

EVOLUCION HISTORICA DE LAS TEORIAS EN LA PREPARACION DEL ACIDO SULFURICO* TEORIAS DE F. RASCHIG Y G. LUNGE SOBRE LOS COMPUESTOS INTERMEDIOS EN LA PRODUCCION DE ACIDO SULFURICO POR LAS CAMARAS DE PLOMO: 1887-1912

MANUEL CASTILLO

Grupo de Investigación Historia de las Ciencias y la Tecnología
Dpto. Química-Inorgánica. Universidad de Sevilla

RESUMEN

La formación y naturaleza de los compuestos intermedios que aparecen durante la fabricación de Acido Sulfúrico, por el método de las cámaras de plomo, atrajo la atención, desde siempre, a los investigadores de este proceso.

Se exponen detalladamente, en este trabajo, los estudios teóricos elaborados por F. Raschig y G. Lunge, orientados a clarificar la formación y naturaleza de los compuestos intermedios presentes

Asimismo, se revisan los diversos métodos empleados para evaluar las pérdidas de óxidos de nitrógeno producidas en el proceso citado y su influencia sobre el rendimiento de Acido Sulfúrico.

ABSTRACT

The intermediates products in the formation of sulphuric acid by the chamber-process, have been studied by many research-workers.

In this paper a detailed exposition of the F. Raschig and G. Lunge theories, with the aim of identifying the nature of the intermediate species.

It is also considered methods used for the evaluation of the losses of nitrogen oxides compounds.

* Un trabajo preliminar de este artículo es el citado en nota 4.

Por otra parte, se comentan las objeciones, discusiones científicas, réplicas y contrarréplicas, que se suscitaron cuando aparecieron estas teorías.

Modernamente se ha comprobado la existencia del compuesto intermedio descrito por Lunge, Acido Nitrosilsulfúrico, en las cámaras de plomo industriales.

Furthermore, the scientific discussions on these theories by different researchers are also considered.

The intermediate compound describe by G. Lunge, nitrosil-sulphuric acid, in the chamber-process has been characterized in the present time.

Palabras clave: Acido Sulfúrico, Cámaras de Plomo, F. Raschig y G. Lunge.

1. Introducción

En este trabajo he intentado describir las teorías de F. Raschig y G. Lunge sobre la formación y naturaleza de los compuestos intermedios que aparecen durante el proceso de fabricación del Acido Sulfúrico por las cámaras de plomo.

Al consultar las fuentes primarias y secundarias relacionadas con la producción de Acido Sulfúrico, para preparar la ponencia que se presentó en el V Congreso de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias y las Técnicas (Murcia-1989), me encontré con no pocas investigaciones y teorías que intentaban explicar las etapas por las que transcurría el proceso de obtención de Acido Sulfúrico en las cámaras de plomo, y los compuestos intermedios que se originaban, pero la relativa y obligada brevedad impidió toda consideración detallada de los importantes y avanzados estudios teóricos de Raschig y Lunge, que aclararon definitivamente el tema.

Las investigaciones en éste campo de la Historia de la Química responden a la forma de actuar de la Ciencia, que no quiere estancarse y ofrece un panorama lleno de sutiles cambios, al surgir las ideas fundamentales que gradualmente se unen, se modifican y hasta se complementan, para anunciarse como un concepto nuevo, que influye en las teorías subsiguientes alterándolas, y aparece el proceso potencialmente indefinido de la ciencia, como resultado de una evolución lenta y larga.

Sabemos que en la Antigüedad no eran conocidos otros ácidos que el Acido Acético, en la época de la Alquimia, por el contrario, el número de representantes de esta clase de compuestos aumenta considerablemente. El Acido Sulfúrico junto con el Acido Nítrico, y Acido Clorhídrico fueron

materias familiares a los alquimistas y aplicadas en grandes cantidades en las operaciones químicas.

La obtención de Acido Sulfúrico se realizaba de diferentes maneras; calentando el Alumbre [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$] y disolviendo en agua el Trióxido de Azufre formado; destilando Sulfato de Hierro (II) [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] con arena; oxidación del Azufre con Nitrato de Potasio [KNO_3] y Acido Sulfúrico; etc.

Ya en el siglo XVIII comienza la producción a escala industrial de Acido Sulfúrico por el método de las cámaras de plomo y en 1901 se puso por primera vez en práctica con éxito, el método de Contacto, después que Berzelius reuniera y propusiera una teoría unificada sobre la catálisis y los catalizadores. En las cámaras de plomo el Dióxido de Azufre se oxidaba por la influencia de los óxidos de nitrógeno y poco a poco, se fueron introduciendo modificaciones para disminuir el coste de producción y mejorar la calidad del producto. Por ello, resultaba imprescindible desarrollar unas teorías que explicaran los procesos. A este fin se orientaron las de F. Raschig y G. Lunge, que paso a comentar.

2. Teoría de F. Raschig

En 1887, F. Raschig¹ utilizó en sus primeras investigaciones, compuestos como nitrito, sulfito, hidroxilamina y disulfonato, aunque no estaban presentes en las cámaras de plomo, le sirvieron para estudiar reacciones modelo², y comprobar que el Acido Nitrosulfónico [$\text{ON} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$] existía temporalmente durante la reacción de nitrito sobre bisulfito y que en la interacción entre Acido Nitroso y Acido Sulfuroso, en gran exceso, se obtenía Acido Nitrosulfónico, [$\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$].

En 1905, Raschig expresó su teoría en los siguientes puntos:

1. En las cámaras, el Oxido Nítrico con Oxígeno en exceso formaba Trióxido de Nitrógeno, que era dos veces más efectivo que el Peróxido de Nitrógeno para la conversión del Dióxido de Azufre en Acido Sulfúrico.

2. Cuando el Trióxido de Nitrógeno se disolvía en Acido Sulfúrico, con deficiencia de agua, formaba Acido Nitrosulfónico [$\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$] que con agentes reductores se convertía en Acido Nitrosulfónico [$\text{ON}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$].

3. En la torre de Glover el Acido Nitrosulfónico se descomponía en Acido Sulfúrico y Oxido Nítrico y como éste se oxidaba a Trióxido de Nitrógeno se producía un ciclo de reacciones.

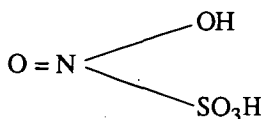
4. En la cámara los procesos químicos eran los mismos que en la torre de Glover, excepto en la rotura de los enlaces intramoleculares del Acido Nitrosulfónico.

(La presencia de agua y oxígeno, según lo previsto por Raschig, coincidía con la teoría de Davy, la cual fue objeto de estudio detallado en la ponencia presentada en el V Congreso de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias y las Técnicas⁴).

5. Aunque una subida de la temperatura aceleraba el proceso y optimizaba el rendimiento en la torre de Glover, era necesario enfriar las cámaras, porque las reacciones en ese caso se hacían reversibles.

Seis años más tarde, en 1911, Raschig presentó en Londres sus experiencias⁵ utilizando un sistema de matraces, simulando las condiciones de formación del Acido Sulfúrico en la cámaras de plomo, demostrando que era necesario el medio acuoso en el proceso por él descrito.

Como el Acido Nitrososulfónico era extraordinariamente inestable en medio acuoso y aumentaba su estabilidad en presencia de un gran exceso de ácido, su oxidación por Acido Nitroso conducía a Acido Nitrosulfónico, considerado por Raschig como un compuesto cuatrivalente de nitrógeno,



y la posible rotura de los enlaces entre [NO] con [OH] y [SO₃H] explicaba la disociación en NO y H₂SO₄.

Raschig explicó las pérdidas de óxidos de nitrógeno de dos maneras:

a) el Oxido Nitroso reaccionaba con Acido Nitrososulfónico en agua o en ácido muy débil y se descomponía en Acido Sulfúrico y Oxido Nitroso, que se desprendía.

b) el Acido Nitrososulfónico, interaccionaba con una segunda molécula de Dióxido de Azufre para formar Acido Hidroxilamindisulfónico y éste con

una tercera molécula, originaba Acido Nitrilosulfónico. Como estos ácidos sulfónicos no eran permanentemente estables en las cámaras, se descomponían en hidroxilamina ó amoniaco. La hidroxilamina también era muy inestable y con Acido Nitroso producía Oxido Nitroso y con Acido Sulfuroso proporcionaba Acido Aminosulfónico, donde también suponía pérdida de compuestos nitrogenados.

3. Teoría de G. Lunge

George Lunge, elaboró su teoría entre 1891 y 1899, partiendo de la creencia antigua que los "vapores nitrosos"^{6, 7} presente en las cámaras, eran mezcla de Oxido Nítrico, Peróxido de Nitrógeno y Trióxido de Nitrógeno y que conducían a otros compuestos químicos como si de Anhídrido Nitroso se tratara.

De acuerdo con Rammelsberg, Lunge afirmó que cuando el Anhídrido Nitroso interaccionaba con Acido Sulfúrico se formaba Acido Nítrico y Oxido Nítrico y un compuesto de fórmula empírica $[\text{SO}_5\text{NH}]$ denominado en un principio "cristales de la cámara", que en exceso de Acido Sulfúrico se llamó "nitroso vitriolo", y poco después fue caracterizado como el Acido Nitrososulfúrico, $[\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})]$.

En una atmósfera compuesta por Dióxido de Carbono húmedo, Anhídrido Nitroso y Dióxido de Azufre no se formaba el Acido Nitrososulfúrico pero con Tetróxido de Dinitrógeno sí se obtenía. Así, Lunge distinguió los dos óxidos de nitrógeno.

De la interacción entre Dióxido de Azufre y Oxido Nítrico en distintas condiciones, Lunge obtuvo las siguientes conclusiones,

1. Cuando Oxido Nítrico y Dióxido de Azufre interaccionaban en ausencia de agua y a temperatura ordinaria no se percibía reacción. Pero en presencia de agua se formaba Oxido Nitroso en cantidad proporcional al Dióxido de Azufre, originalmente presente y no se observaba reducción a Nitrógeno.

2. Si Oxido Nítrico y Dióxido de Azufre se encontraban en presencia de Acido Sulfúrico diluido no tenía lugar la reducción, ni aún con gran exceso de Dióxido de Azufre.

3. Si Oxido Nítrico, Dióxido de Azufre y Oxígeno se encontraban en presencia de agua, se producía una ligera reducción a Oxido Nitroso. Sin embargo, si en lugar de agua se empleaba ácido diluido no se reducía.

4. Cuando el Oxido Nítrico se encontraba con Oxígeno en medio Acido Sulfúrico concentrado, se producía Acido Nitrososulfúrico.

3.a. Acción del agua sobre el Acido Nitrososulfúrico

El Acido Nitrososulfúrico es muy delicuescente, y reaccionaba de manera distinta según existiera en el medio poca agua o una gran cantidad de ella, obteniéndose Trióxido de Nitrógeno o Acido Nitroso respectivamente y Acido Sulfúrico en ambas situaciones.

3.b. Conducta del Acido Nitrososulfúrico con Acido Sulfúrico de varias concentraciones

Lunge demostró que fácilmente se podía obtener una solución estable formada por Acido Nitrososulfúrico y Acido Sulfúrico, pero que era difícil su destilación si perder Acido Nitroso, además el Acido Nitrososulfúrico se descomponía calentándolo suavemente.

Por otra parte⁸, de la conducta de Tetróxido de Dinitrógeno con el Acido Sulfúrico, Lunge dedujo lo siguiente:

1. La reacción entre ellos era reversible.
2. Casi todo el Tetróxido de Dinitrógeno se convertía en Acido Nitrososulfúrico y Acido Nítrico en contacto con Acido Sulfúrico del 95%.
3. La afinidad del Acido Sulfúrico con Tetróxido de Dinitrógeno decrecía rápidamente conforme aumentaba la cantidad de agua presente.

Para cuantificar los resultados, Lunge tuvo en cuenta los siguientes factores⁹.

- a) Limitar la concentración de Acido Sulfúrico entre los valores de 69% y 78%.
- b) Limitar la temperatura entre 50° y 90° C.
- c) La cantidad de Acido Nitroso ha de variar según sea la fuerza del Acido Sulfúrico.

d) El volumen de gas en contacto con el ácido deberá ser constante.

Para Lunge la pérdida de Anhidrido Nitroso durante el proceso, se debía a la descomposición del Acido Nitroso en Acido Sulfúrico diluido, de manera proporcional a la temperatura y a la cantidad de agua presente.

Para evaluar la pérdida de los compuestos de nitrógeno, además de tener en cuenta los escapes en la reacción del Acido Nitrososulfúrico con Dióxido de Azufre, había que considerar la reducción que efectuaba el carbón de coque (utilizado para rellenar la torre de Gay-Lussac) sobre Trióxido de Nitrógeno, hasta óxidos bajos de nitrógeno, que eran los detectados en la salida de las cámaras.

Para determinar el rendimiento, era importante conocer el tiempo que transcurría desde la entrada hasta la salida de los gases en cada una de las cámaras, para ello Lunge comparó la circulación de los gases a la de una corriente de agua a través de una serie de lagos, si bien la realidad era más compleja, porque se originaban corrientes de convección, motivadas por el calor desarrollado en la reacción. Para el cálculo se utilizó una inyección de gas que siendo inerte frente a las reacciones que se desarrollaban en las cámaras, fuese fácilmente detectable. Soler¹⁰ escogió Monóxido de Carbono y Acetileno, porque tenían un peso molecular cercano al promedio de los gases en las cámaras, con lo que se limitan los efectos de la difusión.

Así se conoció el tiempo que empleaban los gases en recorrer cada cámara, la composición y el volumen de ellos a la entrada y salida y por consiguiente la cantidad que se formaba en la unidad de tiempo en cada cámara, observándose que van descendiendo a medida que baja la temperatura y desciende la riqueza de los gases en Dióxido de Azufre.

4. Objeciones a las teorías de F. Raschig y G. Lunge. Réplicas y Contraréplicas

Con el objeto de clarificar y aunar ideas, se establecieron discusiones científicas entre los diversos autores, estudiosos y experimentadores de la producción de Acido Sulfúrico, sobre las teorías formuladas para el proceso en las cámaras de plomo y la formación de los compuestos intermedios.

Foerster y Blich¹¹ y Manchot¹², en 1910, se manifestaron de acuerdo con las conclusiones de Raschig, tanto con el Acido Nitrosil Sulfónico como compuesto intermedio, como con el efecto que la temperatura provocaba en la reacción entre el Oxígeno y el Oxido Nítrico, en el sentido que la unión de una

molécula de Oxígeno a otra de Oxido Nítrico formaba un "óxido primario", que luego reaccionaría con una segunda molécula de Oxido Nítrico para originar moléculas de Peróxido de Nitrógeno.

Por el contrario, Wentzki¹³ duda de las conclusiones de Raschig y de Lunge respecto al compuesto intermedio postulado, diciendo que éste se forma solamente en la reducción del Acido Nitrosil Sulfúrico y no directamente y que el Trióxido de Azufre y el Acido Sulfúrico se pueden obtener reaccionando directamente Dióxido de Azufre, gases nitrosos y agua, sin que sea necesaria la formación de algún compuesto secundario. A esto Raschig respondió¹⁴ diciendo que es una interpretación errónea la que le lleva a creer que se produce una reducción del Acido Nitrosilsulfúrico por el Dióxido de Azufre, no obstante Wentzki¹⁵ duda de la existencia de ese compuesto intermedio y por tanto de su reacción con el Acido Nitroso en presencia de Dióxido de Azufre.

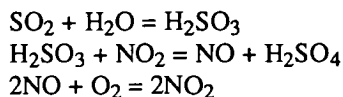
Casi al mismo tiempo, Divers¹⁶ que reconoció la teoría de Raschig como útil, para comprender el proceso en las cámaras de plomo desde el punto de vista químico, indicó que era necesario localizar el sitio exacto donde se encontraría el Acido Nitrososulfúrico, porque si estuviera repartido por toda la cámara resultaría perjudicial y produciría un trabajo imperfecto.

Este mismo autor estudiando las fórmulas de Acido Nitrososulfónico y Acido Nitrososulfúrico observa que existe la misma relación entre ellos que entre los Acidos Sulfúrico y Sulfuroso. Así propone un intermedio distinto el propuesto por Raschig, el Acido Nitroxisulfúrico.

Asímismo Reynolds y Taylor¹⁸ basándose en datos experimentales elaboraron unas conclusiones que se pueden escribir en los apartados siguientes:

- i) El Acido Nitrososulfónico no existe.
- ii) La evolución del Oxido Nítrico se produce por la acción del Acido Nitroso sobre el Acido Hydriódico.
- iii) Los "cristales de cámara" pueden existir en un Acido Sulfúrico del 60%.
- iv) El ácido de color violáceo puede formarse solo en soluciones que contengan "cristales de cámara".

Asímismo Reynolds y Taylor, en 1912, proponen el siguiente grupo de reacciones como integrantes del proceso químico.



El Oxido Nitroso que se desprende se puede tomar como medida de la cantidad del Acido Nitroso y Acido Sulfuroso que han reaccionado con formación de los *ácidos nitrogen sulfónicos*.

Entre F. Raschig y G. Lunge se produjeron intercambios de opiniones y algunas discusiones científicas acerca del compuesto intermedio que aparece en las cámaras durante la producción del Acido Sulfúrico y sobre el proceso en sí mismo.

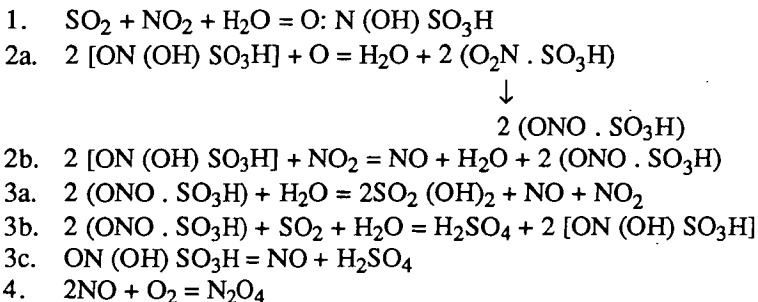
En 1904 Lunge¹⁹ discrepa del proceso propuesto por Raschig porque no hace referencia al Acido Nitrosilsulfúrico ni al Peróxido de Nitrógeno y está en contra de la presencia de ambos compuestos en gran cantidad en las cámaras y además afirma que el último compuesto se forma dondequiera que haya reacción entre el Dióxido de Azufre y Agua en presencia de exceso de Oxígeno con Oxido Nítrico. Y Lunge añade que no es fiable la existencia del Acido Nitrososulfónico cuando se obtiene Acido Sulfúrico a pequeña escala, es decir en vasos de precipitado, porque no se puede probar fehacientemente su presencia en la "nube" de la cámara aunque haya exceso de Oxígeno.

Raschig²⁰ inmediatamente justificó el Acido Nitrososulfónico como compuesto intermedio, utilizando el mismo razonamiento que elaboró Lunge para predecir *su compuesto intermedio que no fue demostrado*; y consideró que el ambiente nitroso de la cámara es debido a una solución simple de Trióxido de Nitrógeno en el ácido, el cual lo absorbe en su caída a través de la atmósfera nitrosa.

También Raschig mostró con nuevos experimentos que aunque una mezcla de Oxido Nítrico y aire produjera Acido Nítrico con un exceso de Oxígeno no podía formar más que una molécula de éste ácido por cada molécula de Acido Nitroso, así la oxidación directa nunca iría más allá del Peróxido de Nitrógeno, el cual con agua originaría dos ácidos, Nítrico y Nitroso en proporciones equimoleculares.

A lo expuesto por Raschig, Lunge^{21, 22} replicó diciendo, que la gran cantidad de agua presente en las experiencias de Raschig altera fundamentalmente la reacción y que en otras condiciones, prácticamente la totalidad del Oxido Nítrico presente se convertiría en Acido Nítrico. Asimismo Lunge y Berl²³ describieron siete reacciones para explicar el proceso que ocurre

en las cámaras de plomo, las cuales son como un compendio de la teoría formulada por Lunge y que se trató anteriormente en el apartado 3:



Ante todos estos razonamientos de naturaleza química y física de Lunge, Raschig²⁴ para defender su teoría explicó que el Peróxido de Nitrógeno mezclado con Oxígeno o Aire es absorbido por el Acido Sulfúrico concentrado formándose Acido Nitrososulfónico y no Acido Nítrico y Acido Nitroso. Además dijo que la acción del Dióxido de Azufre sobre el Peróxido de Nitrógeno no transcurre según lo expuesto por Lunge y Berl.

Por último, hay que hacer mención de lo dicho por Schertel²⁵ quién creía que el Acido Nitrososulfónico se encontraba en la segunda parte de la cámara, discrepando de lo expuesto por Lunge, y aunque no se descomponía por la escasez de Acido Nitroso, cuando entraba en la otra cámara se producía la descomposición, acompañada de la liberación de más Acido Nitroso, el cual más tarde iniciaba una actividad renovada.

Como compendio se puede decir, que tanto Raschig como Lunge se mantenían seguros de sus conclusiones, sobre la naturaleza de los compuestos intermedios que intervenían durante la fabricación de Acido Sulfúrico por el proceso de las cámaras de plomo.

5. Conclusiones

En 1736 comenzó la manufactura comercial de Acido Sulfúrico por J. Ward y en 1806 Clément y Désormes iniciaron el proceso en las cámaras de plomo utilizando como materia de partida el Dióxido de Azufre, que fue dado a conocer como compuesto definido por Priestley en 1774.

Con el método de las cámaras de plomo empezó una nueva era industrial, concretamente en 1841, cuando se comenzó a trabajar con las torres de Glover

y de Gay-Lussac. Advirtiéndose un renovado interés por las reacciones involucradas en el proceso, tanto desde la perspectiva teórica como práctica.

Los estudios que se ordenaron en teorías, explicaban las reacciones que tenían lugar e identificaban los compuestos intermedios, lo que contribuyó a que muchas industrias de Acido Sulfúrico pudieran aumentar el rendimiento y abaratar los costes de producción.

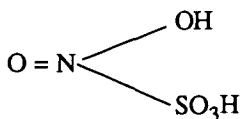
Ya dije en la Introducción, que los resultados de los diversos autores, entre 1806 y 1911, fueron expuestos con anterioridad⁴ en otro trabajo.

Aquí, he intentado explicar las teorías de F. Raschig y de G. Lunge, que fueron primordialmente elaboradas para elucidar la naturaleza de los compuestos intermedios, aunque no obviaran pronunciarse sobre los óxidos de nitrógeno presentes, evaluar su pérdida y estudiar su influencia en el rendimiento de Acido Sulfúrico.

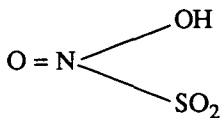
Respecto a los compuestos intermedios, Raschig postuló que son Acido Nitrosisulfónico y Acido Nitrososulfónico, mientras que para Lunge es el Acido Nitrosilsulfúrico el que estaba presente.

Las fórmulas propuestas son,

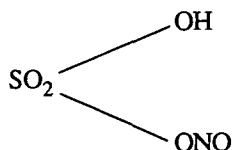
Acido Nitrosisulfónico (de Raschig):



Acido Nitrososulfónico (de Raschig):



Acido Nitrosilsulfúrico (de Lunge):



Hoy día, el Acido Sulfúrico que se prepara por el proceso de las cámaras de plomo se hace utilizando la oxidación del Dióxido de Azufre por óxidos de nitrógeno y el compuesto intermedio es el Acido Nitrosilsulfúrico, coincidente con el descrito por George Lunge, el cual actualmente está perfectamente caracterizado, tanto por las técnicas analíticas tradicionales como por las espectroscópicas más avanzadas.

Con esto se pone punto final a las dudas, discusiones y controversias que han ocupado a muchos investigadores, como se ha podido comprobar por la ingente literatura científica, que este evento ha originado.

Actualmente en todos los libros de Química General y Química Inorgánica, que tratan los métodos de obtención del Acido Sulfúrico nos encontramos con alguna referencia a la teoría postulada por George Lunge, como la más acertada para explicar los compuestos intermedios caracterizados experimentalmente.

Agradecimientos

El autor agradece a la Junta de Andalucía la subvención otorgada en la convocatoria de Apoyo a Grupos de Investigación y Desarrollo Tecnológico y la ayuda concedida para una estancia durante 1989 en The Open University, Milton Keynes, Inglaterra.

También al Dr. Peter J. T. Morris agradecer la ayuda prestada.

NOTAS

1 RASCHIG, F. (1887) "Action of Sulphurous Acid on Nitrous Acid". *The Journal of the Society of Chemical Industry, (J. Soc. Chem. Ind.)*, 6, 819-820.

2 RASCHIG, F. (1904) "Theory of the Chamber Process". *Zeitschrift für Angewandte Chemie, (Z. Angew. Chem.)*, 17, 1398-1420.

3 RASCHIG, F. (1905) "Theory of the Chamber Process" *Z. Angew. Chem.* 18, 1281-1323.

4 CASTILLO, M; MORRIS, P.J.T. (1991) "Evolución histórica de las teorías de formación de los compuestos intermedios en la obtención de Acido Sulfúrico a partir de piritas españolas durante la Revolución Industrial". *Actas del V Congreso de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias y las Técnicas*. Murcia, DM Librero-Editor, 1002-1018.

5 RASCHIG, F. (1911) "Chemistry of the Lead Chamber Process". *J. Soc. Chem. Ind.*, 30, 166-174

6 LUNGE, G. (1879) *The Manufacture of Acids and Alkalis*, 1ª Edición. Capítulo II. Volumen: 1.

7 LUNGE, G. (1923) *The Manufacture of Acids and Alkalis*, 3ª Edición. 249-274. Volumen: 1.

8 LUNCE, G.; WEINTRAUB, H. (1899) "Nitrogen Tetroxide Behaviour of, with Sulphuric Acid and Nitric Acid". *Z. Angew. Chem.* 12, 417-424.

9 LUNGE, G. (1891) "On the Tensión of the Nitrous Acid of Nitrous Vitriol". *Z. Angew. Chem.* 4, 37-42.

10 SOLER, J.M. (1955) "Determinación experimental del tiempo de permanencia de los gases en las cámaras de plomo" *Actas del XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial*, Madrid, 666-669.

11 FOERSTER, F.; BLICH, J. (1910) "Behaviour Nitrous gases towards water and aqueous solutions of alkalis". *Z. Angew. Chem.* 23, 2017-2025.

12 MANCHOT, W. (1910) "Nitrosulphuric acid of Raschig (Sabatier's nitrosodisulphuric acid) and the theory of the lead chamber process". *Z. Angew. Chem.* 23, 2113-2114.

13 WENTZKY, O. (1910) "theory of the lead chamber process (of making sulphuric acid)". *Z. Angew. Chem.* 23, 1707-1714.

14 RASCHIG, F. (1910) "Theory of the lead chamber process (of making sulphuric acid)". *Z. Angew. Chem.* 23, 2243-2250.

15 WENTZKY, O. (1911) "Theory of the chamber process". *Z. Angew. Chem.* 24, 392-400.

16 DIVERS, E. (1904) "Raschig's theory of the lead-chamber process". *J. Soc. Chem. Ind.* 23, 1178-1182.

DIVERS, E. (1904) "XI-Peroxyaminesulphuric acid". *Journal of Chemical Society*, 85, 108-110.

17 DIVERS, E. (1911) "A modification of Raschig's theory of the lead chamber process". *J. Soc. Chem. Ind.* 30, 594-603, 727 y 786.

18 REYNOLDS, C. y TAYLOR, W.H. (1912) "The theory of sulphuric acid manufacture". *J. Soc. Chem. Ind.* 31, 367-369.

19 LUNCE, G. (1904) "Theory of the chamber process". *Z. Angew. Chem.* 17, 1659-1663.

20 RASCHIG, F. (1904) "Theory of chamber process". *Z. Angew. Chem.* 17, 1777-1785.

21 LUNGE, G. (1904) "Theory of the chamber process". *Z. Angew. Chem.* 17, 60-71.

22 LUNGE, G. y BERL, E. (1904) "Reaction between Nitric Oxide and Oxygen or atmospheric air". *Chemie Zeitung*, 28, 1243-1245.

23 LUNGE, G. y BERL, E. (1906) "Oxides of nitrogen and the chamber process (sulphuric acid)". *Z. Angew. Chem.* 19, 807-819; 857-869; 881-894.

24 RASCHIG, F. (1907) "The chamber process and oxides of nitrogen". *Z. Angew. Chem.* 20, 694-722.

25 SCHERTEL, A. (1889) "Notes on the reactions in the sulphuric acid chambers". *J. Soc. Chem. Ind.* 8, 283.