

XLIII.

*Wirkung der schwefligen Säure auf die Untersalpetersäure *); Krystalle der Bleikammern; Theorie der Fabrication der Schwefelsäure.*

Von

F. DE LA PROVOSTAYE.

(*Ann. de chim. et de phys. Avril 1840. p. 362.*)

Es sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, um die Theorie der Fabrication der Schwefelsäure aufzuklären. Selbst jetzt sind die Chemiker durchaus noch nicht einig darüber. Da die Hauptschwierigkeit in dem Studium der intermediären Producte zu liegen scheint, so sind sie der Gegenstand einer besondern Untersuchung von Seiten der Herren Clément und Désormes, Gay-Lussac, Henri, Berzelius, Bussy und Gaultier de Claubry geworden. Diese Producte sind auch der Gegenstand vorliegender Arbeit. Es ist daher angemessen, hier mit wenigen Worten die Resultate der früheren Untersuchungen in's Gedächtniss zurückzurufen und anzuführen, was durch dieselben zur Gewissheit gebracht worden ist und was sie noch zu wünschen übrig lassen.

Zur Zeit, als die Abhandlung von Clément und Désormes erschien **), waren die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes noch wenig bekannt. Sie zeigten ganz gut, dass diese Verbindungen eine wichtige Rolle bei der Fabrication der Schwefelsäure spielen, sie irrten sich aber hinsichtlich der Natur der krystallinischen Verbindung, welche sich dabei erzeugt, indem sie dieselbe als aus Schwefelsäure und Stickstoffoxyd bestehend betrachteten. Wird sie durch eine geringe Menge Wasser in einer Atmosphäre von Kohlensäure zersetzt, so giebt sie rothe

*) Untersalpetersäure = salpétrige Salpetersäure N_2O_4 .

**) *Ann. de chim. T. LIX. 1805.*

D. Red.

Journ. f. prakt. Chemie. XXI. 7.

Dämpfe, was sich mit der angenommenen Hypothese nicht vereinigen lässt. Dieser wichtige Versuch rührt von Gay-Lussac her (1816). Dieser Chemiker schloss daraus, dass die Krystalle Schwefelsäure in Verbindung mit salpetriger Säure enthielten. Die Folgerung war nothwendig, weil man damals nur diese Säure zwischen dem Stickstoffoxyd und der Salpetersäure kannte. Uebrigens hielt man sie für einerlei mit den rothen Dämpfen, welche bei der Destillation des trocknen salpetersauren Bleioxyds entstehen, und diese Dämpfe gaben beim Zusammentreffen mit Schwefelsäure bald Krystalle, was dem Anscheine nach die Richtigkeit der aufgestellten Ansichten beweist. Aber kurze Zeit nachher unterschied Dulong die salpetrige Säure von der salpetrigen Salpetersäure, und von da an wurde es zweifelhaft, ob die Krystalle die eine oder die andere enthielten. Der letztere Versuch leitete allgemein auf die Annahme, dass sie Untersalpetersäure enthielten. Später analysirte William Henri *) Krystalle, welche in einer zur Erneuerung der Luft in den Bleikammern dienenden Röhre gefunden wurden. Er fand darin:

wasserfreie Schwefelsäure	68,800
salpetrige Säure	13,073
Wasser	18,927.

Indem er annahm, dass diese Krystalle und die der Bleikammern identisch sind, wurde er hinsichtlich dieser letzteren auf die Formel $N_2O_3, 5SO_3 + 5H_2O$ geleitet. Die angeführten Zahlen stimmen besser mit 6 At. Wasser überein; vielleicht aber glaubte der Verf., dass man bei der Analyse einer Substanz, welche das Wasser so begierig an sich zieht, leicht zu viel erhielte. Etwas später bestätigten Berzelius in seinem *Lehrbuche der Chemie* und Bussy in einer Abhandlung, welche sich im 16. Bande des *Journ. de pharm.* (1830) befindet, die Resultate dieser Analyse hinsichtlich der Natur der Bestandtheile, indem sie einerseits zeigten, dass die Schwefelsäure ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Sauerstoff ohne Rückstand absorbire, wenn dasselbe in den Verhältnissen gemacht worden sei, welche angemessen sind, um die salpetrige Säure zu con-

*) *Ann. of Philos.* Mai 1826.

stituiren, und einen Rückstand lasse, wenn die Körper nicht in den gehörigen Verhältnissen zusammengebracht würden, und indem sie andererseits darthaten, dass die flüssige Untersalpetersäure, wenn sie in eine mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Eprouvette gebracht wird, eine Zersetzung in salpetrige Säure, welche absorbirt wird, und in Salpetersäure erleide, welche weisse und stechende Dämpfe ausstösst.

In demselben Jahre analysirte Gaultier de Claubry von Neuem die Krystalle, welche bei der Verbindung der Schwefelsäure und Untersalpetersäure unter dem Einflusse des Wassers entstehen. Er fand darin:

wasserfreie Schwefelsäure	5 At.
salpetrige Säure	2 —
Wasser	4 —

Jedoch gaben seine Zahlen $3\frac{1}{2}$ At. Wasser.

Diess sind, so viel ich weiss, die einzigen Arbeiten, welche über diesen Gegenstand unternommen worden sind. Sie scheinen alle festzustellen, dass die weissen Krystalle Schwefelsäure, salpetrige Säure und Wasser enthalten. Die Mengen bleiben jedoch noch sehr ungewiss, und darüber darf man sich nicht wundern, wie wir in der Folge sehen werden.

Die Ungewissheit hat selbst in Folge der neueren Fortschritte der Wissenschaft noch zugenommen. Bis jetzt konnte man die Verbindung der trocknen schwefligen Säure und der trocknen Untersalpetersäure nicht erzeugen. Es fragt sich, ob diese Verbindung möglich ist. Ich bin geneigt, es zu glauben, wenn man zusammenstellt:

Schwefelsäure	$\text{SO}_2 + \text{O}$
chlorhaltige Verbindung von Regnault	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$
jodhaltige Verbindung	$\text{SO}_2 + \text{J}_2$
und endlich Stickstoffschwefelsäure von Pelouze	$\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_2$.

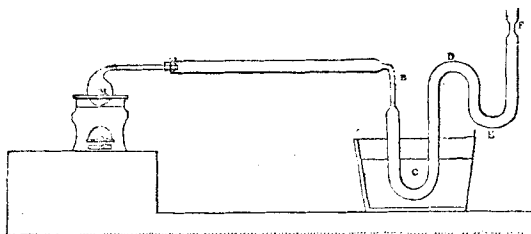
Dieser Hypothese ist selbst Dumas zugethan.

Ich will hier diese verschiedenen Meinungen erörtern, indem ich mich auf neue Versuche stütze.

Die trockne schweflige Säure reagirt nicht auf die trocknen rothen Dämpfe. Diess ist schon seit langer Zeit bekannt. Aber die Elasticität der Gase ist ein Hinderniss ihrer Vereinigung. Es ist daher sehr nöthig, diese Körper in flüssigem Zustande zusammenzubringen. Folgende Einrichtungen wurden

404 De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

dabei getroffen. Quecksilber und Schwefelsäure wurden in eine kleine Retorte gebracht, deren Hals in eine Röhre hineinging, welche eine mehr als 1 Meter lange Säule von frisch geglühtem Chlорcalcium enthielt. Das andere Ende dieser Röhre war zwei Mal gekrümmt. Die erste Krümmung C tauchte in ein Frostgemenge, schweflige Säure sollte sich darin verdichten.



Die zweite Krümmung E war bestimmt, flüssige Untersalpetersäure aufzunehmen. Sie war an ihrem Ende ausgezogen und endigte sich in einen kleinen Trichter. Die Untersalpetersäure rührte von der Destillation ganz trocknen salpetersauren Bleioxyds her. Sie wurde ebenfalls in einer wie ein U gekrümmten und in ein Frostgemenge tauchenden Röhre aufgefangen. Nachdem Alles auf diese Weise eingerichtet worden war, wurde die Retorte M entfernt und die Untersalpetersäure in den Trichter F gegossen, bis das Volumen der Flüssigkeit bei E fast dasselbe war, wie das der condensirten schwefligen Säure bei C. Hierauf wurde das Ende B mit dem Löthrohre verschlossen und F ausgezogen. Nachher wurden die beiden Flüssigkeiten gemengt. Die ausgezogene und offene Spitze wurde sogleich in eine mit Quecksilber angefüllte Eprouvette gebracht.

Die beiden Flüssigkeiten reagirten nicht merklich auf einander. Sie wurden wieder gasförmig und begaben sich unter die Glasglocke. Kaum sah man Spuren einer weißlichen festen Substanz, welche an den Wänden der Röhre hing. Daher verbinden sich die beiden völlig trocknen Körper nicht einmal im flüssigen Zustande, wenigstens unter den gewöhnlichen Umständen, mit einander. Wenn man aber die Röhre anfangs bei B und F an der Lampe verschliesst und nachher die beiden Flüssigkeiten mit einander mengt, so werden sie fast auf der Stelle grün und trüben sich. Allmählig beginnt ein geringer

gelblich-weisser Absatz zu erscheinen, welcher 25—26 Stunden immer mehr zunimmt, und während dieser ganzen Zeit ist die Temperatur der Röhre beständig höher als die der umgebenden Körper. Man kann sich durch blosses Berühren davon überzeugen. Ein kleines Thermometer, welches die Röhre nur an einigen Puncten berührt, zeigt einen Unterschied von mehreren Graden an. Ungefähr $\frac{2}{10}$ der Masse gehen in den festen Zustand über. Ueber dem weisslichen Absatze bleibt eine grünliche Flüssigkeit zurück, deren Menge gering ist, wenn die Untersalpetersäure nicht im Ueberschusse vorhanden ist. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man eine zuweilen sehr heftige Erschütterung. Die grüne Flüssigkeit verschwindet unter Verbreitung rother Dämpfe. Aus Vorsicht darf man die Röhre erst nach Verlauf von 3 Tagen öffnen und nachdem man die Krümmung einige Zeit in ein Frostgemenge getaucht hatte. Bei einer der ersten Bereitungen dieser Substanz zersprang die Röhre im Augenblicke, wo sie geöffnet wurde, mit grosser Heftigkeit. Bei zwei anderen Bereitungen zersprang der Apparat von selbst an dem Orte, wohin er gebracht worden war. Ich habe aber Ursache zu glauben, dass in diesen beiden Fällen die Röhre einen Fehler hatte oder nicht hermetisch verschlossen war.

Wir sehen daher, dass die beiden Körper unter dem Einflusse eines starken Druckes, welcher dieselben flüssig erhält, und nach Verlauf einiger Zeit auf einander reagiren können, selbst wenn sie völlig trocken sind. Es entsteht die Frage, was sich bei dieser Reaction bilde. Die Verbindung wird nicht ohne eine vorherige Zersetzung des einen der reagirenden Körper bewirkt. Diess scheint, die Bildung der grünlichen Flüssigkeit anzuzeigen, wovon so eben die Rede war. Da es sehr schwierig sein würde, sie zu sammeln, so muss das feste Product untersucht werden. Diese Untersuchung bietet grosse Schwierigkeiten dar, welche alle aus seinem ausserordentlichen Bestreben, Wasser anzuziehen, entstehen. Es ist daher nöthig, die sorgfältigen Vorsichtsmaassregeln umständlich anzugeben, welche angewandt wurden und auch völlig wirksam waren.

Um eine reine, immer gleiche Substanz zu erhalten, muss man dieselbe zuerst schmelzen. Man öffnet die Röhre durch Abbrechen der Spitze. Es erfolgt sogleich eine Explosion, die aber sehr schwach ist, wenn man die angegebenen Vorsichts-

406 Da la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

maassregeln beobachtet. Man verschliesst das Ende F mit dem Löthrohre und bringt nachher den Apparat in ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein oder zwei Thermometer angezeigt wird. Bei ungefähr 120° öffnet man die Röhre von Neuem. Rothe Dämpfe entweichen einige Augenblicke. Sie waren nur eingemengt, denn die Substanz erleidet nicht die geringste Veränderung. Man fährt fort, langsam zu erhitzen, bis die Substanz schmilzt, was bei 217° beginnt. Da der obere Theil des Oelbades eine nicht so hohe Temperatur hat, so schmolz das Ganze erst, als das Thermometer auf dem Boden auf 230° stand. Dieselben Zahlen wurden mehrere Male gefunden, wenn die Temperatur erniedrigt und nachher von Neuem erhöht wurde. Das Uebergehen in den festen Zustand durch Erkalten findet gegen 217° statt. Dieser Punct ist schwieriger zu bestimmen als der Schmelzpunct, weil die Substanz, welche als fester Körper undurchsichtig ist, im flüssigen Zustande durchsichtig wird und selbst lange nach dem Festwerden durchsichtig bleibt, zuweilen bis zu 190° . War der Körper einige Zeit der feuchten Luft ausgesetzt worden, so schmilzt er bei einer niedrigeren Temperatur.

Wenn man mit dem Erhitzen fortfährt, so destillirt die Substanz endlich über. Diess geschieht beinahe bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers. Dieser Punct konnte nicht genau bestimmt werden. In allen Fällen destillirt sie über, ohne sich zu verändern, und sie condensirt sich völlig weiss und rein in einer geringen Entfernung von dem erhitzten Theile.

Die Farbe verändert sich schnell mit der Temperatur. Die Substanz ist beim Ueberdestilliren roth, fast wie die flüssige Untersalpetersäure. Gegen 220° oder 230° ist die Flüssigkeit gelb, indem sie dem Brennöle sowohl hinsichtlich ihrer Consistenz als ihres Aussehens ziemlich ähnlich ist. Kurze Zeit nach ihrem Festwerden, wenn sie undurchsichtig wird, nimmt sie eine sehr schöne zeisiggelbe Farbe an. Diese Farbe wird immer blässer und bei einer niedrigen Temperatur zeigt sich der Körper in Gestalt seidenglänzender Büschel von glänzend weisser Farbe. Die Krystallform ist unter dem Mikroskope völlig sichtbar. Im Allgemeinen haben die Krystalle ein desto schöneres Aussehen und desto bessere Umrisse, je schneller das Erkalten erfolgt war. Es scheinen gerade rectanguläre Prismen zu sein.

Die Analyse dieses Körpers macht es nöthig, ihn aus einer Röhre in eine andere zu bringen. Diese Operation scheint sehr schwierig zu sein, wenn man jede Absorption von Feuchtigkeit verhindern will. Man erreicht jedoch seinen Zweck auf folgende Weise ohne Mühe. Man schmilzt an der Lampe einen kleinen Theil der Substanz und lässt sie bis in die ausgezogene Spitze der Röhre, worin sie sich befindet, fließen *). Man bricht nachher die Spitze ab und bringt die Röhre in eine zuvor gewogene, ganz trockne kleine Röhre. Man erwärmt. Die Flüssigkeit fliesst aus einer Röhre in die andere. Wenn der ganze abgesonderte Theil hineingebracht worden ist, so verschliesst man die beiden Röhren an der Lampe, was so schnell geschieht, dass unmöglich etwas absorbirt werden kann. Eine neue Wägung giebt dann das Gewicht der hineingebrachten Substanz. Auf diese Weise verfuhr ich, wenn es nöthig war, ein bestimmtes Gewicht der Substanz anzuwenden.

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes geschieht ohne Schwierigkeit. In mit Wasser verdünntes Ammoniak in Ueberschuss taucht man eine Röhre, welche eine bekannte Gewichtsmenge des zu analysirenden Körpers enthält, und bricht die Spitze ab. Die Reaction ist sehr lebhaft. Das Glas wird bedeckt und das Stickstoffoxyd kann allein entweichen. Der Ueberschuss des Ammoniaks wird nachher durch Sieden ausgetrieben. Wenn die Flüssigkeit neutral ist, so füllt man in der Wärme mit Chlorbaryum, wobei man Sorge trägt, nur einen geringen Ueberschuss davon anzuwenden. Die überstehende Flüssigkeit wird filtrirt und der Niederschlag mit siedendem Wasser gewaschen, bis die durch das Filter gehende Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelsäure gefällt wird. Man bringt alsdann diesen Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn noch ein wenig. Der Niederschlag bleibt, nachdem er getrocknet, vom Filter losgemacht und in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, völlig weiss. Ich überzeugte mich, dass er kein schwefligsaures Salz enthielt.

*) Man kann die Substanz in einer verschlossenen Röhre, wenn sie wasserfrei ist, ohne Gefahr schmelzen und verflüchtigen. Beim Zusetzen von Wasser ist diess nicht der Fall.

408 De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

Das Filter wurde besonders verbrannt und von dem Gesamtgewichte wurde das Gewicht eines Filters, von demselben Papier und derselben Grösse, auf dieselbe Weise verbrannt, abgezogen.

Folgende Zahlen wurden durch dieses Verfahren gefunden.

1) 1,881 Gr. Substanz gaben 3,683 schwefelsauren Baryt, was auf 100 Th. giebt: Schwefel 27,00

2) 0,402 Gr. Substanz gaben 0,798 Gr. schwefelsauren Baryt, was auf 100 Th. giebt: Schwefel 27,36

Mittel der beiden Versuche $S = 27,18.$

Der Stickstoff wurde auf zweierlei Weise bestimmt, mittelst Zersetzung der Verbindung durch Kupfer oder durch Quecksilber.

Um die Menge des Stickstoffes zu finden, wurde das bei der organischen Analyse gewöhnliche Verfahren angewendet, nur dass das Kupferoxyd fast ganz weggelassen wurde. Auf den Boden einer langen Röhre von grünem Glas wurde reines kohlen-saures Bleioxyd in ziemlich beträchtlicher Menge gebracht, auf dieses eine Säule von frisch reducirtem Kupfer von 7 oder 8 Centimeter Länge, nachher eine kleine Röhre, welche eine bekannte Gewichtsmenge von der Substanz enthielt und die man, sobald sie geöffnet ist, mit Kupferspänen überschüttet. Die Mündung wird nach dem Boden der zur Analyse angewandten Röhre gerichtet. Hierauf setzt man ein oder zwei Centimeter Kupferoxyd, zwanzig oder zweiundzwanzig Centimeter Kupfer zu und verschliesst sie mit einem guten durchbohrten Pfropfen, in den eine Röhre mit Chlorcalcium gefügt wird, welche selbst an eine gekrümmte Röhre befestigt ist, die unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke geht. Zuerst wird das kohlen-saure Bleioxyd erhitzt, bis das sich entwickelnde Gas völlig vom Kali absorbirt wird. Alsdann wird das Kupfer am vorderen Theile bis zu einer hohen Temperatur erhitzt, nachher am hinteren Theile. Die Substanz wird aber so sehr als möglich gegen die Wirkung des Feuers geschützt, bis die Röhre bis zur völligen Rothglühhitze gelangt ist. In diesem Augenblicke bringt man einige kleine Kohlen in einige Entfernung davon, und fast sogleich entwickelt sich das Gas sehr geschwind. Am Ende der Operation giebt man ein stärkeres Feuer und lässt von Neuem Kohlensäure hindurch gehen, bis das Volumen des

De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication. 409

Gases in der Eprouvette, worin sich eine starke Kalialuflösung befindet, nicht mehr merklich zunimmt.

Von drei Analysen, zur Bestimmung des Stickstoffes dieser Substanz, sind zwei etwas mangelhaft, weil die Kupfersäule nicht lang genug war. Auch hatte ich mich, wenigstens in einem Falle, nicht davon überzeugt, ob Spuren von Stickstoffoxyd zurückblieben. Diese beiden Versuche, deren Details ich nicht gebe, leiteten auf 11 und 11,2 Procent Stickstoff. Nach diesen unvollkommenen Versuchen wurde eine Kupfersäule von 22 Centimeter Länge angewendet und Kupfer in die kleine Röhre hineingebracht. Der dritte Versuch gelang vollkommen. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

0,624 Gr. Substanz gaben

Stickstoff 63,73 Cubikcentimeter

unter einem Luftdrucke von 0,746 Mm. und bei einer Temperatur von 16°. Nach Anbringung der Correctionen erhält man 58 Cubikcentimeter trocknes Gas bei 0° und einem Luftdrucke von 0,76 Mm. Indem ich die Zahl 0,975 als die Dichtigkeit des Stickstoffes annahm, so gab diese Zahl 11,79 Procent Stickstoff.

Das Wasser wurde durch einen besondern Versuch bestimmt, weil bei dem vorigen, da die Röhre nicht hinreichend trocken war, sich Wasserdämpfe an den kalten Stellen vor der Zersetzung der Substanz verdichteten. Jedoch machte das gesammelte Wasser kein Aequivalent aus.

0,734 Gr. Substanz, auf dieselbe Weise zersetzt, gaben

Wasser 0,01 Gr.

d. h. eine durchaus nicht zu beachtende Menge. Wir haben daher

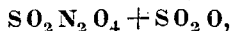
Schwefel 27,18

Stickstoff 11,79

Sauerstoff 61,03

100,00.

Diese Zahlen entsprechen sehr genau der Formel



welche giebt

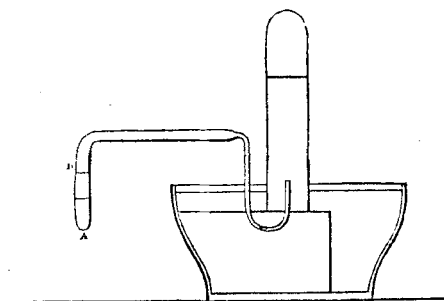
Schwefel $\text{S}_2 = 27,18$

Stickstoff $\text{N}_2 = 11,96$

Sauerstoff $\text{O}_3 = 60,86.$

410 De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

Der Stickstoff wurde zum zweiten Male auf eine andere Weise bestimmt. Eine gewisse Menge Substanz wurde auf den Boden einer zuvor gewogenen Röhre gebracht, welche nachher gekrümmt, ausgezogen, an der Lampe verschlossen und gewogen wurde. Die Spitze wurde nachher abgebrochen und in den Theil AB



reines und kaltes Quecksilber gebracht. Nachher wurde das Ende der Röhre in eine mit Quecksilber angefüllte Eprouvette gebracht. Nachdem Alles auf diese Weise eingerichtet war, wurde die Substanz und das Quecksilber an der Lampe erhitzt. Diese beiden Körper, welche in der Kälte keine Wirkung auf einander haben, reagiren in der Wärme lebhaft. Es entwickelt sich ein Gemenge von Stickstoffoxyd und schwefliger Säure. Alles wird bei einer nicht sehr hohen Temperatur beendigt. Es bleibt in der Röhre schwefelsaures Quecksilberoxyd zurück.

Die Analyse des Gasmengens wurde nach mehreren Verfabrungsarten versucht. Wasser, Kali, Borax, braunes Bleioxyd gaben schlechte Resultate, was aus vorläufigen Versuchen erhellt und nach Pelouze's Versuchen leicht vorauszusehen war. Mit Kalium gelang es besser. Bei einem Versuche mit einem Gemenge von schwefliger Säure und Stickstoffoxyd in bekannten Mengen erhielt ich fast das Volumen des Stickstoffes. Das Zurückbleibende war etwas zu bedeutend, vielleicht weil die angewandten Gase nicht ganz rein waren. Folgendes sind die jetzt erhaltenen Zahlen.

0,501 Gr. Substanz, in der Wärme mit Quecksilber behandelt, gaben 125,43 Cubikcentimeter bei 21° C. und einem Luftdrucke von 0,764 Mm. Ungefähr 4 Cubikcentimeter waren

De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication. 411

in der kleinen Retorte zurückgeblieben, deren Inhalt 5 Cubikcentimeter betrug. Das Volumen, auf 0° und 0,76 Mm. gebracht, ist daher 121 Cubikcentimeter. Aber diese 121 Cubikcentimeter enthalten 4 Cubikcentimeter Stickstoff, welche von der Luft der kleinen Retorte herrühren.

Eine gewisse Menge dieses Gases, welche 168 Abtheilungen einer graduirten kleinen Eprouvette erfüllte, wurde mit Kalium im Ueberschusse behandelt. Der Rückstand nahm 72 Abtheilungen ein. Ungefähr ein Dreissigstel des Gases ist Stickstoff. Es bleiben daher bei der Analyse von 162,4 Abtheilungen 66,4 Abtheilungen übrig, was auf 117 Cubikcentimeter 47,83 Cubikcentimeter Stickstoff giebt. Diese Zahl giebt auf 100 Theile

Stickstoff 12,02.

Selbst nach dem vorigen Versuche gaben 0,501 Gr. 95,66 Cubikcentimeter Stickstoff und folglich 21,34 Cubikcentimeter schweflige Säure. Nach der weiter oben angenommenen Formel muss man 23,3 davon haben. Die Uebereinstimmung ist so befriedigend, als man es nur erwarten kann.

Die Substanz, deren Zusammensetzung wir so eben kennen gelehrt haben, färbt die Haut dunkelroth, oder vielmehr der berührte Theil erscheint ganz braun und blau. Die Farbe geht schnell in's Gelbe über und verschwindet in wenig Augenblicken, wenigstens bleibt nur eine sehr geringe schwärzliche Nüance zurück. Beim Zutritt der Luft zersetzt sie sich allmählig, indem sie Wasser absorbirt und einen Geruch nach Untersalpetersäure ausstösst. In viel Wasser gebracht, entwickelt sich sogleich aus ihr eine beträchtliche Menge von reinem Stickstoffoxyd. Jedoch giebt die Auflösung der zurückbleibenden Schwefelsäure beständig den Geruch dieses Körpers von sich und hält folglich viel davon zurück. Auch gaben 0,662 Gr. der Substanz nur 32 bis 33 Cubikcentimeter Stickstoffoxyd, während bei der Annahme, dass die ganze salpetrige Säure, welche aus SO_2O , $\text{SO}_2\text{N}_2\text{O}_4$ entsteht, sich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd umwandelt, man 83 Cubikcentimeter dieses letztern Gases erhalten müsste.

Auch die wasserhaltigen Basen zersetzen diese Substanz. Trockner Baryt äussert in der Kälte keine Wirkung. Bei einer hohen Temperatur wird er plötzlich glühend. Rothe Dämpfe

412 De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

erschieden in der Röhre, welche Luft enthielt. Es blieb schwefelsaurer Baryt zurück.

Die Wirkung des trocknen Ammoniakgases wurde nicht hinreichend untersucht. Ich bemerkte blos, dass sich auf der Oberfläche des Körpers eine sehr harte weisse Kruste bildet, wodurch die Absorption schnell aufhört. Diese Substanz scheint eine Art von Sulfamid zu sein. Man bemerkt keine Spur von Zersetzung.

Leitet man einen Strom von trockenem Ammoniakgas in die geschmolzene Substanz, so entwickelt sich eine grosse Menge Stickstoff. Es bleibt ein weisser Körper zurück, welcher die Eigenschaften eines sauren schwefelsauren Ammoniaks zeigt.

Die Salpeter-, Oxal- und Essigsäure zersetzen diesen Körper. Die Chlorwasserstoffsäure giebt eine Art Königswasser. Concentrirte Schwefelsäure äussert in der Kälte keine Wirkung auf ihn. Man hat diese Eigenschaft benutzt, um seine Dichtigkeit im festen Zustande zu bestimmen. Sie ist 2,14. Mit Hülfe der Wärme löst ihn die Schwefelsäure auf, ohne ihn zu zersetzen. Aber die Mengung erfolgt nicht sogleich und der Unterschied der specifischen Gewichte ist von der Art, dass er einige Zeit auf dem geschmolzenen Körper schwimmt.

Wenn das Gemenge innig ist, so hat es eine grünlich-gelbe Farbe. Diese Färbung ist selbst ein sehr auffallender Charakter, durch den man Spuren dieses Körpers in der Schwefelsäure erkennen kann. Die Wärme trennt sie nicht, sie destilliren zusammen über. In der Kälte, wenn die Schwefelsäure in grossem Ueberschusse vorhanden ist, ist Alles flüssig und farblos. Im entgegengesetzten Falle ist die Masse fest, halb durchsichtig, fast farblos und besitzt blos eine geringe gelbe Nuance, die mehr oder weniger einen Stich in's Grüne hat. Die wasserhaltige oder schon mit Schwefelsäure verbundene Substanz löst sich selbst in der Kälte in einer neuen Menge dieser Säure auf.

Die Auflösung scheint in allen Verhältnissen zu erfolgen, und, was besonders merkwürdig ist, wenn sie wieder in den festen Zustand übergeht, giebt sie immer Krystalle, welche alle hinsichtlich der Form einander sehr ähnlich sind. Je mehr sie Schwefelsäure enthält, desto niedriger ist der Schmelzpunkt. Die geschmolzene Masse ist gewöhnlich sehr klebrig und ohne

Zweifel geht sie aus diesem Grunde, wenn sie einmal flüssig ist, so schwierig wieder in den festen Zustand über. Eine dieser Auflösungen, welche ungefähr bei 60° schmolz, blieb bei einer Temperatur flüssig, welche 10° nicht überstieg. Wenn man durch Schütteln das Uebergehen in den festen Zustand bewirkt, so steigt die Temperatur sehr, wie sich erwarten liess. Kleine undurchsichtige und feste Blätter von einem matten Weiss erscheinen plötzlich an verschiedenen Stellen in der Flüssigkeit und bleiben an dem Orte selbst suspendirt, wo sie sich bildeten. Die Anwesenheit eines einzigen derselben bewirkt die schnelle Bildung von vielen andern.

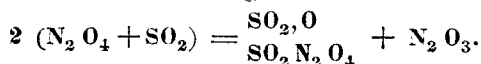
Die reine Substanz zieht beim Aussetzen an die Luft an allen Puneten ihrer Oberfläche Feuchtigkeit an. Die Stickstoffverbindung wird zum Theil in dieser ersten Schicht der Oberfläche zerstört und es bleibt Schwefelsäure zurück. Aber die Substanz ist so compact und lässt sich so wenig durch Schwefelsäure angreifen, dass die Menge der letztern nur äusserst langsam zunimmt und blos dann, wenn die Säure schon viel Wasser absorbirt hat. Beim Erhitzen erhält man ein gleichartiges Gemenge, eine Auflösung, welche der ganz ähnlich ist, von welcher ich so eben gesprochen habe. Es könnte scheinen, dass, zum Wenigsten innerhalb gewisser Grenzen, das Wasser beinahe in gleichem Gewichte das sich entwickelnde Stickstoffoxyd ersetzt. 3,209 Gr. Substanz, welche bei 217° schmolzen, wurden in eine kleine Röhre gebracht, worin sich die Luft nur mit Schwierigkeit erneuern konnte. Nach 7 oder 8 Stunden hatte sich das Gewicht nicht merklich verändert, indessen hatte sich Stickstoffoxyd entwickelt. Nach Verlauf von ungefähr 20 Stunden hatte eine Gewichtszunahme von 5 oder 6 Milligrammen stattgefunden. Diess hing aber einzig davon ab, dass die sehr dünne Schicht von Schwefelsäure auf der Oberfläche ein wenig Wasser absorbirt hatte. Denn beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkte, welcher bei 160° lag, wurde das Gewicht genau wieder dasselbe, d. h. 3,209 Gr., ohne Zweifel, weil dieses Wasser einen Theil des Körpers zersetzte und ein dem seinigen ziemlich gleiches Gewicht von Stickstoffoxyd in Freiheit setzte.

Mit Indigo giebt die schwefelsaure Auflösung, wofern sie concentrirt genug ist, eine Reihe von prächtigen Farben. In der

414 De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

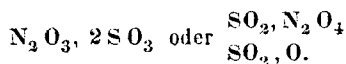
Kälte entsteht die grüne Färbung, welche beim Erhitzen in die rosenfarbene übergeht und nachher alle denkbaren Nüancen des mehr oder weniger dunkeln Purpurrothes durchläuft.

Nachdem die Zusammensetzung dem Gewichte nach, so wie die Eigenschaften dieser Substanz gehörig bestimmt worden sind, so begreift man die Reaction leicht, wodurch sie entstand. Man kann sie durch folgende Formel darstellen:



Die salpetrige Säure geht beim Oeffnen der Röhre mit solcher Geschwindigkeit in den gasförmigen Zustand über, dass das Gefäss dadurch zersprengt wird, wenn man nicht angemessene Vorsichtsmaassregeln trifft. Auch bildet die salpetrige Säure in Verbindung mit der Untersalpetersäure in Ueberschusse die grüne Flüssigkeit, von der ich gesprochen habe. Letztere zeigt alle Charaktere derjenigen, welche von Dulong entdeckt wurde (*Ann. de chim. et de phys. T. II. p. 323 u. 324*).

Die rationelle Formel kann nur sein



Wir wollen daher sehen, welches die Beweisgründe sind, die man für oder gegen diese letztere anführen kann.

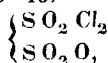
Man kann dagegen sagen: 1) dass, wenn die schweflige Säure zum Theil mit Sauerstoff, zum Theil mit Untersalpetersäure verbunden ist, nicht einzusehen ist, warum, da die zusammengebrachten beiden Flüssigkeiten sich nicht verbinden können, ohne sich zu zersetzen, sich dabei wasserfreie Schwefelsäure bilde.

2) Man kann Krystalle erhalten, indem man auf Schwefelsäure Stickstoffoxyd und Sauerstoff in solchen Verhältnissen leitet, dass sie salpetrige Säure oder ein Gemenge von Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd u. s. w. bilden. Diese Verfahrensarten und alle anderen, welche ich angeben könnte, kommen immer auf die Thatsache zurück, dass, wenn die Elemente der Schwefelsäure und der salpetrigen Säure zusammengebracht werden, sie die Bildung von weissen Krystallen bewirken. Nun aber fragt es sich, ob man in einem auf diese Weise gebildeten Körper die Anwesenheit der schwefligen Säure annehmen könne. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, dass die salpetrige Säure die Schwefelsäure desoxydire. Indessen findet zwischen

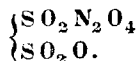
diesen Krystallen und denen, wovon hier besonders die Rede ist, eine ursprüngliche Identität statt, denn die ersteren lösen sich in der Kälte in Schwefelsäure auf, ohne sich zu zersetzen. In der Wärme färben sie sich gerade wie die wasserfreie Verbindung.

Diese letztere krystallisirt beim Auflösen in einer ziemlich beträchtlichen Gewichtsmenge von Schwefelsäure, beim Erkalten, und es nehmen die Krystalle, wenn man sie nach den verschiedenen angegebenen Verfahrungsarten bereitet und sie schmilzt, beim Krystallisiren genau dieselbe Gestalt an.

Man kann zuerst darauf antworten, dass die constanteste und am meisten zusammenhangende Verbindung in diesem Falle entsteht. Dieser Körper $\text{SO}_2, \text{N}_2 \text{O}_4$, welcher nicht allein und ohne die Anwesenheit von $\text{SO}_2 \text{O}$ existiren kann, erinnert an eine ganz ähnliche, von Heinrich Rose aufgefundenene Verbindung, das schwefelsaure Schwefelchlorid, deren Zusammensetzung er durch $\text{S Cl}_6, 5\text{SO}_3$ darstellte. Man erkennt die Analogie dieser beiden Verbindungen besser, wenn man die letztere Formel auf folgende Weise schreibt: $\text{S}_6 \text{Cl}_6 \text{O}_{15}$, oder $\text{S}_2 \text{Cl}_2 \text{O}_5$, oder endlich



welche genau entspricht der Formel:



Man könnte nach diesen Vorstellungen vermuten, dass unter dem Einflusse der wasserfreien Schwefelsäure die trockne schweflige Säure, so wie die trockne Untersalpetersäure, sich verbinden, ohne sich zu zersetzen. Diess kann man wirklich auf folgende Weise nachweisen.

In einer der zweifach gekrümmten Röhren, welche zur Bereitung der Substanz diente, wurde wasserfreie Schwefelsäure condensirt. Es wurde nachher flüssige schweflige Säure und flüssige Untersalpetersäure besonders, beide ganz trocken, bereitet. Zuerst wurde trockne schweflige Säure auf die wasserfreie Schwefelsäure in der Biegung C gegossen, nachher, wie gewöhnlich, zuletzt Untersalpetersäure in E gebracht, indem die Enden an der Lampe verschlossen und die Flüssigkeiten gemengt wurden. Die Verbindung wurde fast sogleich bewirkt und ohne dass dem Anscheine nach die geringste Zer-

416 De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

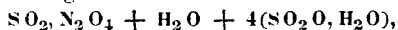
setzung stattfand. Es bildete sich keine grüne Flüssigkeit mehr. Die auf diese Weise erhaltene Substanz schmolz bei 215° und zeigte alle Eigenschaften des Körpers, welchen die Einwirkung der trocknen schwefligen Säure und der trocknen Untersalpetersäure gab.

Zweitens, wenn man die Krystalle der reinen und wasserfreien Substanz mit denen der wasserfreien Schwefelsäure vergleicht, so findet man sie durchaus ähnlich, dieselben länglichen Nadeln, dieselben Gruppierungen. Betrachtet man sie unter dem Mikroskop, so ist es unmöglich, sie zu unterscheiden, wenn sie in derselben Röhre enthalten sind. Dieser scheinbare Isomorphismus scheint deutlich zu beweisen, dass die neue Substanz als wasserfreie Schwefelsäure betrachtet werden muss, in der ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt wird.

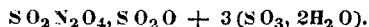
Durch diese Hypothese lässt sich die Eigenschaft der Schwefelsäure völlig erklären, diese Substanz in allen Verhältnissen aufzulösen, wobei sie immer in sehr ausgedehnten Grenzen krystallisirbare feste Verbindungen giebt, was sich durch die entgegengesetzte Hypothese *) schwer erklären lassen würde. Ich weiss nicht, ob genaue Versuche angestellt worden sind, welche das Dasein der von einigen Chemikern angenommenen Schwefelsäure mit einem halben Atom Wasser beweisen. Wenn diess nicht der Fall ist, so könnte man vermuthen, dass sich die wasserfreie Schwefelsäure auch in mehreren Verhältnissen auflöse und mehrere krystallisirbare Verbindungen mit der Schwefelsäure, welche ein Atom Wasser enthält, bilde.

Jetzt ist nichts leichter, als die verschiedenen, von den ausgezeichnetsten Chemikern erhaltenen Resultate zu erklären. Offenbar haben sie verschiedene Substanzen analysirt, welche aus dem einzigen Grunde, weil sie krystallisirten, als identisch betrachtet wurden. Statt dieses völlig unzureichenden Charak-

*) Es ist zu bemerken, dass die Formel der von Henry untersuchten Krystalle geschrieben werden kann:



oder bei Annahme von sechs Atomen Wasser:



ters muss ein anderer, weit genauerer, nämlich der Schmelzpunkt, angenommen werden.

Die vorhergehenden Untersuchungen scheinen ein helles Licht auf das zu werfen, was in den Bleikammern vorgeht, und gestatten der wahren Theorie der Fabrication der Schwefelsäure näher zu kommen.

1) *Neues Verfahren.* Man leitet in die Bleikammern schweflige Säure, Salpetersäure und Wasserdämpfe. Um zu erkennen, was bei dieser neuen Methode vorgeht, leitete ich einen Strom schweflige Säure in eine Salpetersäure enthaltende Flasche. Letztere wurde nach einander mittelst einer gekrümmten Röhre mit einer Schwefelsäure enthaltenden Flasche, einem mit Wasser angefeuchteten Ballon und einem trocknen Ballon in Verbindung gesetzt. Die Salpetersäure wurde ganz zersetzt. Die erste Flasche enthielt bald nur noch *reine Schwefelsäure*. Rothe Dämpfe gingen aus dem ersten Gefässe in das zweite über. Schweflige Säure verbreitete sich auch darin, denn sie hatte sich aus den weissen festen Krystallen bei den beiden letzten Versuchen, wie bei dem ersten, gebildet. Bei diesem war die ganze Schwefelsäure der zweiten Flasche zu einer krystallisirten, fast farblosen, oder vielmehr grünlich-gelben festen Masse erstarrt. Die Reactionen sind daher im Grunde von derselben Art, wie bei dem alten Verfahren.

2) *Altes Verfahren.* In eine Bleikammer, deren Boden mit Schwefelsäure bedeckt war und in die beständig Wasserdampf hineingeführt wurde, leitete ich schweflige Säure, Stickstoffoxyd und Luft, oder mit andern Worten, schweflige Säure und Untersalpetersäure im Entstehungsmomente. Man nimmt allgemein an, dass diese beiden Körper, welche sich nicht im trocknen Zustande verbinden, sich unter dem Einflusse des Wassers als Schwefelsäure und salpetrige Säure verbinden können, und zweitens, dass die gebildeten Krystalle durch die geringste überschüssige Menge von Wasser zersetzt werden.

Es ist zum Wenigsten sonderbar, dass das Wasser auf diese Weise zwei durchaus entgegengesetzte Resultate erzeugen kann. Ich kann aber jetzt versichern, dass es nicht so ist, weil nach meinen Versuchen das Wasser bei Einwirkung auf die wasserfreie Verbindung sogleich dieselbe zu zersetzen anfängt, was

418 De la Provostaye, üb. Schwefelsäurefabrication.

offenbar nicht stattfinden würde, wenn dasselbe seine Bestandtheile zusammenzuhalten im Stande wäre.

Betrachten wir die Sache noch näher.

Es bildet sich Schwefelsäure, wenn man Wasser, schwefelige Säure und Sauerstoff zusammenbringt, noch mehr aber beim Zusammenbringen von schwefliger Säure und Untersalpetersäure. Jedoch erfolgt selbst in diesem Falle die Reaction keinesweges schnell. Im Gegentheil reagiren dieselben Körper äusserst schnell bei Anwesenheit wasserfreier oder wasserhaltiger Schwefelsäure, um im ersten Falle die Verbindung SO_2O , $\text{SO}_2\text{N}_2\text{O}_4$, und im zweiten Falle SO_2O , $\text{SO}_2\text{N}_2\text{O}_4$ und wasserhaltige Schwefelsäure zu bilden.

Es ist daher offenbar: 1) dass die Krystalle sich bei Anwesenheit von Schwefelsäure und niemals anders bilden; 2) dass das Wasser sie immer im freien Zustande zerstört. Wenn dasselbe bei dem in den Hörsälen angestellten Versuche zur Bildung derselben unerlässlich scheint, so geschieht diess blos auf indirecte Weise und unter Bildung von Schwefelsäure. Man würde sie weit schneller erhalten, wenn man bei diesem Versuche Schwefelsäure zur Befeuchtung der Wände des Ballons anwendete.

Bei dem neuen Bereitungsverfahren tritt die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffes an die schwefelige Säure ab, um sie in Schwefelsäure umzuwandeln. Nachdem sie nun in Untersalpetersäure umgewandelt worden ist, wirkt sie wie die Untersalpetersäure, welche bei dem alten Verfahren aus dem Stickstoffoxyd und dem Sauerstoffe der Luft entsteht, d. h. sie tritt abwechselnd der schwefligen Säure Sauerstoff ab und entzieht ihn der Luft. Aber dieser Austausch erfordert die Gegenwart der Schwefelsäure und des Wassers. Das Wasser hat zwei verschiedene Rollen. Es äussert eine directe Wirkung, nämlich die, die schwefelige Säure und die Untersalpetersäure in innige Berührung zu bringen, und befördert auf diese Weise die Oxydation der ersteren durch den Sauerstoff der letzteren. Diess ist aber nicht seine wichtigste Function, weil diese Reaction langsam erfolgt. Es äussert eine viel grössere Wirksamkeit auf eine andere Weise, zusammen mit der Schwefelsäure. Letztere bewirkt eine schnelle Bildung von weissen Krystallen und auch einen dicken und schweren Dampf von fahlgelber Farbe, welcher davon sehr

viel enthält. Das Wasser zersetzt sie sogleich und wandelt sie in wasserhaltige Schwefelsäure und salpetrige Säure oder Stickstoffoxyd um. Die Reaction dieser letztern beginnt wieder und geht in's Unbestimmte fort. Diess ist, wenn ich mich nicht irre, die wirkliche Theorie der Fabrication der Schwefelsäure. Folgendes ist in kurzen Worten das Resultat dieser Arbeit.

1) Die Bildung einer neuen Verbindung, welche von der Wirkung der schwefligen Säure auf die Untersalpetersäure herrührt.

2) Die Erklärung der von den Chemikern erhaltenen so verschiedenen Resultate bei Untersuchung der Krystalle der Bleikammern.

3) Eine vollständigere und genauere Theorie der complicirten Erscheinungen, welche bei Fabrication der Schwefelsäure vorkommen.

XLIV.

Analyse des getrockneten Zuckerrohrs und Verfahren, um die Menge des darin enthaltenen Zuckerstoffes zu bestimmen.

Von

OSMIN HERVY.

(*Journ. de Pharm. Sept. 1810. p. 569.*)

Schon mehrere Male ist die Zusammensetzung des Zuckerrohres angegeben und sein Zuckergehalt bestimmt worden; ich kann mich aber nicht erinnern, dass bis jetzt der Unterschied bestimmt worden ist, den der Anbau in der chemischen Constitution des Zuckerrohres bewirken kann, und dass man den Einfluss untersucht hat, den die Natur des Bodens auf die Menge und Beschaffenheit der Producte äussern kann.

Da das ausgepresste Zuckerrohrniemals in dem Maasse, wie es dasselbe verdient, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat, so kennt man die Menge Zucker, welche dieser Rückstand enthält, der in den Colonien nur als Brennmaterial gebraucht wird, nur auf eine unvollkommene Weise. Eben so wenig wurden die Veränderungen bestimmt, welche das Zuckerrohr beim Trocknen wie bei der Ueberfahrt erlitt, indem man annahm, dass dasselbe während der Vegetation nur