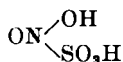


Über die vermeintliche Nitrosisulfosäure von Raschig (Sabatiers Nitrosodisulfosäure) und die Theorie des Bleikammerprozesses.

Von Prof. Dr. WILHELM MANCHOT, Würzburg.

(Eingeg. d. 21./9. 1910.)

In einer Reihe sehr umfangreicher Abhandlungen hat F. Raschig in dieser Z. eine Theorie des Bleikammerprozesses aufgestellt¹⁾, bei welcher die intermediäre Bildung einer von ihm Nitrosisulfosäure genannten Substanz eine Hauptrolle spielt. Die Entstehung dieser Substanz, welcher Raschig die Konstitution



erteilt, soll auch die Ursache der Blaufärbung sein, die bekanntlich auftritt, wenn man eine Mischung von Schwefelsäure und trockenem Natriumnitrit mit gewissen Reduktionsmitteln, namentlich mit Quecksilber zusammenbringt²⁾. Die Nitrosisulfosäure soll ferner mit Kupfer- und Eisensulfat salzartige Verbindungen geben, welche ihrerseits auch bei direktem Zusammenbringen von NO mit Kupfer- und Eisensulfat entstehen sollen. Speziell auf die Untersuchung der Kupferverbindung ist die von Raschig angegebene Zusammensetzung und Konstitution der Substanz selbst basiert.

Aber eben die Benutzung dieser Metallverbindungen in der Beweisführung von Raschig gibt zu ganz erheblichen Bedenken und Einwänden Anlaß, denen ich im folgenden Ausdruck geben möchte, weil es nur sehr wenigen Fachgenossen möglich oder lohnend erscheinen dürfte, die hierher gehörige umfangreiche Literatur kritisch zu überblicken.

Diese Einwände, welche sich aus meinen Arbeiten über die Verbindungen von Eisen- und Kupfersalzen mit dem Stickoxyd ergeben — Arbeiten, welche unter einem anderen Gesichtspunkte, nämlich wegen der Beziehungen dieser Reaktionen zum Gasbindungsvermögen der Blutfarbstoffe unternommen wurden³⁾ — sind, wenn ich mich auf das Wesentlichste beschränke, folgende:

¹⁾ Diese Z. **17**, 1398, 1777 (1904); **18**, 1281 (1905); **20**, 694 (1907); Berl. Berichte **40**, 4582 (1907).

²⁾ Diese Lösung wird im folgenden der Kürze halber als „blaue Säure“ bezeichnet.

³⁾ Über die Ferroverbindungen des Stickoxyds, Manchot und Zechentmayer, Liebigs Ann. **350**, 368 (1906); M. u. Huttner a. a. O. Liebigs Ann. **372**, 153 (1910). — Über die Verbindungen des Stickoxydes mit dem Eisen und dem Blutfarbstoff, Liebigs Ann. **372**, 179 (1910). — Über die Verbindungen des Stickoxydes mit Kupferoxydsalzen; Manchot, Liebigs Ann. **375** (September 1910). — Wegen experimenteller Einzelheiten vgl. auch die Arbeiten des Vf. Liebigs Ann. **370**, 241, sowie M. und Friedl. **359**, 100; M. und Brandt **370**, 286.

1. Die Nitrosisulfosäure ist nach Raschig „in konz. Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löslich; in schwächeren Schwefelsäuren zeigt sie eine geringfügige Rotfärbung.“

Die blaue Lösung, welche man durch Eintragen von Natriumnitrit und Quecksilber in Schwefelsäure erhält, entfärbt sich bekanntlich unter Entweichen von Stickoxyd. Es entsteht daher die Frage, ob beim Zusammenbringen von Stickoxyd mit Schwefelsäure auch umgekehrt die blaue Lösung der vermeintlichen Nitrosisulfosäure gebildet wird. Eine blaue Lösung entsteht aber hierbei nicht (vgl. 5.), wohl aber erhält nach Raschig Schwefelsäure durch Einleiten von Stickoxyd „eine schwach rötliche Farbe“, wobei Stickoxyd in beträchtlicher Menge gelöst wird⁴⁾. 25 ccm Schwefelsäure (95%) enthielten bei einem Versuch von Raschig 3 ccm NO bei 19° und 751 mm, also ganz bedeutend mehr als von Lunge⁵⁾ für die Löslichkeit des Stickoxydes in Schwefelsäure angegeben worden ist.

Im Gegensatz hierzu konnte ich niemals eine Färbung der Schwefelsäure durch Stickoxyd beobachten, ebensowenig konnte ich die von Raschig beobachtete hohe Löslichkeit des Stickoxydes in Schwefelsäure wahrnehmen. 100 ccm ca. 97,6%iger Säure lösten bei 0° und 757 mm nur 4,6 ccm NO. Dieser Wert, welcher übrigens nicht eine sehr genaue Zahl darstellen, sondern nur zur vergleichswise Orientierung dienen soll, ist nur so viel größer als der von Lunge angegebene (3,4 ccm NO bei 18° und 760 mm), wie etwa der Differenz von Lunge und meiner Versuchstemperatur entspricht. Dagegen wurde eine dem Werte von Raschig nahekommende Löslichkeit, ca. 12 ccm NO in 100 ccm Schwefelsäure, dann beobachtet, als rohe eisenhaltige Schwefelsäure zur Anwendung kam. Natürlich trat eben dann auch Rötung der Schwefelsäure ein.

Hiernach kann nicht der geringste Zweifel sein, daß die von Raschig bei den erwähnten Versuchen benutzte Schwefelsäure Spuren von Eisen enthielt.

Eine Lösung von Eisenvitriol in konz. Schwefelsäure wird, wie Desbassins bei seiner Entdeckung der Salpetersäurereaktion bereits 1835 beobachtet hat, durch Stickoxyd gerötet, und ich habe kürzlich mit F. Huttner a. a. O. gezeigt, daß hierbei eine Verbindung von einem Molekül FeSO₄ mit einem Molekül NO entsteht, die wir auch kristallisiert erhalten konnten. Eine Lösung von Ferrisulfat-Stickoxyd in Schwefelsäure enthält dagegen nach meinen Versuchen⁶⁾ 2 Mol. NO auf ein Atom Eisen chemisch gebunden; daher erklärt es sich auch, daß schon Spuren von Eisen die Löslich-

⁴⁾ Raschig, diese Z. **18**, 1290, 1323 (1905).

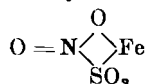
⁵⁾ Berl. Berichte **18**, 1393 (1885).

⁶⁾ Liebigs Ann. **372**, 179.

keit des Stickoxydes in Schwefelsäure ganz beträchtlich erhöhen⁷⁾.

2. Nach dem zuletzt Gesagten erklärt sich die von Raschig⁸⁾ angeführte Erscheinung, „daß oft genug die Säure aus dem Gay-Lussacturm rot von Nitrosisulfosäure (purple acid der Engländer) abfließt“, sehr einfach aus dem Eisengehalt dieser Säure. Diese „purple acid“ ist nichts weiter wie eine Lösung der Ferrosulfat- oder der Ferrisulfatverbindung des Stickoxydes.

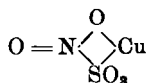
3. Die Braunfärbung, welche Stickoxyd in einer wässerigen Lösung von Eisenvitriol hervorruft, soll nach Raschig auf der Bildung des nitrosisulfosauren Eisenoxyduls



beruhen, welches beständiger als die freie Säure sein soll. Die Fähigkeit, solche Stickoxydverbindungen zu bilden, ist aber gar nicht auf das Sulfat des Eisenoxyduls beschränkt, sondern findet sich z. B. auch bei dem Ferrochlorid und dem Ferrohydroxyd. Diese Verbindungen der Ferrosalze mit dem Stickoxyd enthalten nach Manchot und Zechentmayer (a. a. O.) auf ein Atom Eisen ein Molekül Stickoxyd und sind wahrscheinlich Analoga der basischen Ferrisalze:



4. Ganz analog ist es unzulässig, die Löslichkeit des Stickoxydes in kupferhaltiger Schwefelsäure mit Raschig durch die Bildung von „nitrosisulfosaurem Kupfer“⁹⁾



erklären zu wollen, denn auch die Fähigkeit der Kupfersalze, Stickoxyd chemisch zu binden, ist gar nicht auf das Sulfat beschränkt; sie findet sich auch bei dem Kupferchlorid, CuCl_2 , in verschiedenen Lösungsmitteln. Qualitativ ist diese Eigenschaft des Chlorids bereits früher von Kohlschütter¹⁰⁾ beobachtet worden; auch in quantitativer Hinsicht verhalten sich Sulfat und Chlorid gleich, indem, wie ich kürzlich gezeigt habe (a. a. O.), beide Kupfersalze ein Molekül Stickoxyd chemisch binden.

5. Wenn die Salze einer Nitrosisulfosäure durch Zusammenbringen von Stickoxyd mit Kupfersulfat oder Eisensulfat entstünden — noch dazu in so glatter Reaktion —, so sollte die blaue Säure selbst beim Zusammenbringen von Schwefelsäure mit Stickoxyd doch wenigstens spurenweise ent-

stehen. Ich konnte aber selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft keine Blaufärbung einer Mischung von Stickoxyd und Schwefelsäure wahrnehmen (vgl. unter 1.).

Durch das Vorstehende wird meines Erachtens der Beweisführung von Raschig hinsichtlich der Nitrosisulfosäure der Boden völlig entzogen. Die Existenz einer Nitrosisulfosäure ist somit in keiner Weise begründet.

Mehrere dieser Einwände sind auch gegen die Theorie von Sabatier¹¹⁾ zu erheben, nach welcher die aus Stickoxyd und Kupfer-(Eisen-)sulfat entstehenden gefärbten Lösungen ebenfalls Salze derselben blauen Säure sind, welche Raschig Nitrosisulfosäure nennt¹²⁾. Sabatier hatte dieser blauen Säure die Konstitution einer Nitrosodisulfosäure, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{H})_2$, zuerteilt, indem er sie in etwas willkürlicher Weise als die Säure betrachtete, welche dem Fremyschen Salz zugrunde liegt, das Hantzsch und Sempfle als nitrosodisulfosaures Kalium, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, auffassen¹³⁾.

Die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupfer- und Eisensalzen haben aber nach dem Obigen mit der blauen Säure gar nichts zu tun; sie stehen zu ihr nur in einer zufälligen Beziehung, insofern man zur Erzeugung dieser Stickoxydverbindungen statt des gasförmigen Stickoxydes auch die blaue, Stickoxyd entwickelnde Lösung als NO zuführendes Mittel benutzen kann.

Die chemische Natur dieser blauen Substanz, welche nach der Ansicht verschiedener Forscher im Bleikammerprozeß eine wichtige Rolle spielt, bleibt also nach wie vor unaufgeklärt.

Für die Klärung dieser und anderer Fragen auf dem Gebiete der Schwefelstickstoffverbindungen, auf dem ja seit Fremys Zeiten ein fast unentwirrbares Material von sich teilweise widersprechenden Beobachtungen, Folgerungen und Theorien zusammengetragen ist, dürfte es jedoch eine erwünschte Erleichterung bedeuten, wenn jetzt erkannt ist, daß die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupfer- und Eisensalzen in dieses Gebiet überhaupt nicht hineingehören und daher zur Argumentation gar nicht herangezogen werden dürfen. [A. 211.]

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Schwefels in den hochprozentigen Legierungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadiums mit Eisen.

Von ERICH MÜLLER und BERNARDO DIETHELM.

(Eingeg. 10./9. 1910.)

(Literaturnachweis s. am Schluß.)

I. Einleitung.

Die hochprozentigen Legierungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadiums mit Eisen gewinnen eine immer größer werdende Bedeutung für

¹¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1417, 1479, 1537; **123**, 255.

¹²⁾ Lunge nennt sie „Sulfonitronsäure“, diese Z. **20**, 887 (1907).

¹³⁾ Vgl. hierzu Raschig, diese Z. **18**, 1304 (1905).

⁷⁾ Die käufliche rohe Schwefelsäure enthält bekanntlich meistens etwas Eisen. In den mir zu Händen gelangten Proben war — vielleicht zufälligerweise — stets nur Ferrisalz vorhanden.

⁸⁾ Diese Z. **20**, 720 (1907); **18**, 1322 (1905).

⁹⁾ Diese Z. **18**, 1308 (1905); Berl. Berichte **40**, 4583.

¹⁰⁾ Berl. Berichte **37**, 3044.