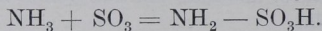


Schwefelverbindungen des Stickstoffes.

307. Man kennt zwei Schwefelverbindungen des Stickstoffs. Die erste hat die Formel N_4S_4 und entsteht durch Einwirkung des Ammoniaks auf S_2Cl_2 . Es ist ein fester, kristallinischer, orangeroter Körper, der durch Stoß verpufft. Auf 100^0 erwärmt, zerfällt er unter Bildung von Stickstoff und Stickstoffpentasulfid N_2S_5 . Dieses Stickstoffpentasulfid ist eine sehr dichte, dunkelrot gefärbte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit ($D = 1,9$). Allmählich zerfällt es in Schwefel und N_4S_4 .

308. Erheblich interessanter sind die Stickstoffverbindungen der Sulfogruppe SO_3H . Man kennt eine große Anzahl, die mit dem Ammoniak, dem Hydroxylamin und der salpetrigen Säure zusammen hängen.

309. Läßt man Schwefelsäureanhydrid auf Ammoniak einwirken, so bekommt man Amidoschwefelsäure (vgl. 269)

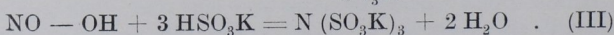
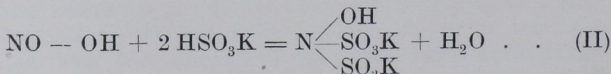
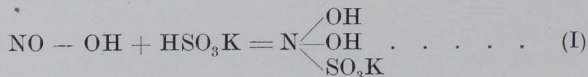


Dieser Körper ist sehr beständig und in Wasser wenig löslich.

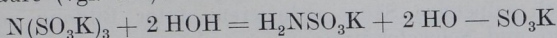
Sein Amid $SO_2 \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ stellt man durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Sulfurylchlorid dar (vgl. 268). Dieses Amid ist in Wasser sehr löslich.

Behandelt man Sulfonylchlorid mit Ammoniakgas, so erhält man Imidosulfonsäure $NH = (SO_3H)_2$. Das Trisulfonderivat des Ammoniaks $N(SO_3H)_3$, als Nitrilsulfonsäure bezeichnet, erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf schweflige Säure. Das Kalisalz stellt man nämlich her durch Einwirkung von saurem Kaliumsulfit auf eine konzentrierte Kaliumnitritlösung (vgl. 310).

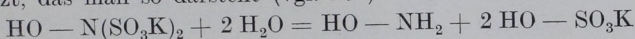
310. Bei der Einwirkung auf salpetrige Säure können die sauren Sulfite drei verschiedene Sulfoderivate liefern:



Die umgekehrte Reaktion geht nicht vor sich. Wasser zerlegt in Gegenwart von H⁺-Ionen die gebildeten Sulfonsäuren unter Herstellung saurer Sulfate. So verwandelt sich die Nitrilsulfonsäure in Amidoschwefelsäure (vgl. 308):

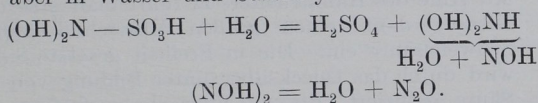


Die Verbindung $\text{HO} - \text{N} = (\text{SO}_3\text{K})_2$, die bei der Umsetzung (II) gebildet wird, wird durch Wasser unter Bildung von Hydroxylamin zersetzt, das man so darstellt (vgl. 275):



Daraus kann man schließen, daß dieser Körper als ein Hydroxylamin anzusehen ist, in dem zwei Wasserstoffatome durch die Sulfongruppe ersetzt sind. Daher bezeichnet man ihn als Hydroxylamin-disulfonsäure.

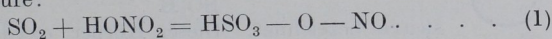
Das Monosulfonderivat $\text{HSO}_3 - \text{N}(\text{OH})_2$ (I), Dihydroxylaminmonosulfonsäure spaltet sich unter der Einwirkung des Wassers in Schwefelsäure und Stickoxydul. Es sollte untersalpetrige Säure entstehen, die aber in Wasser und Stickoxydul zerfällt:



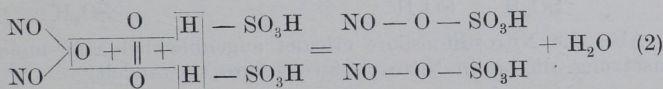
311. Der Ersatz des Wasserstoffs der salpetrigen Säure durch den Sulfonrest läßt den Körper $\text{NO} - \text{O} - \text{SO}_3\text{H}$, die Nitrosylschwefelsäure entstehen, die fälschlich auch als Nitrosulfonsäure bezeichnet wird, und die bei der Darstellung der Schwefelsäure eine wichtige Rolle spielt (vgl. 235).

Der Körper kann in der folgenden Weise gewonnen werden:

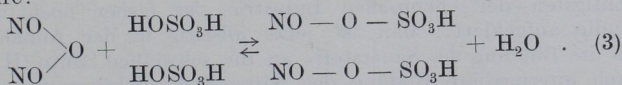
1. durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf rauchende Salpetersäure:



2. Durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid ($\text{NO} + \text{NO}_2$) und von Sauerstoff auf ein Gemisch von Wasser und Schwefligsäureanhydrid (H_2SO_3):



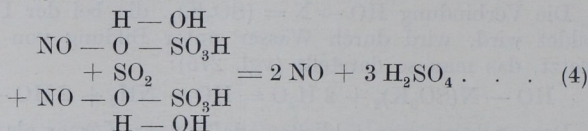
3. Durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Schwefelsäure:



Die Nitrosylschwefelsäure bildet große bei + 73° schmelzende Kristalle, die Wasser unter Bildung von Salpetrigsäureanhydrid ($\text{NO} + \text{NO}_2$) und Schwefelsäure zersetzt. Die Reaktion

(3) ist also reversibel. Die in Schwefelsäure aufgelöste Nitrosylschwefelsäure wird erst dann durch Wasser zersetzt, wenn dessen Menge ungefähr 40 % erreicht.

Nitrosylschwefelsäure läßt sich in Gegenwart von Wasser durch salpetrige Säure reduzieren, unter Bildung von Stickoxyd und Schwefelsäure:



Ebenso wird Nitrosylschwefelsäure durch Quecksilber zu NO reduziert, wodurch nicht allein seine Bestimmung in der rohen Schwefelsäure, sondern auch die der Nitrats möglich ist.

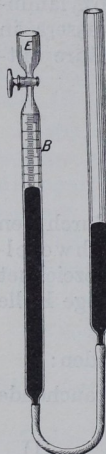
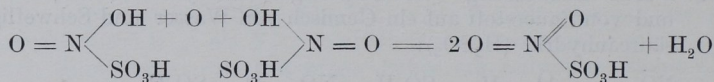


Fig. 48.

312. Bestimmung der Nitrats. Die Analyse wird mit dem Nitrometer von Lunge vorgenommen (vgl. Fig. 48). Die Gasbürette B ist mit Quecksilber gefüllt. Mit Hilfe des Hahntrichters E führt man erst das gelöste Nitrat, dann einen großen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure ein. Die in Freiheit gesetzte Salpetersäure wird durch das Quecksilber unter Bildung von salpetriger Säure reduziert, die zu Nitrosylschwefelsäure wird, die ihrerseits wieder in Stickoxyd verwandelt wird. Man mißt das Volumen dieses Gases und reduziert das abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm. 1 cm NO entspricht 0,00282 g HNO₃.

313. Läßt man Stickstofftetroxyd auf schweflige Säure (H₂O + SO₂) einwirken, so entsteht eine blaue Verbindung

der Formel $\text{O} = \text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$, die man als Nitrosischwefelsäure bezeichnet. Dieser Körper oxydiert sich an der Luft und gibt die wirkliche Nitrosulfonsäure:



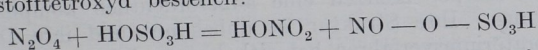
Aber die Nitrosulfonsäure erleidet augenblicklich eine molekulare Umsetzung, die sie in Nitrosylschwefelsäure verwandelt.

314. Theorie der Schwefelsäurebildung bei dem Bleikammerprozeß. Die Theorie dieser Darstellungsweise, der wichtigsten der chemischen Industrie, ist bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Man ist jetzt allseitig in der Annahme einig, daß die Bindung des Sauerstoffs an die schweflige Säure (H₂O + SO₂) durch intermediäre Bildung der Nitrosylschwefelsäure vor sich geht, die im Augenblick ihrer Bildung sofort zerstört wird und Schwefelsäure und Salpetrigsäureanhydrid liefert (oder NO + NO₂). Daher kommt die Nitrosylschwefelsäure auch nicht in Bleikammern vor, die

sich in normalem Betrieb befinden, sondern man beobachtet ihre Bildung nur bei fehlerhaftem Betrieb, wenn es an Wasser mangelt. Deshalb der Name Bleikammerkristalle, den man diesem Körper gegeben hat. Aber über die Art der Bildung dieses intermediären Oxydationsproduktes sind die Meinungen verschieden.

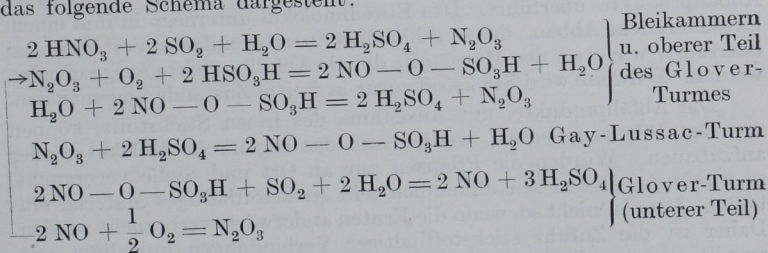
Nach der einen würde es direkt aus Salpetrigsäureanhydrid, Sauerstoff und schweflicher Säure entstehen nach Formel 2 (vgl. 311). Nach der andern, die sich auf die außerordentliche Unbeständigkeit von N_2O_3 beruft, vor allem bei den in den Kammern herrschenden Temperaturen, kommt nicht diesem Körper, sondern dem Stickstofftetroxyd die Hauptrolle zu. Nach dieser Theorie, die übrigens erst neueren Datums ist, entsteht erst Nitrosischwefelsäure, die an der Luft zu Nitrosylschwefelsäure wird (vgl. 313). Diese wird vom Wasser unter Bildung von Schwefelsäure, Stickstofftetroxyd (vgl. 311, 3) und Stickoxyd zersetzt. Das Stickoxyd wird in Berührung mit Luft zu Stickstofftetroxyd. So werden Stickstofftetroxyd oder Salpetrigsäureanhydrid, wenn man die erste Erklärung annimmt, ständig von neuem gebildet.

Im Gay-Lussac-Turm werden diese durch den Luftstrom mitgerissenen Körper von der Schwefelsäure gebunden, unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (vgl. 311, 3), wenn es sich um N_2O_3 handelt; von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, wenn die nitrosen Dämpfe aus Stickstofftetroxyd bestehen:

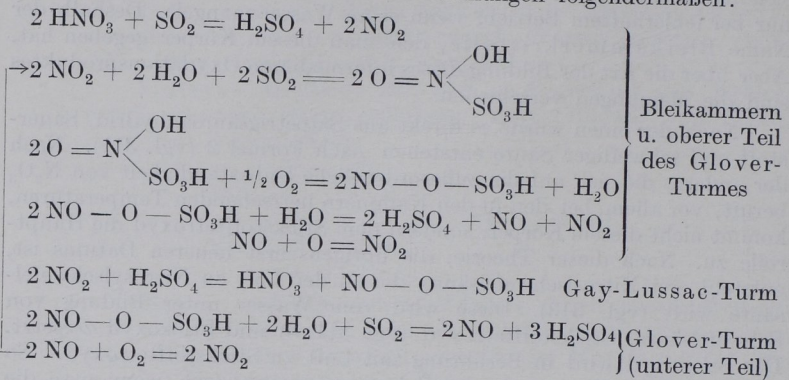


Man könnte unmöglich die so gebildete Nitrosylschwefelsäure zerstören, wenn man in die Kammern die am Fuße des Turmes aufgefangene Säure hineingäbe, da die verdünnte Säure, die sich in diesen Kammern befindet, weniger als 40% Wasser enthält. Dagegen weiß man die Wiedergewinnung der Stickoxyde zu sichern, indem man mit der Säure des Gay-Lussac-Turms den Glover-Turm beschickt, in dem die Nitrosylschwefelsäure durch $SO_2 + H_2O$ unter Bildung von Stickoxyd reduziert wird (vgl. 311, 4). Dieses endlich geht in Gegenwart des Sauerstoffs der Luft in Stickstofftetroxyd über, und der Prozeß beginnt von neuem.

Nach der alten Theorie wurde die Gesamtheit der Reaktion durch das folgende Schema dargestellt:



Die neue Theorie erklärt die Erscheinungen folgendermaßen:



Es gibt noch andere Erklärungen für den Verlauf der Reaktion, hier ist aber nicht der Platz, sie zu erörtern.

315. Kreislauf des Stickstoffs. Der Stickstoff spielt in der Zusammensetzung der organisierten Lebewesen eine überwiegende Rolle, da das Protoplasma und die Eiweißsubstanzen Stickstoffverbindungen sind. Diese Körper besitzen eine außerordentlich komplizierte Zusammensetzung. Ihre Struktur ist unbekannt und ihre Darstellung durch Laboratoriumsverfahren hat sich bisher als unmöglich erwiesen. Der lebende Organismus kann sie sich aller Orten verschaffen auf Kosten eines anderen Lebewesens, von dem er sich ernährt. Das tun die Tiere, die nicht imstande sind, ihre Eiweißsubstanzen aus einfacheren Körpern aufzubauen und gezwungen sind sie dem Pflanzenreich zu entnehmen.

Die Pflanzen dagegen entnehmen dem Boden einfache Stickstoffverbindungen (Nitrate und Ammoniumsalze), und bauen daraus in ihren Geweben das komplexe Molekül der Eiweißsubstanzen auf. Die Pflanze ist also ein Organismus, der fähig ist, synthetische Reaktionen auszuführen (vgl. auch später den Kreislauf des Kohlenstoffes). Das Tier hingegen ist der Sitz des Vorganges einer Spaltung, indem es die aufgenommenen Nahrungsmittel in mehr oder weniger komplizierte Abbauprodukte überführt. Das Eiweißmolekül unterliegt in ihm einem fortwährendem Abbau, der es schließlich in sehr einfache Verbindungen überführt, wie etwa den Harnstoff, die als Abfallprodukte ausgeschieden werden. Teilweise wird Stickstoff sogar in freiem Zustande abgeschieden.

Die Abfallprodukte, mit Ausnahme des freien Stickstoffs, können von den Pflanzen benutzt werden, um das organische Molekül wieder aufzubauen. Würden die Pflanzen nur an Ort und Stelle verbraucht, so würde der Boden nur allmählich sein stickstoffhaltiges Material einbüßen. Dem ist nicht so, wenn die Ernten anderwärts verbraucht werden. Daher ist die Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen unbedingt notwendig, um dem Boden seine Fruchtbarkeit zu erhalten. Das geschieht in Form von schwefelsaurem Ammon und vor allem von Natriumnitrat, die chemische Düngemittel darstellen.

Einige Pflanzen besitzen die wertvolle Eigenschaft, reinen Stickstoff zu binden, namentlich die Leguminosen. Die Wurzeln der Pflanzen dieser Gattung sind mit Kolonien von mikroskopischen Schmarotzerpilzen bedeckt, die den atmosphärischen Stickstoff absorbieren und ihn in organische Bindung überführen. Das Unterpflügen einer Leguminosenernte bereichert also den Boden an stickstoffhaltigen Bestandteilen, die auf Kosten des unerschöpflichen Reservoirs von atmosphärischem Stickstoff gebildet sind.

Atmosphärische Luft.

316. Die Luft ist ein Gemenge verschiedener Gase. Außer Stickstoff und Sauerstoff, ihren Hauptbestandteilen, enthält sie die Glieder der Argongruppe, ungefähr 1 %, Kohlensäureanhydrid 0,05 %, Wasserdampf in schwankenden Mengen, dann Spuren von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Lokale Verschiedenheiten können der Luft noch andere Gase beimischen, wie SO_2 , H_2S , NH_3 . In diesem Werk wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Gehalt der Luft an Wasserstoff sehr viel geringer ist, als man früher annahm (vgl. 67). Mit Sicherheit ist er nicht festgestellt, aber er ist geringer als $\frac{1}{1\,500\,000}$ des Volumens.

Der Gehalt der Luft an Stickstoff und Sauerstoff ist bemerkenswert beständig. Ganz gleich, welcher Breite, Länge oder Höhe entnommen enthalten 100 Teile trockener Luft 78,1 Teile Stickstoff, 20,9 Teile Sauerstoff und 0,94 Teile Argon. 100 g trockener Luft 75,5 g Stickstoff, 23,1 g Sauerstoff und 1,3 g Argon. Die Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung der Atmosphäre könnte zu dem Glauben veranlassen, daß die Luft eine unbeständige Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff ist. Dem ist nicht so, was aus den folgenden Überlegungen hervorgeht.

1. Die Formel einer Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff, die 76 Teile N auf 23 Teile O enthält, würde einem viel höheren Molekulargewicht entsprechen, als mit der Dichte der Luft in Übereinstimmung wäre (Avogadro'sches Gesetz). Zur Erklärung dieser anormalen Dichte könnte man eine sehr tiefgehende Dissoziation der Verbindung annehmen; da aber in diesem Fall der Dissoziationskoeffizient von der Temperatur abhängt, so müßte das gleiche für die Dichte gelten. Die Dichte der Luft ist aber unveränderlich.

2. Mischt man Stickstoff und Sauerstoff derart, daß man ein Gas von der Zusammensetzung der Luft erhält, so beobachtet man keine thermische Änderung. Es ist aber bekannt, daß jede chemische Verbindung von einer Energieänderung des Systemes begleitet ist. Also entsteht keine Verbindung.

3. Löst man Luft in Wasser auf, so wird jedes Gas unabhängig vom andern aufgenommen, wobei es dem Gesetz von Henry gehorcht. Infolgedessen besitzt das Gemisch des aufgelösten Stickstoffs und Sauerstoffs nicht mehr die Zusammensetzung der Luft, es enthält 35 %