenden Flüssigkeiten arbeitet, so kann man über den Punkt, wo das reine Roth eintritt, auch nicht um einen Tropfen in Zweifel sein. Man muß aber durchaus in einer Porcellanschale, nicht in einem Becherglase arbeiten. Alle diese Umständlichkeiten erspart man bei Anwendung von Methylorange als Indicator und kalter Titrirung.

Wenn man nun einmal eine ganz richtige Normal säure hat, so stellt man sich aus ihr mit aller Leichtigkeit das Normalalkali dar, also Ammoniak, Natronlange oder Kalilange, oder auch Natriumcarbonat (s. oben S. 150), und braucht dann diese zur acidimetrischen Prüfung der Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure muß dafür natürlich vorher in gewöhnlicher Weise verdünnt werden, um die zu heftige Reaction zu vermeiden. Für irgend genauere Bestimmungen sollte man die zu analysirende Säure nie abmessen, sondern immer abwägen, am besten mittelst der Hahnpipette, Fig. 7, S. 65.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten ist schon S. 43 ff. beschrieben worden, wo es sich um die Analyse der Pyrite handelte.

Die Analyse von rauchendem Vitriolöl (Anhydrid) wird in dem dieses behandelnden Capitel beschrieben werden.

Die Verunreinigungen der Schwefelsäure werden auf folgende Weise qualitativ erkannt. Ein Rückstand beim Abdampfen der Schwefelsäure im Platintiegel kann enthalten: Sulfate der Alkalien (selten Kali, öfters Natron), des Kalks, des Aluminiums, des Eisens, des Bleies; selten kommen Kupfer, Zink oder andere Metalle in nachweisbarer Menge vor. Ammoniumsulfat ist einmal darin in erheblicher Menge gefunden worden (Winkl, Chem. Ztg. 1879, S. 653); doch kann dies nur auf einem ganz ausnahmsweisen Zufalle beruhen, da Ammoniak viel werthvoller als Schwefelsäure ist. Man prüft auf die einzelnen Substanzen nach den gewöhnlichen analytischen Methoden; das Eisen wird sich schon durch die Färbung des Rückstandes nach dem Glühen verrathen, und kann übrigens in der Säure selbst, ohne Abdampfen, durch die gewöhnlichen Reagentien, wie Ferrocyankalium, Rhodankalium u. s. w., nachgewiesen werden. Blei zeigt sich oft schon beim Verdünnen concentrirter Schwefelsäure mit Wasser als weißer Niederschlag von Sulfat; ferner durch Zusatz von einem bis zwei Tropfen Salzsäure, wobei sich weiße Wolken bilden, welche durch mehr Salzsäure oder beim Erhitzen verschwinden, sicherer durch Versetzen (auch verdünnter) Säure mit dem drei- bis vierfachen Volum starken Alkohols. Der Niederschlag ist natürlich weiter zu prüfen, z. B. durch Reduction auf Kohle vor dem Pöth-

rohre zu metallischem Blei, durch Befeuften mit Schwefelammonium, welches es schwärzt u. s. w.

Selen findet man am besten durch Zusatz von Ferrorsulfat^s oder Eisenchlorürlösung; am Berührungspunkte zeigt sich ein rother Ring oder Wolke, welche beim Stehen oder Erhitzen zunimmt, und schließlich ist die ganze Flüssigkeit mit rothem Selen angefüllt, während der durch Stickoxyd verursachte Ring beim Erhitzen verschwindet. Die oft auftretende stark rothe Färbung der in der Fabrication erhaltenen Schwefelsäure ist meist auf einen, quantitativ gar nicht bestimmbaren Gehalt an Selen zurückzuführen. Diese rothe Färbung tritt nur auf, wenn eine vollständig denitrirte, eher SO_2 haltige Säure vorliegt, und kann als gutes Anzeichen dafür benützt werden.

Arsen wird erkannt durch Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung; sicherer durch die Meinsch'sche Probe: Verdünnen mit gleichen Maßtheilen Wasser und reiner Salzsäure und Eintauchen von blankem Kupferblech, welches sich nach gelindem Erwärmen mit einem fest anhaftenden schiefergrauen Ueberzuge beschlägt, der nach Lippert eine Verbindung von Kupfer mit Arsen, Cu_3As_2 , ist. Wenn das Arsen als Arseniksäure vorhanden ist, tritt die Reaction erst nach längerem Erwärmen ein. Ferner durch den allbekannten Marsh'schen Apparat, in welchem durch reines Zink und Wasser das Arsen als Arsenwasserstoffgas entwickelt und durch Reduction im glühenden Rohr oder durch das Anzünden des Gases und das Absetzen von Flecken auf in die Flamme gehaltenen Porcellanscherven nachgewiesen wird. Bei der Schwierigkeit, sich völlig arsenfreies Zink zu verschaffen, empfiehlt es sich, statt des Zinkes Aluminiumblech anzuwenden. Es kann arsenige Säure neben Arseniksäure vorhanden sein, was man durch Neutralisation mit Ammoniak und Fällung mit Magnesiummischung ermitteln kann; der Niederschlag, wenn ein solcher vorhanden ist, muß die Arseniksäure, das Filtrat die arsenige Säure enthalten. Die Marsh'sche Reaction wird übrigens sowohl durch die Gegenwart von schwefliger Säure als von salpetriger, Salpetersäure zc. gestört.

Selmi (Gazz. chim. 10, 40) behauptet, daß Arsen in einer Säure, welche keine Reaction nach Marsh giebt, entdeckt werden kann, wenn man zu 1000 g derselben 300 g Wasser und etwas Chlorblei giebt, destillirt und die ersten Antheile des Destillats mit Schwefelwasserstoff prüft.

Von flüchtigen Substanzen kann die Schwefelsäure enthalten: Salzsäure (durch Kochsalzgehalt des Salpeters), nachzuweisen nach Verdünnung der Schwefelsäure durch Silbernitrat (Silbersulfat ist auch sehr schwer löslich); Flußsäure, nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, welche mit einer wachsüberzogenen und darin eingeritzte Figuren enthaltenden Glasplatte bedeckt ist; Schweflige Säure, wird erkannt durch Entfärbung einer schwach gebläuten Jodstärkelösung, oder in sehr scharfer Weise durch Reduction mit Zink oder Aluminium zu Schwefelwasserstoff, den man seinerseits durch die Bräunung von Bleipapier oder durch die purpurrothe Färbung einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium erkennt. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind in technischer Schwefelsäure fast immer vorhanden. Am einfachsten und bei sorgfältiger Ausführung fast so genau wie durch irgend eine andere Probe werden sie erkannt, entweder durch Entfärbung eines Tropfens verdünnter Jodig-

lösung beim Erwärmen, oder indem man auf die in einem Proberohre enthaltene Schwefelsäure eine Lösung von Eisenvitriol vorsichtig aufgießt, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Bei Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure oder der höheren Stickoxyde wird schon ein brauner Ring an der Berührungsstelle entstehen, bei größerem Gehalte daran färbt sich die Eisenvitriollösung dunkelschwarz, nach einiger Zeit aber entfärbt sie sich wieder, namentlich wenn sie durch die Reaction warm geworden ist. (Auch Selen giebt mit Eisenvitriol einen ähnlichen rothen Ring wie Spuren von Säuren des Stickstoffs, aber statt daß die Färbung allmählig verschwindet, bleibt sie und verwandelt sich beim längeren Stehen in einen rothen Niederschlag am Boden des Proberohres.) Die salpetrige und Untersalpetersäure werden auch an der Bläuung von jodkaliumhaltigem Stärkekleister erkannt. Wohl das schärfste aller Reagentien auf Salpetersäure u. s. w. ist das Diphenylamin. Man verwendet dieses am besten in einer Lösung von 0,5 g in 100 ccm concentrirter, mit etwa 20 ccm Wasser vergesetzter Schwefelsäure. Man gießt einige Cubikcentimeter dieser Lösung in ein Probirrohr oder Rechglas und gießt die zu prüfende Lösung sorgfältig oben darauf, so daß nur allmähliche Mischung stattfindet. Wenn Spuren von Stickstoffoxyden zugegen sind, so entsteht ein kornblumenblauer Ring an der Berührungsfläche. Da aber alle anderen oxydierenden Substanzen, auch selenige Säure, diese blaue Farbe hervorgerufen, so kann namentlich durch die so häufige Anwesenheit von Selen in der Schwefelsäure eine Täuschung entstehen, indem dann auch bei Abwesenheit von Stickstoffsäuren Diphenylamin die blaue Reaction giebt. Um sicher zu gehen, muß man also zuerst, wie oben beschrieben, mit Eisenvitriol probiren, und wenn man dabei Selen gefunden hat, so verwendet man eine Lösung von Brucinulfat (am besten frisch dargestellt), welche bei Anwesenheit der kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren eine schön rothe Farbe giebt, während Selen es nicht verändert (Lunge, Berl. Ber. 1887, S. 2031).

Alle erwähnten Reagentien zeigen sowohl Salpetersäure wie auch salpetrige Säure an — die letztere natürlich chemisch gebunden als Nitrosylschwefelsäure (s. o.). Man kann jedoch die salpetrige Säure leicht für sich nachweisen, z. B. durch eine Mischung von Stärkelösung mit Jodzink, welche eine blaue Färbung hervorruft, und durch verschiedene organische Amine, welche mit salpetriger Säure entsprechende Azofarben geben (Griess, Berl. Ber. II, 624). Von diesen sind die am meisten verwendeten: Metaphenylendiamin, welches mit 0,1 mg Salpetersäure in 1 Liter Wasser eine gelbe Färbung giebt, oder aber eine Combination von Sulfanilsäure und α -Naphthylamin. Der Verfasser hat gezeigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666), daß man am besten die beiden, vorher in verdünnter Essigsäure gelösten Substanzen sofort mischt und diese Lösung für den Gebrauch vorrätzig hält; wenn aus der Laboratoriumsluft Salpetrigsäure hineinkommt, so verräth sich dies durch Rothwerden des Reagens, welche Färbung man durch Schütteln mit Zinkstaub und Filtriren wieder entfernen kann. Zum wirklichen Gebrauche erwärmt man die auf Salpetrigsäure zu prüfende Lösung auf etwa 80° und setzt einige Cubikcentimeter des gemischten Reagens zu, worauf schon in ein bis zwei Minuten eine rothe Färbung entsteht, wenn selbst noch weniger als ein Tausendstel Milligramm N_2O_3 vorhanden ist. Lösungen, welche

zu viel Salpétrigsäure enthalten, geben nur eine gelbe Färbung. Um ein Reagens zu erhalten, welches beim Stehen nicht mißfarbig wird, kocht man ein wenig α -Naphthylamin mit einigen Cubikcentimetern Wasser, gießt die heiße Lösung vom Rückstande ab, mischt die Lösung mit verdünnter Essigsäure und setzt eine verdünnte essigsaure Lösung von Sulfanilsäure zu.

Die quantitative Bestimmung der in der Schwefelsäure enthaltenen Verunreinigungen wird am besten mit verschiedenen Theilen des Mixturs angestellt. Gewöhnlich werden folgende Körper in Beachtung gezogen. Blei bestimmt man durch Verdünnung der Säure, wenn sie concentrirt ist, mit ihrem eigenen Volum Wasser und dem doppelten Volum absoluten Alkohols, und Wägung des dann niedergeschlagenen PbSO_4 . Eisen bestimmt man durch Reduction mit reinem Zink und Titration mit Chamäleon, wobei jedoch natürlich beachtet werden muß, daß dieses auch auf SO_2 , N_2O_3 u. s. w. einwirkt. Arsen bestimmt man durch Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mittelst SO_2 , Austreiben der letzteren durch CO_2 und Niederschlagen mit H_2S . Die Gegenwart von Blei, Antimon, Kupfer, Platin &c. macht diese Bestimmung sehr complicirt; vergl. McCay, Amer. Chem. Journ. 7, 6. Wenn ziemlich viel Arsen vorhanden ist, so reducirt man wie oben durch SO_2 , gefolgt von CO_2 , neutralisirt mit Soda und titrirt die As_2O_3 mit Iodlösung (Risling, Chem. Znd. 1886, S. 137).

Die flüchtigen Verunreinigungen bestimmt man wie folgt: Schweflige Säure, wenn sie überhaupt in bestimmbarer Menge vorhanden ist, kann durch eine Iodlösung nach Bunsen's Methode bestimmt werden. Die Säuren des Stickstoffs (salpetrige, Untersalpetersäure, Salpetersäure) können nicht leicht in bestimmbarer Menge gleichzeitig mit schwefliger Säure vorhanden sein; ihre Menge ist dagegen sehr erheblich (bei Abwesenheit von schwefliger Säure) in Zwischenproducten der Fabrication („Nitrose“) und die Bestimmungsmethoden für dieselbe sind daher von großer Wichtigkeit. Auch in der Kammerfäure und concentrirteren Producten findet sich viel öfter Salpetersäure und Salpétrigsäure, wenn auch in kleiner Menge, als schweflige Säure, und in diesem Falle ist die Bestimmung selbst kleiner Mengen von Wichtigkeit, weil diese beim Eindampfen der Säure in Plattingefäßen sehr schädliche Wirkung äußern.

Zunächst, was das Stickoxyd, NO , betrifft, so hat schon Cl. Winkler (f. Untersuchungen über die chemischen Vorgänge &c. 1867, S. 7) erwiesen, daß es von Schwefelsäurehydrat nicht absorhirt wird. Kolb hat auch Versuche mit Säuren verschiedener Concentration angestellt und gefunden (Bull. Soc. industr. Mullh. 1872, p. 225), daß Säure von 1,841 keine Spur von NO absorhirt; Säure von 1,749 und 1,621 nur Spuren davon (2 bis 6 mg auf 100 g Säure); Säure von 1,426 absorhirt 0,017 g NO auf 100 g, solche von 1,327: 0,020 g auf 100 g. Meine eigenen Versuche (Verl. Ber. 1885, S. 1391 und 1886, S. 111) zeigen, daß 1 cem concentrirte Schwefelsäure nur 0,0000593 g = 0,035 cem NO , und Säure von 1,500 specif. Gew. nur die Hälfte dieser Menge absorhirt — beides also Mengen, welche bei den gewöhnlich angewendeten Analysemethoden unbestimmbar sind. In der Praxis wird man also namentlich

bei den stärkeren Säuren auf das Stickoxyd gar keine Rücksicht zu nehmen brauchen, da es doch nicht in bestimmbarer Menge vorhanden sein kann, und kann sich auf die Bestimmung der eigentlichen Säuren des Stickstoffs beschränken. Von dieser wird man aber wieder nur auf salpetrige Säure und Salpetersäure Rücksicht zu nehmen brauchen; Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) spaltet sich ja bei Auflösung in Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Salpetrigsäure. Salpetrigsäure als solche kommt nur in ziemlich verdünnten Schwefelsäuren vor; in einigermaßen concentrirter Säure existirt sie als Nitrosylschwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$ (vergl. oben S. 133 ff.). Die Lösung dieser Verbindung in Schwefelsäure verhält sich aber gegenüber oxydierenden Agentien und in den meisten anderen Beziehungen genau wie eine Lösung von salpetriger Säure, welche in der That bei Verdünnung mit Wasser daraus entsteht. Gewöhnlich wird dabei ein Theil der Salpetrigsäure in Stickoxyd und Salpetersäure zerlegt (S. 137), doch kann man, wie wir sehen werden, diesen störenden Vorgang bei der Analyse durch passende Vorsichtsmaßregeln vermeiden.

Zunächst hätten wir die Methoden zu besprechen, welche salpetrige und Salpetersäure gemeinschaftlich bestimmen, wobei man das Resultat als N_2O_3 , N_2O_5 oder NO_3H zc. nach Belieben berechnen kann; häufig wird es bei technischen Bestimmungen sogar auf NO_3Na umgerechnet, weil der Natronsalpeter eben das direct angewendete Rohmaterial ist, auf dessen Verbrauch es wesentlich ankommt.

Von den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden führe ich nur diejenigen an, welche für technische Zwecke Anwendung finden können.

1. Die Methode von Pelouze, modificirt von Fresenius u. A., eignet sich zwar nur zur Bestimmung der Salpetersäure, wird aber auch bisweilen für ein Gemenge derselben mit salpetriger Säure benutzt, nachdem man die letztere in Salpetersäure umgewandelt hat, z. B. durch Chlor, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat zc. Man muß natürlich im ersteren Falle den Ueberschuß des Chlors durch Kochen entfernen, was immerhin seine Schattenseiten hat, wegen möglicher Verflüchtigung von Salpetersäure; in den beiden letzteren Fällen darf man nur die genau richtige Menge des Reagens zusetzen, was durch die eintretende Farbenänderung namentlich beim Kaliumpermanganat sehr scharf zu erreichen ist.

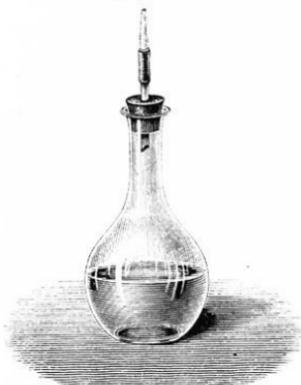
Die Methode von Pelouze beruht darauf, daß freie Salpetersäure das Eisenchlorür oder Ferrosulfat nach folgender Gleichung oxydirt:



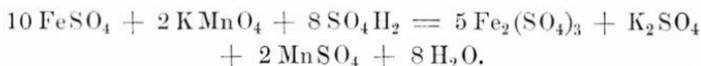
Es wird eine genau bekannte Menge Eisenchlorür genommen, und der durch obige Reaction nicht in Anspruch genommene Ueberschuß desselben durch Kaliumpermanganat (oder nach Fresenius durch Kaliumdichromat) bestimmt. Diese Methode litt an mehreren Fehlerquellen, namentlich daran, daß eine Regeneration von höheren Stickstoffoxyden durch Verührung des bei der Reaction gebildeten Stickoxydes mit Luft stattfand. Fresenius hat das Verfahren durch einige Modificationen, namentlich dadurch, daß er die Operation in einem Kohlenäureströme vornimmt, zu einem ganz genauen gemacht, doch ist sein Apparat für technische Laboratorien etwas complicirt, und es lassen sich nach meinen Er-

fahrungen ganz ebenso genaue Resultate mit dem einfachen Apparate Fig. 20 erreichen. Es ist dabei von der Anwendung des Eisenchlorürs abgesehen, weil bekanntlich die Chamäleonfärbung bei Anwesenheit von Salzsäure nicht immer genaue Resultate giebt, und schwefelsaures Eisen dafür substituirt. Ein Kochkolben von etwa 200 ccm Inhalt ist mit einem guten Kork oder Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen ein circa 3 cm langes Glasrohr geht, welches dicht unter dem Stopfen, am besten schief geschnitten, abschneidet; an seinem oberen Ende trägt es ein Bunzen'sches Kautschukventil, nämlich ein Stückchen dickwandiges Kautschukrohr, dessen oberes Ende durch ein Stückchen massiven Glasstabes verschlossen ist, und welches einen scharfen Längsschlitz von etwa 1 cm Länge enthält. Dieser Schlitz erlaubt zwar Gasen und Dämpfen den Austritt, aber nicht den Eintritt, indem sich dann seine Ränder um so dichter auf einander schließen, je mehr die Luft in dem Kochkolben verdünnt ist; in der Regel klappt der Schlauch dann zusammen. Diese einfache Vorrichtung ersetzt vollkommen die Retorte mit Kohlen säure apparat zc. des Fresenius'schen Verfahrens, und ist

Fig. 20.



auch noch handlicher als die von ihm in seiner Quantitativen Analyse, 6. Aufl., 1, 275 angegebene Vorrichtung. Man bringt in den Kolben eine gewisse Menge des feinsten Klavierdrahtes (natürlich muß man darauf sehen, daß man nicht etwa Stahldraht erhalte; noch besser ist der feinste, weichste, sogenannte „Blumendraht“, welcher zur Anfertigung von künstlichen Blumen gebraucht wird), z. B. 1 g genau abgewogen, und übergießt diese mit reiner verdünnter Schwefelsäure. Um ganz sicher zu gehen, ist es gut, gerade vor dem Aufsetzen des Stopfens 1 bis 2 g Natriumbicarbonat in den Kolben zu werfen, wobei die Luft durch Kohlen säure verdrängt wird. Man setzt nun den Kork mit Glasrohr und Kautschukventil auf, und befördert die Auflösung des Eisens durch mäßige Erwärmung; zuletzt kocht man, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Dann nimmt man die Lampe weg, läßt erkalten, was man sogar durch Abkühlen mit kaltem Wasser befördern darf; das Ventil verhindert, daß dabei Luft von außen eintrete und die Eisenwittriollösung oxydire. Nach dem Erkalten tritt dies, bei überschüssiger Säure, während der Versuchsdauer in merklichem Maßstabe absolut nicht ein; der Kork wird dann entfernt, und der Inhalt des Kolbens, nach Verdünnung desselben auf circa 200 ccm, mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleon) aus einer Bürette versetzt, bis eben die rosenrothe Farbe eingetreten ist, was man am besten auf einer weißen Unterlage erkennen kann. Man findet dann den Wirkungswerth des letzteren gemäß der folgenden Reaction:



Man muß dabei noch in Anschlag bringen, daß der Klavierdraht nicht chemisch reines Eisen ist, sondern, nach Fresenius, nur 99,6 Proc. Fe enthält;

man muß also entweder gleich die entsprechende Menge Draht (z. B. 1,004) abwägen, oder den gefundenen Quotienten mit 0,996 multipliciren. In den Berichten der Berl. chem. Ges. **10**, 1073 (ausführlicher in Dingl. pol. Journ. **225**, 182) habe ich nachgewiesen, daß man mit diesem Apparate vollkommen genügend genaue Bestimmungen der Salpetersäure vornehmen kann; jedoch geht die Operation ganz ungemein langsam vor sich, wenn man nicht einen großen Ueberschuß von Säure, z. B. 20 Gewichtsprocent der ganzen Flüssigkeit an $\text{SO}_4 \text{H}_2$, anwendet. Anderenfalls muß man so lange kochen, bis die Flüssigkeit auf diesen Concentrationsgrad gekommen ist.

Bei Blumendraht habe ich gefunden, daß er manchmal 99,9 Proc. reines Eisen enthält, also für technische Zwecke als reines Eisen angenommen werden kann.

Eine halbnormale Lösung des Chamäleons pflegt man eine solche zu nennen, welche ein halbes Äquivalent Sauerstoff (dasselbe = 8 angenommen) in Milligramm pr. Cubiccentimeter abgeben kann, also = 0,0040 g. Man erhält eine solche Lösung durch Auflösen von 15,82 g reinen krystallisirten Kaliumpermanganats in 1 Liter Wasser, und sie ist zum praktischen Gebrauche sehr bequem; man muß sie jedoch stets mit weichem Eisendraht, wie eben beschrieben, oder durch eine andere zuverlässige Methode controliren¹⁾, da auch das als rein verkaufte krystallisirte Permanganat oft 1 bis 2 Proc. Verunreinigungen enthält, welche jedoch der Haltbarkeit seiner Lösungen nichts schaden. Jedes Cubiccentimeter dieser Lösung entspricht dann gleichzeitig 0,028 g metallischem Eisen oder 0,139 g krystallisirtem Eisenvitriol, oder 0,009 N_2O_5 oder 0,0105 NO_3H oder 0,01417 NO_3Na oder 0,00633 (vorher zu NO_3H umgewandeltem) N_2O_4 .

Diese Lösung verändert sich selbst bei längerem Stehen in wohl verschlossenen Flaschen oder Büretten so wenig, daß man nur etwa alle zwei Monate ihren Titer festzustellen braucht; oft hält sie sich unverändert bis zum Schlusse. Sie ist in der Anwendung außerordentlich viel bequemer als die Lösung von Kaliumbichromat, bei welcher das Ende der Reaction nur durch Betupfen auf einer Porcellanplatte mit Ferridcyankalium zu ermitteln ist, und seitdem man sich mit Leichtigkeit reines, krystallisirtes Kaliumpermanganat verschaffen kann, fällt der einzige Vorwurf, den man früher mit Recht den unreinen Chamäleonlösungen machen konnte, derjenige der leichten Veränderlichkeit, dahin. Freilich muß man beachten, was über die Fehlerquellen in der Anwendung des Chamäleons bei Gegenwart von Salzsäure bekannt ist (vergl. Fresenius' Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 281); wo man aber, wie im vorliegenden Falle, von der Anwendung von Salzsäure ganz absehen kann, fällt auch dieser Grund zur Vermeidung des Kaliumpermanganats als Titerflüssigkeit fort.

Statt jedesmal Eisendraht in Schwefelsäure unter den oben angegebenen Cauteilen aufzulösen (was zur Titerstellung allerdings nicht zu vermeiden ist), kann man zur Bestimmung der Salpetersäure sehr wohl eine Lösung von

¹⁾ Neben der Eisenmethode ist zur Titerstellung der Chamäleonlösung weniger die Oxfalsäuremethode, als die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd geeignet, wie ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 10, gezeigt habe. Das metallische Eisen durch Mohr'sches Salz zu ersetzen, ist für irgend genauere Zwecke durchaus nicht anzurathen.

Eisenvitriol anwenden, welche so viel freie Schwefelsäure enthält, daß man bei den späteren Operationen keine weitere Säure zuzusetzen braucht; die Gegenwart dieser freien Säure verlangsamt zugleich die Oxydation des Eisenvitriols in so hohem Grade, daß die Lösung desselben ebenfalls nur von Zeit zu Zeit (höchstens alle Tage einmal) auf ihren Titer geprüft zu werden braucht. Man macht sich eine Lösung von etwa 100 g krystallisirten reinen Eisenvitriols und 100 g concentrirter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, und entnimmt dieser für jede Titrirung eine bestimmte Menge, z. B. 25 ccm, mit einer Pipette. Dies ist viel bequemer, als das jedesmalige Abwägen und Auflösen von Eisendraht, und erspart ungemein viel Zeit. Man bestimmt zuerst den Wirkungswert der 25 ccm Eisenvitriollösung gegenüber der (halbnormal gestellten und wie oben geprüften) Chamäleonlösung, was in wenigen Minuten geschehen kann. Alsdann giebt man andere 25 ccm der Eisenvitriollösung in den mit Glasrohr und Kautschukventil versehenen Kolben, setzt eine bestimmte Menge der Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, darauf 1 bis 2 g Natriumbicarbonat, schließt den Kolben sofort mit dem das Glasrohr enthaltenden Stopfen, erwärmt bis zum Kochen und setzt dies längere Zeit fort, bis die Flüssigkeit ganz hell geworden ist, um alles Stickoxyd auszutreiben; alsdann kühl man ab, wie früher beschrieben, und titirt mit der Chamäleonlösung zurück. Man wird jetzt natürlich weniger davon brauchen, als zu der ersten Titrirung, und der Unterschied in den beiden Versuchen entspricht für jedes Cubikcentimeter der Chamäleonlösung einem Gehalte von 0,009 g N_2O_5 , u. s. w., wie oben näher angegeben. Selbstverständlich muß die dabei angewendete Menge von salpetersäurehaltiger Flüssigkeit danach regulirt werden, daß immer noch überschüssiger Eisenvitriol vorhanden bleibt. Man muß öfters lange Zeit (bis zu einer Stunde) kochen, ehe alles Stickoxyd ausgetrieben ist; bei großer Verdünnung der Flüssigkeit bedarf es sehr großer Mengen freier Schwefelsäure, um die Reaction zu beschleunigen.

Diese Methode ist bei einigermaßen sorgfältiger Ausführung sehr genau und leidet für den vorliegenden Fall (Analyse von salpetriger Schwefelsäure) nur an dem Uebelstande, daß man einmal zwischen salpetriger und Salpetersäure nicht unterscheiden kann, und daß man ferner genöthigt ist, die bei den hier vorliegenden Untersuchungen gewöhnlich in größerer Menge auftretende salpetrige Säure erst in Salpetersäure umzuwandeln.

Eine andere Classe von Methoden, welche auf der Wirkung der Ferrosalze auf Stickstoffsäuren beruhen, ist die zuerst von Schlösing vorgeschlagene und von vielen Anderen abgeänderte. Bei diesen Methoden wird der Versuch in der Art durchgeführt, daß alle vorhandene Salpetrigsäure und Salpetersäure in Stickoxyd übergeführt wird, welches dann in verschiedener Art bestimmt wird; meist durch Messung seines Volums als Gas. Dieses Verfahren wird sehr viel von Agriculturchemikern angewendet, besonders in der zuerst von Grandeau vorgeschlagenen Abänderung. Baumann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 662) hat eine Tabelle zur Reduction der Volume von NO auf Gewichte von N_2O_5 für verschiedene Temperaturen und Drucke berechnet. Für nitrose Schwefelsäure wird diese Methode kaum verwendet, da sie weit umständlicher als die unten zu beschreibende Nitrometermethode ist.

Eine sehr interessante, aber augenscheinlich für technische Zwecke etwas zu umständliche Methode ist von de Koninck und Nihoul (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 477) auf die Zersetzung der Salpetersäure durch Salzsäure und jodometrische Messung des ausgetriebenen Chlors gegründet worden.

Eine weitere Classe von Methoden bilden diejenigen, welche auf die Reduction der Stickstoffsäuren durch nascenten Wasserstoff zu Ammoniak gegründet sind. Diese geben nur dann genaue Resultate, wenn sie mit ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln angestellt werden, und sie waren in allen früheren Formen überhaupt viel zu mühsam und langwierig für technische Zwecke, ohne dabei irgend welchen entsprechenden Vortheil in Bezug auf Genauigkeit zu gewähren. Dagegen ist diese Art der Stickstoffbestimmung neuerdings von Misch (Chem. Centralbl. 1890, 2, 926) durch Einführung des „ferrum reductum“ ungemein verbessert und vereinfacht worden, und kann sich in dieser Form den besten und bequemsten Methoden anreihen (vergl. u. A. Alberti und Hempel in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 101), eignet sich jedoch weit mehr zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, als zur Analyse von salpetriger Schwefelsäure. Wir sehen daher von einer Beschreibung dieser Verfahren, sowie derjenigen von Hasenbach, Hart, Crowder, Gerstenhöfer und Anderer ab, welche Harnstoff, Chlorkalk, Kaliumbichromat u. s. w. anwenden (genauer in der 1. Aufl. d. W. I, 52 bis 56). Keines dieser Verfahren scheint jetzt noch in Ausübung zu sein, außer vielleicht hier und da das Dichromatverfahren; aber auch dieses verdient gegenüber den jetzt zu beschreibenden keine Berücksichtigung.

Wir wenden uns nun zu den in Schwefelsäurefabriken heute fast allgemein angewendeten Methoden, und beschreiben zuerst diejenige, wobei die salpetrige Säure für sich (d. h. natürlich auch die in Nitrosylschwefelsäure umgewandelte) bestimmt wird, wofür zwar auch verschiedene Wege eingeschlagen werden können, was aber in unserem Falle stets durch Oxydationsmethoden geschieht.

Unter allen diesen analytischen Methoden ist sowohl die bequemste als auch zugleich die genaueste diejenige mit Kaliumpermanganat (Chamäleon), welche zuerst von Feldhaus vorgeschlagen worden ist; auch für wissenschaftliche Zwecke giebt es, bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Körper und bei richtiger Ausführung, keine schärfere Bestimmungsmethode für salpetrige Säure in saurer Lösung als die mit Chamäleon.

Schon das Stickoxyd wird durch dieses Reagens nach folgender Gleichung oxydirt:



Demnach wird die halbnormale Lösung von Chamäleon, welche per Cubiccentimeter 0,004 g O entspricht, für jedes Cubiccentimeter 0,005 NO zeigen.

Man kann also auf der einen Seite durch dieses Reagens das Stickoxyd quantitativ bestimmen, andererseits aber würde das Stickoxyd die Bestimmung der salpetrigen Säure ungenau machen, wenn es gleichzeitig vorhanden wäre, was glücklicherweise in der Schwefelsäure nicht der Fall ist (S. 158).

Die salpetrige Säure selbst oxydirt sich durch Chamäleon nach folgender Gleichung:



Hierbei entspricht jedes Cubikcentimeter der halbnormalen Chamäleonlösung: 0,0095 g N_2O_3 .

Das früher dabei gewöhnlich eingeschlagene Verfahren bestand in Folgendem. Man wendete das salpetrigsaure Salz in sehr schwach saurer Lösung an, mußte also die Nitrose vorher fast ganz neutralisiren, setzte dann Chamäleonlösung bis fast zur vollständigen Oxydation der salpetrigen Säure zu, säuerte erst dann stark an, und titrirte schließlich mit Chamäleon bis zur Rosafärbung aus. In den Fabriken verdünnte man übrigens meist nur die Nitrose sehr stark (etwa auf das hundertfache Volum); nach Winkler kann man dies ohne Verlust an Stickstoffverbindungen thun, selbst bei 66grädiger Säure, wenn man zunächst die Nitrose mit dem drei- bis vierfachen Volum reiner Schwefelsäure vermischt, und dadurch die salpetrige Säure in einer verhältnißmäßig großen Menge Flüssigkeit vertheilt; das Gemisch soll man dann vorsichtig, unter fortwährendem Umrühren, in kaltes Wasser gießen (100 bis 200 Volum auf die angewendete Nitrose), und aus der Bürette Chamäleonlösung zufließen lassen. Anfangs erfolgt die Entfärbung schnell, später langsamer; man nimmt das Ende der Reaction dann an, wenn die Rosafarbe etwa zwei Minuten stehen geblieben ist; die Oxydation der salpetrigen Säure geht eben, bei sehr großer Verdünnung, nicht augenblicklich von statten. Später bleicht übrigens die Farbe auch immer noch aus, da die Nitrose nie frei von Spuren organischer Substanzen ist, welche allmählig auf das Chamäleon wirken.

Ich habe jedoch gezeigt, daß bei dieser Operation stets zu niedrige Resultate erhalten werden, und habe auch bei der Verdünnung die gebildete Salpetersäure direct nachgewiesen. Schon bedeutend bessere Resultate ergiebt ein etwas abgeändertes Verfahren, welches mir von Cl. Winkler brieflich mitgetheilt worden ist, wonach man die Nitrose (etwa 5 oder 10 ccm) aus einer Pipette auf den Boden eines etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser enthaltenden Becherglases auslaufen läßt, und ohne daß man die Flüssigkeiten zunächst mischt, das Chamäleon aus einer Bürette zusetzt; die Reaction geht alsdann hauptsächlich in dem unteren Theile der Flüssigkeit vor sich, wo die Nitrose noch sehr wenig verdünnt ist. Die so erhaltenen Resultate sind zwar ebenfalls nicht ganz genau, genügen aber für die Fabrikpraxis. Ebenso ist dies der Fall mit einer noch einfacheren Modification; man bringt dann die Nitrose auf den Boden eines kleinen, trockenen Becherglases, ohne alle Verdünnung, und läßt etwa $\frac{3}{4}$ des nöthigen Chamäleon, dessen Menge man durch einen Vorversuch ungefähr ermittelt hat, darauf fließen, ohne daß die Flüssigkeiten sich mischen; dabei findet an der Berührungsstelle ganz allmähliche Oxydation und gleichzeitige Verdünnung der Nitrose statt. Nach zwei Minuten schwenkt man vorsichtig um, so daß die Flüssigkeiten sich allmählig mischen, wobei natürlich das Chamäleon ganz entfärbt wird, und titirt dann schnell mit mehr Chamäleon aus der Bürette bis zur Rothfärbung aus.

Wirklich sichere Resultate erhält man jedoch, wie ich gezeigt habe, nie, wenn man die Chamäleonlösung in die Nitrose einfließen läßt, sondern nur, wenn man, wie ja auch bei den meisten anderen Processen für Bestimmung der salpetrigen Säure, ein bestimmtes Volum Chamäleon nimmt, und die Nitrose ganz allmählig unter öfterem Schütteln aus einer Bürette in das Chamäleon ein-

fließen läßt, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Auch hier muß man sich etwas Zeit gönnen, sonst werden die Resultate unrichtig, weil bei sehr verdünnten Lösungen die Wirkung des Permanganats auf die salpetrige Säure nicht augenblicklich eintritt. Wenn man aber bei etwa 30 bis 40° arbeitet, so oxydirt sich die salpetrige Säure sofort und vollständig, ausschließlich auf Kosten des Permanganats, und kann somit dadurch genau gemessen werden; die Salpetersäure hat bekanntlich im verdünnten Zustande keine Wirkung auf Chamäleon. Wenn man mit concentrirter Schwefelsäure arbeitet, so wird diese Temperatur ohne künstliche Erwärmung eintreten; anderenfalls erwärmt man die (jedenfalls zu verdünnende) Chamäleonzulösung vorher, etwa durch Zusatz von 100 ccm lauwarmen Wassers. Zuweilen entsteht, namentlich wenn man etwas zu sehr erwärmt, beim Titriren ein brauner Niederschlag von Mangandioxydhydrat; aber beim weiteren Zusatz von Säure verschwindet dieser wieder, die rosenrothe Farbe tritt wieder ein, und das Endergebniß ist ganz ebenso genau wie in den Fällen, wo keine solche Ausscheidung stattgefunden hatte.

Bei der Untersuchung von Kammerfäure darf man höchstens 5 ccm halbnormales Chamäleon anwenden, weil sonst eine gar zu große Menge von Säure zu dessen Entfärbung verbraucht wird. Für Nitrose vom Gay-Lussacthurme darf man bis 50 ccm Chamäleon nehmen. Nennt man die Menge des Chamäleons (in Cubikcentimetern) x , und die verbrauchten Cubikcentimeter der nitrosen Säure y , so ist die in einem Liter der Säure vorhandene Menge von $N_2O_3 = \frac{9,5x}{y}$;

berechnet als $HNO_3 = \frac{15,75x}{y}$, oder als $NaN_2O_3 = \frac{21,25x}{y}$.

Umstehende Tabelle erspart die Rechnung für den Fall, daß $x = 50$. Die Spalte y giebt die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter an Nitrose, a. immer den Gehalt in Gramm pro Liter, b. Gewichtsprocente bei Säure von 60° B. (71° D.). (Für andere Concentrationen berechnet man die Gewichtsprocente aus der Spalte a, indem man deren Zahlen mit $10 \times$ dem specifischen Gewicht der Säure multiplicirt.)

Bei Gegenwart von anderen oxydirbaren Körpern, wie schweflige Säure, Eisenoxydsalzen, organischen Substanzen u. a. m., sind alle Oxydationsmethoden, sei es die mit Chlorcalc oder mit chromsaurem Kali oder mit Chamäleon, natürlich ungenau. Für gewöhnlich schaden diese Verunreinigungen jedoch sehr wenig, weil sie in zu geringer Menge vorhanden sind; namentlich da, wo größere Mengen von salpetriger Säure zu bestimmen sind, wie in der Gay-Lussac-Thurmfäure, ist für die Zwecke der Fabrikationscontrole die Chamäleonzulösung vollkommen hinreichend. Nur arsenige Säure kommt unter den oxydablen Körpern in solchen Mengen vor, daß sie quantitativ ins Gewicht fällt, aber auch diese nur sehr wenig in der „Nitrose“, wo sie zum großen Theile in Arsensäure übergegangen ist.

Die Bestimmung von salpetriger Säure kann auch durch Anilin oder Sulfanilsäure geschehen, welches dadurch in ein Diazobenzolsalz verwandelt wird, wobei der Endpunkt der Reaction durch Jodkaliumstärke angezeigt wird. Diese schon lange vorher in Farbenfabriken angewendete Methode ist von Green und

Verbrauchte Säure γ ccm	N ₂ O ₃		NO ₃ H		NO ₃ Na		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
	g im l	Gew.-% Proc.	g im l	Gew.-% Proc.	g im l	Gew.-% Proc.	g im l	Gew.-% Proc.	g im l	Gew.-% Proc.
10	47,5	2,80	78,8	4,62	106,2	6,22	148,9	8,91	127,7	7,48
11	43,2	2,54	71,6	4,20	96,5	5,65	135,3	7,92	116,0	6,80
12	39,6	2,33	65,7	3,85	88,5	5,18	124,2	7,27	106,4	6,23
13	36,5	2,15	60,6	3,55	81,7	4,78	114,5	6,70	98,2	5,75
14	34,0	2,00	56,2	3,28	75,9	4,44	106,0	6,20	90,9	5,31
15	31,7	1,86	52,5	3,07	70,8	4,14	97,3	5,80	85,0	4,97
16	29,5	1,74	49,3	2,89	66,4	3,91	93,2	5,45	79,9	4,68
17	27,9	1,64	46,3	2,71	62,5	3,65	87,5	5,12	75,0	4,39
18	26,4	1,55	43,7	2,56	59,0	3,45	82,6	4,84	70,8	4,15
19	25,0	1,47	41,5	2,43	55,9	3,27	78,4	4,58	67,2	3,95
20	23,7	1,38	39,3	2,30	53,1	3,11	74,3	4,34	63,7	3,73
21	22,6	1,33	37,5	2,19	50,6	2,96	70,9	4,14	60,7	3,55
22	21,6	1,27	35,7	2,09	48,3	2,82	67,5	3,95	57,8	3,39
23	20,6	1,21	34,2	2,00	46,3	2,71	64,6	3,77	55,3	3,24
24	19,8	1,17	32,8	1,92	44,4	2,60	62,0	3,62	53,0	3,11
25	19,0	1,12	31,5	1,84	42,5	2,49	59,4	3,47	51,0	2,98
26	18,3	1,08	30,3	1,77	40,8	2,39	57,1	3,33	49,0	2,87
27	17,6	1,03	29,1	1,71	39,4	2,30	55,0	3,23	47,3	2,76
28	17,0	1,00	28,1	1,64	38,0	2,22	53,0	3,10	45,5	2,66
29	16,4	0,96	27,1	1,58	36,7	2,15	51,1	2,98	44,0	2,57
30	15,8	0,93	28,3	1,54	35,5	2,08	49,6	2,91	42,5	2,49
31	15,3	0,90	25,5	1,49	34,3	2,01	48,2	2,82	41,3	2,42
32	14,8	0,87	24,6	1,44	33,3	1,95	46,5	2,72	40,0	2,34
33	14,4	0,85	23,9	1,40	32,3	1,89	45,0	2,64	38,6	2,27
34	13,9	0,82	23,2	1,36	31,3	1,84	43,7	2,56	37,5	2,20
35	13,6	0,80	22,5	1,32	30,4	1,78	42,5	2,49	36,5	2,13
36	13,2	0,78	21,9	1,28	29,5	1,73	41,3	2,42	35,5	2,07
37	12,8	0,75	21,3	1,25	28,7	1,68	40,3	2,36	34,5	2,02
38	12,5	0,73	20,7	1,21	28,0	1,64	39,3	2,28	33,5	1,96
39	12,2	0,72	20,2	1,18	27,3	1,60	38,2	2,23	32,7	1,91
40	11,9	0,70	19,7	1,15	26,6	1,56	37,2	2,17	31,8	1,86
41	11,6	0,68	19,2	1,12	25,9	1,52	36,3	2,12	31,1	1,81
42	11,3	0,66	18,8	1,10	25,3	1,48	35,5	2,08	30,4	1,78
43	11,0	0,65	18,3	1,07	24,7	1,45	34,5	2,02	29,7	1,74
44	10,8	0,63	17,9	1,05	24,2	1,42	33,8	1,98	29,0	1,70
45	10,6	0,62	17,5	1,02	23,6	1,38	33,1	1,93	28,3	1,66

Verbrauchte Säure y ccm	N ₂ O ₃		NO ₃ H		NO ₃ Na		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	a. g im l	b. Gew.-% Proc.	a. g im l	b. Gew.-% Proc.	a. g im l	b. Gew.-% Proc.	a. g im l	b. Gew.-% Proc.	a. g im l	b. Gew.-% Proc.
46	10,4	0,61	17,1	1,00	23,1	1,35	32,3	1,89	27,6	1,62
47	10,1	0,59	16,8	0,98	22,6	1,32	31,7	1,85	27,1	1,59
48	9,9	0,58	16,4	0,96	22,2	1,30	31,0	1,81	26,6	1,56
49	9,7	0,57	16,1	0,94	21,7	1,27	30,3	1,78	26,0	1,53
50	9,5	0,56	15,8	0,925	21,3	1,25	29,8	1,74	25,6	1,50
55	8,6	0,50	14,4	0,835	19,3	1,13	27,2	1,58	23,3	1,35
60	7,9	0,46	13,1	0,765	17,7	1,04	24,6	1,44	21,2	1,24
65	7,3	0,43	12,1	0,705	16,4	0,96	22,8	1,33	19,6	1,14
70	6,8	0,40	11,2	0,655	15,2	0,89	21,0	1,23	18,0	1,06
75	6,3	0,37	10,5	0,615	14,15	0,827	19,8	1,16	17,05	1,00
80	5,9	0,35	9,85	0,575	13,3	0,778	18,6	1,09	15,9	0,93
85	5,6	0,33	9,2	0,538	12,5	0,730	17,4	1,02	15,1	0,87
90	5,3	0,31	8,7	0,510	11,8	0,692	16,4	0,965	14,1	0,825
95	5,0	0,29	8,3	0,485	11,2	0,655	15,6	0,915	13,5	0,785
100	4,7	0,28	7,9	0,462	10,6	0,620	14,9	0,875	12,8	0,75

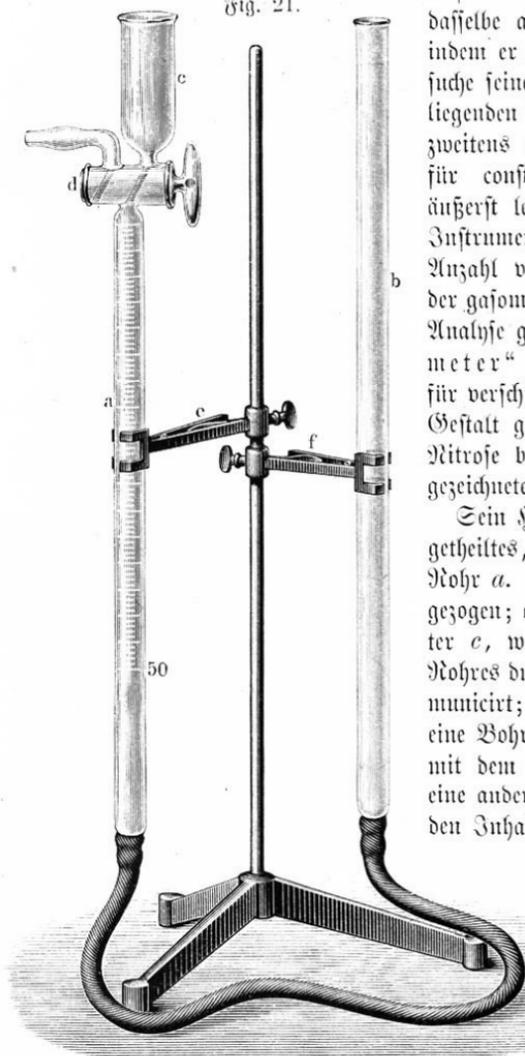
Rideal (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 633) als neu publicirt worden. Nach zahlreichen, in des Verfassers Laboratorium angestellten Versuchen ist diese Methode, welche übrigens viel unständlicher als die Chamäleonmethode ist, durchaus zu verwerfen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 629).

Die zuletzt beschriebenen Methoden können ihrer Natur als Drydationsproceß nach nur die als Salpetersäure vorhandenen Stickstoffsäuren bestimmen. Salpetersäure kommt zwar weit weniger häufig in der Schwefelsäure vor, aber dies tritt natürlich doch auch ein. Man kann sie qualitativ erkennen, wenn man die Salpetersäure durch Harnstoff zerstört, den man so lange zusetzt, bis die Reaction mit Jodzinkstärke aufhört; dann kann man auf Salpetersäure mit Diphenylamin, Brucin oder Ferrosulfat reagieren (S. 156).

Zur Bestimmung der gesammten Stickstoffsäuren in der Schwefelsäure (wie auch zur Analyse des Natronsalpeters, S. 65, des Nitroglycerins und für viele andere Zwecke) wird jetzt am meisten das von Walter Crum (Phil. Mag. 30, 426) entdeckte Verfahren gebraucht. Es besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz in Gegenwart einer größeren Menge von starker Schwefelsäure mit Quecksilber schüttelt, wodurch alle Stickstoffsäure in Stickoxyd, NO, übergeht, dessen Volumen man nach gasometrischen Methoden mißt. Crum's Verfahren war schon hier und da zur Bestimmung von Nitraten angewendet worden, z. B. von Frankland und Armstrong, und war für Nitrose speciell von G. E. Davis empfohlen worden (Chem. News 37, 45). Es war aber namentlich von den technischen Chemikern sehr wenig beachtet

worden, da es in der damaligen Gestalt, wo immer mit einer Quecksilberwanne gearbeitet wurde, schwerfällig und kostspielig und dabei in Folge der schwierigen Handhabung keineswegs zuverlässig war. Der Verfasser hat (Verl. Ber. II, 436)

Fig. 21.



dieses Verfahren aufgenommen und dasselbe allgemeiner brauchbar gemacht, indem er einmal durch Fundamentalversuche seine Genauigkeit für die hier vorliegenden Fälle nachwies, und indem er zweitens einen besonderen Apparat dafür construirte, dessen Handhabung äußerst leicht und einfach ist. Dieses Instrument, welches seitdem eine große Anzahl verschiedener Anwendungen in der gasometrischen und gasvolumetrischen Analyse gefunden hat, ist das „Nitrometer“ genannt worden. Es wird für verschiedene Zwecke von verschiedener Gestalt gemacht; das für Analyse von Nitrose bestimmte hat die in Fig. 21 gezeichnete Gestalt¹⁾.

Sein Haupttheil ist ein in $\frac{1}{10}$ cem getheiltes, etwas über 50 cem fassendes Rohr *a*. Unten ist dasselbe spitz ausgezogen; oben endigt es in einen Trichter *c*, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Dreiweghahn *d* communicirt; sein Schlüssel hat nämlich eine Bohrung, durch welche der Trichter mit dem Meßrohre communicirt, und eine andere Bohrung, durch welche man den Inhalt des Nitrometers nach außen

austrreten lassen kann. Die Theilung des Meßrohres beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Meßrohr *a* sitzt in einer Klammer *e*, welche man durch eine Feder

augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stativ gleitende Klammer *f* trägt ein einfaches cylindrisches, unten ver-

¹⁾ Seit der Veröffentlichung meines oben erwähnten Aufsatzes haben Campbell, Davis u. A. dem meinigen sehr ähnliche Apparate beschrieben, wofür sie meinen Namen „Nitrometer“ angenommen haben, von denen aber keiner die sämtlichen Vorzüge meines Instrumentes vereinigt.

jüngstes Glasrohr *b* von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Meßrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben. Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man das Niveaurohr *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn *d* steht und gießt bei offenem Hahn Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter *c* eindringen will; da es nun von unten in *a* einfließt, so wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schließt dann den Hahn *d*, wobei kein Quecksilber in dem Trichter zurückbleiben darf, stellt *b* tiefer und läßt nun die zu prüfende Säure in den Trichter *c* laufen, wobei man eine genaue Pipette anwenden muß; natürlich muß man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, daß das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure danach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *d* kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne Luft mitzureißen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht rätlich, mehr als 8 bis 10 cem Säure in dem Apparate zu haben; es ist viel besser, wenn man weniger, z. B. 4 bis 5 cem im Ganzen, anwendet; jedenfalls aber muß ein Ueberschuß von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwicklung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem Schütteln. Nach ein bis zwei Minuten langem Schütteln (fünf Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es einige Zeit, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich, wenn nur nicht zu verdünnte Säure in den Apparat kommt, was durchaus zu vermeiden ist; ohnehin muß man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, daß es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe, oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säurehöhe entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande. Im ersteren Falle kann man sich nach erfolgter Ableseung leicht überzeugen, ob die richtige Compensation für die Höhe der Säurehöhe gemacht worden ist oder nicht. Man bringt einen Tropfen Säure in den Trichter *c* und öffnet den Hahn *d* sehr vorsichtig ein wenig. Wird die Säure eingesaugt, so ist zu wenig Druck gegeben worden, und umgekehrt. Das Volum des Stickoxyds läßt sich leicht bis auf $\frac{1}{20}$ cem ablesen; es wird auf 0° und 760 mm Druck reducirt und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jedes Cubikcentimeter bei 0° und 760 mm gemessenen Stickoxyds entspricht 1,343 mg NO, oder 1,701 mg N₂O₃, oder 2,417 mg N₂O₅, oder 4,521 mg NO₃K, oder 3,805 mg NO₃Na. Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen erhalten.

Nach Beendigung der Ablefung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn *d* so, daß das Innere des Meßrohrs *a* mit dem seitlichen Röhrchen communicirt und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilber-sulfat getrübt ist, heraus. Wenn das Quecksilber ebenfalls auszutreten anfängt, schließt man den Hahn, und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet.

Bei Gegenwart von irgend erheblicheren (durch Geruch wahrnehmbaren) Mengen von schwefliger Säure ist es besser, der Säure etwas gepulvertes Kaliumpermanganat zuzusetzen, von dem jedoch irgend größerer Ueberschuß vermieden werden muß.

Die zuerst construirten Nitrometer waren mit einem Dreiveghahn nach der Construction von Cl. Winkler versehen, welcher eine Quer- und eine Längsbohrung besitzt; neuerdings werden jedoch andere Hähne, die Greiner-Friedrich'schen oder die Geißler-Miescher'schen vorgezogen, welche viel leichter zu handhaben und dem Lecken weniger ausgesetzt sind; die Zeichnung Fig. 21 zeigt einen Greiner-Friedrich'schen „Patenthahn“.

Bayley hat behauptet, man müsse die Säure im Nitrometer bei Beendigung des Versuches verdünnen, um das von der Schwefelsäure absorbirte Stickoxyd auszutreiben, sonst begehe man einen Irrthum im Betrage von etwa 0,5 ccm. Der Verfasser hat gezeigt, daß dies unrichtig ist, insofern als in der im Nitrometer enthaltenen Säure keine meßbare Menge Stickoxyd aufgelöst ist (Berl. Ber. 1885, S. 1391 u. 1886, S. 111). Bayley konnte dies nicht in Abrede stellen, behauptete aber nun, daß das in der Säure aufgelöste Ferrosulfat als Lösungsmittel für NO dienen könne. Hierauf erwiderte der Verfasser (Chem. News 1886, 53, 289), daß die in käuflicher Säure enthaltene Eisenmenge nie zu einem meßbaren Irrthum der Art führen könne, um so mehr, als das Eisen in Form von Ferrisulfat zugegen sein muß.

Das abgelesene Volum des Stickoxyds wird nach Reduction auf 0° und 760 mm Druck, durch nebenstehende Tabelle auf Gewichtsmengen von Stickstoff oder dessen Verbindungen reducirt, wobei die Spalten a. immer Milligramme, die Spalten b. Gewichtsprocente bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° B. zur Prüfung bedenten.

Trotz der großen Bequemlichkeit, Schnelligkeit und Genauigkeit der nitrometrischen Bestimmung der Stickstoffsäuren haben doch viele Chemiker es unterlassen, dieselben anzuwenden, weil ihnen die unvermeidliche Umrechnung des abgelesenen Gasvolums auf 0° und 760 mm Druck zu langwierig war. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes hatte der Verfasser Tabellen berechnet, welche durch je eine einzige Ablefung die Reduction jedes Volums von 0 bis 100 für beliebige Temperaturen auf 0°, und für beliebige Drucke auf 760 mm gestatten. Diese Tabellen sind im Anhange zu der 1. Aufl. d. W., in meinem „Taschenbuch für die Sodafabrikation zc.“, im Chemikerkalender zc. abgedruckt. Andere, wenig mehr Zeit erfordernde Tabellen finden sich an vielen anderen Orten. Wir sehen hier davon ab, diese Tabellen wiederzugeben, da ein von dem Verfasser erfundener Apparat, das „Gasvolumeter“ (Berl. Ber. 1890, S. 440; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 139) alle und jede Berechnungen und Tabellen zur Reduction von Gasvolumen auf 0° und 760 mm Druck unnöthig gemacht hat.

Cubit- centimeter NO	N		NO		N ₂ O ₃	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
1	0,627	0,0366	1,343	0,0785	1,701	0,0995
2	1,254	0,0732	2,686	0,1570	3,402	0,1990
3	1,881	0,1098	4,029	0,2355	5,103	0,2985
4	2,508	0,1464	5,372	0,3140	6,804	0,3980
5	3,135	0,1830	6,715	0,3925	8,506	0,4975
6	3,762	0,2196	8,058	0,4710	10,206	0,5970
7	4,389	0,2562	9,401	0,5495	11,907	0,6965
8	5,016	0,2928	10,744	0,6280	13,608	0,7960
9	5,643	0,3294	12,087	0,7065	15,309	0,8955

Cubit- centimeter NO	NO ₃ H		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.		NaNO ₃	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
1	2,820	0,1648	5,331	0,3116	4,570	0,2671	3,805	0,2225
2	5,640	0,3296	10,662	0,6232	9,140	0,5342	7,610	0,4450
3	8,460	0,4944	15,993	0,9348	13,711	0,8013	11,415	0,6675
4	11,280	0,6592	21,324	1,2464	18,282	1,0684	15,220	0,8900
5	14,100	0,8240	26,655	1,5580	22,852	1,3355	19,025	1,1125
6	16,920	0,9888	31,986	1,8696	27,423	1,6026	22,830	1,3350
7	19,740	1,1536	37,317	2,1812	31,993	1,8697	26,635	1,5575
8	22,560	1,3184	42,648	2,4928	36,564	2,1368	30,440	1,7800
9	25,380	1,4832	47,979	2,8044	41,134	2,4039	34,245	2,0025

Dieses Instrument besteht, wie es Fig. 22 (a. f. S.) zeigt, aus drei Glasröhren, alle durch starke Kautschukröhren mit einem Dreischenkelfrohr *D* verbunden, und in starken Federklammern auf- und abschiebbar. Das Rohr *A* ist das Meßrohr, *B* das Reductionsrohr, *C* das Niveaurohr. *A* ist in $\frac{1}{10}$ ccm eingetheilt und enthält gewöhnlich 50 ccm; wenn größere Gasvolumen zu messen sind, giebt man ihm dieselbe Gestalt wie *B*, wo es dann 60 oder 100 ccm in dem oberen, weiteren Theile und noch 40 ccm, getheilt in $\frac{1}{10}$, in dem unteren, engeren Theile enthält. Man kann auch Instrumente verwenden, die unter dem Hahne eine enge Röhre mit Theilung von 1 bis 30 oder 1 bis 40 ccm, dann eine Erweiterung und darunter wieder eine Verengung haben, welche letztere die Theilung von 100 bis 140 ccm trägt; solche Instrumente lassen sich gleich gut für Messung von kleinen und großen Gasvolumen (also für Nitrose ebenjogut wie für Salpeter) verwenden. Das Reductionsrohr *B* enthält 100 ccm in dem oberen und weitere 30 ccm, getheilt in $\frac{1}{10}$, in dem unteren Theile. Dieses Rohr wird in folgender Weise einz für allemal eingestellt. Nachdem man den Apparat zusammengestellt und theilweise mit Quecksilber gefüllt hat, beobachtet man die Temperatur dicht bei *B* und das Barometer¹⁾ und berechnet nach der bekannten Formel:
$$\frac{(273 + t) 760}{273 \times b}$$
 (wo *t* die Temperatur in °C., *b* den Barometerstand in Millimetern

¹⁾ Der Apparat kann selbst als Barometer dienen, indem man das Rohr *C* so weit senkt, bis das Quecksilber in *A* unterhalb des Hahnes tritt, und dann den Verticalabstand des Quecksilberniveaus in *A* und *C* mißt. Natürlich darf in *A* keine Spur Luft enthalten sein.

bedeutet), welches das Volum von 100 cem trockener Luft unter den bestehenden atmosphärischen Bedingungen sein würde. (Natürlich kann man statt obiger Formel irgend eine der bekannten Tabellen für diesen Zweck benutzen.) Es sei z. B. $t = 20^{\circ}$, $b = 750$ mm. In diesem Falle würden 100 cem trockene Luft das Volum 108,8 einnehmen. Wir stellen jetzt die Röhren *B* und *C* so, während der Hahn *f* offen steht, daß das Quecksilberniveau in *B* auf 108,8 steht, während es natürlich in *C* auf gleicher Höhe steht.

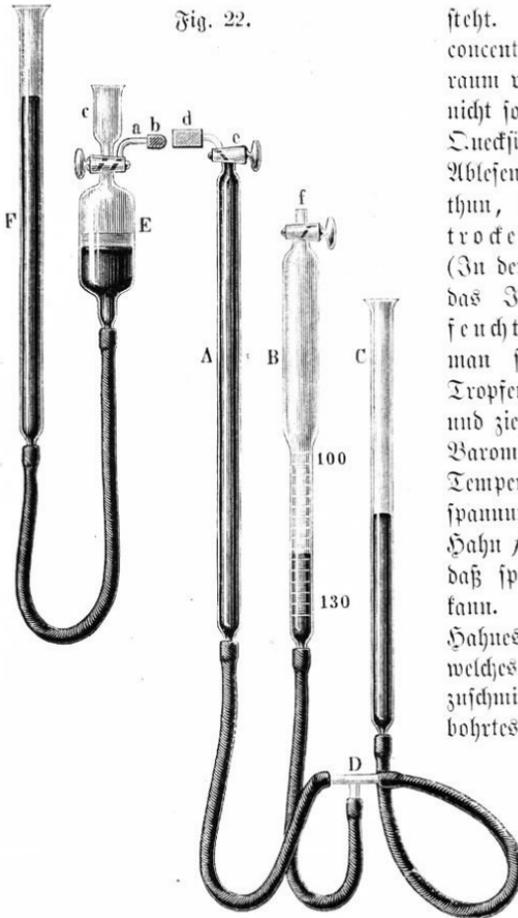


Fig. 22.

Schon vorher ist ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure in den Luft-raum von *B* eingeführt worden, jedoch nicht so viel, daß die Säure über den Quecksilbermenschus reicht, was beim Ablefen stören würde. Wir müssen dies thun, weil wir später die Gase im trockenen Zustande messen wollen. (In dem sonst häufigeren Falle, daß das Instrument zur Messung von feuchten Gasen bestimmt ist, führt man statt der Schwefelsäure einen Tropfen Wasser in das Rohr *B* ein, und zieht bei der Berechnung von dem Barometerdruck die der herrschenden Temperatur entsprechende Wasserdampfspannung ab.) Jetzt schließt man den Hahn *f* und macht ihn sicher dagegen, daß später Luft ein- oder austreten kann. Noch sicherer ist es, statt eines Hahnes ein Capillarrohr anzuwenden, welches man mit einer kleinen Flamme zuschmilzt, nachdem man ein durchbohrtes Stück Asbestpappe über die Spitze von *B* geschoben hat, um eine Ausdehnung der Luft darin während des Zuschmelzens zu verhüten.

Es ist nun klar, daß jedesmal, wenn man das Niveau-rohr *C* so weit hebt, daß das Quecksilber in *B* auf den Punkt 100 steigt, die Luft in *B* auf das Volum comprimirt ist, welches sie bei 0° und 760 mm einnimmt, unabhängig von den zufällig existirenden Temperatur- und Luftdruckverhältnissen. Wenn wir nun in dem Rohre *A* ein gewisses Gasvolum entwickelt oder dasselbe dahin übergeführt haben, und die Stellung der drei Röhren so anordnen, daß das Quecksilber in *B* auf 100 und dasjenige in *A* genau auf demselben Niveau wie in *B* steht, so steht augenscheinlich das Gas in *A* unter demselben Drucke wie

in *B*, und wenn die Temperaturen von *A* und *B* gleich sind (was bei Nahestellung der Röhren angenommen werden kann), so wird das Gas in *A* ganz ebenso wie das in *B* auf das Volum comprimirt sein, welches es bei 0° und 760 mm Druck einnehmen würde. Somit giebt die Ableitung in *A* sofort das corrigirte Volum, ohne daß man Thermometer und Barometer zu beobachten, oder irgend welche Berechnungen oder Tabellen zu benutzen hätte.

Das Rohr *A* könnte ein gewöhnliches Nitrometer sein; aber es ist weitaus vorzuziehen, dieses Rohr nur als Meßrohr zu benutzen und es somit immer rein und trocken zu halten, während man die eigentliche nitrometrische Operation in dem Hülf'apparat *EF* vornimmt. *E* ist ein nicht eingetheiltes Gefäß von 100 bis 150 ccm Inhalt, durch ein starkes Kautschukrohr mit dem Niveaurohr *F* verbunden. Das Gefäß *E* besitzt oben den gewöhnlichen Dreiveghahn und Becher *c*. Das Seitenröhrchen *a* kann man durch eine kleine aufgeschliffene Kappe *b* oder eine Kautschukkappe schließen. Ehe man die Operation beginnt, hebt man das Rohr *F* so weit, daß das Quecksilber eben aus *a* anstritt; man setzt dann die Kappe *b* an und schließt den Hahn *c*. Nun führt man die Nitrose (oder Lösung von Natriumnitrat, vergl. S. 65) durch *e* ein, indem man *F* vorsichtig herunterzieht, so daß nur die Flüssigkeit, aber keine Luft in das Innere von *E* gelangt; hierauf wäscht man den Becher *c* mit starker Schwefelsäure nach, schließt den Hahn und schüttelt *E* heftig, bis die Zersetzung zu Ende ist und kein NO mehr abgegeben wird. Die Kappe *b* verhindert dabei, daß das Quecksilber im Röhrchen *a* während des Schüttelns herausgeschleudert wird. Nun läßt man abkühlen und bringt die Röhren dann in die in der Figur gezeigte Stellung, so daß die Röhren *a* und *d* fast zusammenstoßen. Schon vorher hatte man ein kurzes Stückchen Kautschukrohr über *d* gestreift und durch Heben von *C* das Quecksilber an das Ende von *d* gedrängt. Nun nimmt man die Kappe *b* ab und steckt *a* in das kurze Kautschukrohr, bis die Enden der Glasröhren *a* und *d* auf einander stoßen. Jetzt senkt man *C* und hebt *F* (wie in der Zeichnung), und öffnet den Hahn *c* vorsichtig, wie auch *e*. Das Gas wird dann von *E* nach *A* hinübertreten; in dem Augenblicke, wo die Schwefelsäure in die Bohrung von *e* eintritt, aber ehe sie in das Innere von *A* gelangt, schließt man *e* ab. Jetzt liest man wie oben beschrieben ab; den Apparat *EF* kann man jederzeit abnehmen und nach Bedarf reinigen.

Die abgelesenen Stickoxydvolumne in *A* kann man nach den S. 170 gegebenen Tabellen in Gramm N_2O_3 oder $NaNO_3$ zc. umrechnen. Wenn man Salpeter zu analysiren hat, so zeigt jedes Cubiccentimeter 3,805 mg $NaNO_3$ an; wenn man daher für den Versuch 0,3805 g $NaNO_3$ anwendet, so zeigt die Zahl der Cubiccentimeter NO sofort den Procentgehalt an $NaNO_3$. Im Falle von Nitrose wird meist die angewendete Menge nicht gewogen, sondern mit einer Pipette abgemessen, und man muß dann zur Reduction auf Gewichtsprocente die Resultate mit dem specifischen Gewicht der Säure dividiren. Wenn das specif. Gew. 60° B., d. h. sehr nahe an 1,7 ist, so ist dies unnöthig; denn in diesem Falle liefert eine 1 ccm-Pipette 1,70 g Säure ab, und da jedes Cubiccentimeter NO 0,0017 N_2O_3 anzeigt, so bedeutet die Zahl der entwickelten Cubiccentimeter NO unmittelbar Zehntelprocente N_2O_3 in der Nitrose.