

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 48.

2. Dezember 1910.

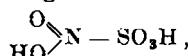
Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von F. RASCHIG.

(Eingeg. 12/10. 1910).

Nachdem seit ungefähr drei Jahren die chemische Welt mit Streitigkeiten über die Theorie des Bleikammerprozesses verschont geblieben ist, greifen neuerdings Jurisch¹⁾ und Wenzki²⁾ den Gegenstand wieder auf. Übereinstimmend verwerfen sie alles, was in den letzten 100 Jahren auf diesem Gebiete geleistet ist, und kehren zu der Theorie zurück, die schon im Jahre 1806 von Clement und Desormes aufgestellt wurde, zur „natürlichen Theorie des Bleikammerprozesses“ wie Jurisch sie nennt, die einfach eine direkte Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch nitrose Gase annimmt, wobei Stickoxyd entstehen soll, das dann durch den Sauerstoff der Luft wieder zu nitrosen Gasen oxydiert wird.

Jurisch führt keinerlei neue Versuche zur Stütze seiner Theorie an; ich hielt sie durch das vorhandene Tatsachenmaterial für genügend widerlegt und glaubte daher, auf eine Antwort verzichten zu können. Wenzki aber bringt neue, allerdings falsch verstandene Versuche; ihm gegenüber kann ich daher nicht schweigen. Bevor ich aber in eine kritische Würdigung der sog. natürlichen Theorie eintrete, möchte ich zunächst Verwahrung einlegen gegen die neue Nomenklatur, die sowohl Jurisch als auch Wenzki einzuführen suchen, da sie gar keine Vorteile bringt, aber den großen Nachteil, Verwirrung anzurichten. Betrachten wir zunächst den seit langer Zeit unter dem Namen der Bleikammerkrystalle bekannten Körper von der Zusammensetzung $HSNO_5$. Man nannte ihn, solange man seine Konstitution zu $O_2N \cdot SO_3H$ annahm, Nitrosulfosäure und später, wo man ihn für $ONO \cdot SO_3H$ hielt, Nitrosylschwefelsäure. Neuerdings ist durch glatte Reduktion³⁾ zu einer Verbindung der Konstitution



der Nitrosulfosäure, für welche die direkte Bindung von Stickstoff an Schwefel sicher gestellt wurde, die gleiche Bindung auch für die Bleikammerkrystalle zweifellos geworden. Damit wurde ihre Auffassung als Nitrosylschwefelsäure hinfällig, und der einzige wissenschaftlich begründete Name ist jetzt wieder Nitrosulfosäure oder, was im heutigen chemischen Sprachgebrauch auf dasselbe hinauskommt, Nitrosulfosäure. Jurisch aber macht geltend, der Körper enthalte weder NO, wie seine

Auffassung als Nitrosylschwefelsäure $ONSO_3H$ verlange, noch NO_2 , wie die Nitrosulfosäure O_2NSO_3H beanspruche, sondern er enthalte „tatsächlich N_2O_3 “. Er führt daher zum Andenken an R. Weber¹, der die Zusammensetzung der Kammerkrystalle zuerst festgestellt habe, für sie den Namen Webersäure ein.

Jurischs Betrachtungsweise ist mir vollkommen unverständlich. Mir scheint, er verwechselt das, woraus eine Substanz entsteht, mit dem, was nachher darin ist. Aber so wenig wie man vom Natriumsulfat, das aus Natriumhydroxyd und Schwefelsäure entsteht, sagen darf, es enthalte Natriumhydroxyd, so wenig darf man auch von den Kammerkrystallen, die sich aus Schwefelsäure und salpetriger Säure bilden, behaupten, sie enthielten N_2O_3 . Jurischs Kritik an den beiden alten Namen ist daher vollkommen unberechtigt, die Einführung eines neuen Namens ebenso und muß daher, weil sie nur Verwirrung stiften kann, abgelehnt werden.

Noch schlimmer liegt die Nomenklatur bezüglich der oben genannten Nitrosulfosäure $HO \cdot ONSO_3H$. Ich habe der merkwürdigen blau gefärbten Verbindung des vierwertigen Stickstoffs seinerzeit diesen Namen gegeben, weil sie die nächst höhere Oxydationsstufe der Nitrosulfosäure $ONSO_3H$ darstellt, und es allgemeiner Brauch ist, beim Übergang zu einer höheren Wertigkeitsstufe den Buchstaben o durch i zu ersetzen ($FeCl_2$ Ferrochlorid; $FeCl_3$ Ferrichlorid). Ich durfte, da vor meinen Untersuchungen Zusammensetzung und Konstitution dieses Körpers unbekannt war, mir wohl ein Recht auf Namensgebung zusprechen. Indes waren schon Lange und Berlin mit meiner Bezeichnung nicht zufrieden und schufen für denselben Körper das Wort Sulfonitronsäure. Jurisch hält es, bis man sich auf den richtigen Namen geeinigt haben wird, für angebracht, einen dritten einzuführen, und nennt die Substanz die „Bläue Säure“, und Wenzki hat auch damit noch nicht genug, sondern führt den Ausdruck „Nitrosylige Schwefelsäure“ in die Literatur ein.

Ich denke, jeder Vater hat ein Recht, zu verlangen, daß man sein Kind so nenne, wie er es getauft hat, besonders aber dann, wenn er keinen Phantasienamen gewählt hat, sondern einen Ausdruck, der zur Herkunft und Konstitution in Beziehung steht. Nitrosulfosäure entsteht durch Oxydation der Nitrosulfosäure und durch Reduktion der Nitrosulfosäure, steht daher chemisch zwischen ihnen und drückt diese Stellung nach meinem Gefühl auch läutlich ganz gut aus. Ich habe daher keinen Anlaß, zugunsten von anderen Namen auf die von mir gewählte Bezeichnung zu verzichten, und möchte vielmehr den Wunsch aussprechen, daß meine Kritiker ihr Besserwissen weniger an den Worten, als vielmehr am Inhalt meiner Arbeiten beweisen mögen.

1) Chemische Industrie 33, 137 (1910).

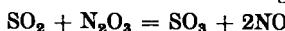
2) Diese Z. 23, 1707 (1910).

3) Diese Z. 18, 1302—1311 (1905).

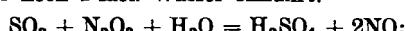
Jurisch und Wentzki greifen also die alte Theorie von Clement und Desormes, die später auch von Berzelius übernommen wurde, wieder auf. Sie erklären, es sei unnötig, nach Zwischenprodukten des Kammerprozesses zu fahnden; denn die Annahme einer direkten Oxydation der schwefligen Säure durch die höheren Stickoxyde, die hierbei den Sauerstoff der Luft katalytisch auf die schweflige Säure übertragen, reiche vollkommen zur Erklärung des Prozesses hin. Dem gegenüber muß es nur wundernehmen, daß von vielen Seiten hundert Jahre hindurch mit großem Aufwand von chemischer und auch von geistiger Arbeit nach diesen angeblich entbehrlichen Zwischenprodukten gesucht worden ist. Die von Jurisch wieder aufgestellte „natürliche Theorie“ hätten doch Davy, R. Weber, C. Winkler, Lunge und schließlich ich auch annehmen können. Wenn sie es nicht taten und eine einfache direkte Oxydation des Schwefeldioxyds ablehnten, so müssen sie doch wohl ihre gewichtigen Gründe dafür gehabt haben.

In der Tat ist dieser Grund zur Ablehnung der Theorie von Clement und Desormes auch schon im Jahre 1812 von Davy ganz klar ausgesprochen worden. Davy sagte sich: Wenn eine direkte Oxydation des Schwefeldioxyds durch höhere Stickstoffoxyde möglich ist, so sollte sie auch bei Abwesenheit von Wasser stattfinden. Er fand aber, daß trockenes SO_2 und NO_2 überhaupt nicht aufeinander einwirken, und er sah, daß erst beim Zufügen von Wasser die Reaktion eintritt, wobei eine Ausscheidung von weißen Krystallen, der Nitrosulfosäure, erfolgt, die bei weiterem Zusatz von Wasser in Schwefelsäure übergeht. Sein Schluß, daß die Schwefelsäurebildung nur unter Vermittlung eines die Elemente des Wassers enthaltenden Zwischenkörpers eintrete, war damals und ist auch heute noch vollkommen berechtigt; daß er diesen Zwischenkörper in den augenfällig in Erscheinung tretenden Kammerkrystallen entdeckt zu haben glaubte, ist bei der damaligen unzulänglichen Kenntnis der Schwefelstickstoffsäuren vollkommen erklärlich.

Der Folgerichtigkeit von Davys Überlegung geschieht auch dadurch kein Eintrag, daß Jurisch vorsichtiger Weise nicht die Gleichung



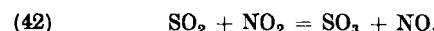
seiner natürlichen Theorie zugrunde legt, sondern daß er noch 1 Mol. Wasser einführt:



dann man muß doch immer wieder fragen: Wenn schon eine Oxydation des Schwefeldioxyds nach der obigen zweiten Gleichung zu Schwefelsäure möglich ist, warum tritt nicht im Sinne der ersten Gleichung eine Oxydation des Schwefeldioxyds zum Trioxyd ein?

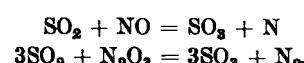
Ich weiß nun nicht, ob Wentzki auf diesen inneren Widerspruch in der Auffassung von Jurisch gestoßen ist, oder ob er aus sich selbst heraus zu der Meinung gekommen ist, daß in dem Augenblick, wo man Wasser in die Bildungsgleichungen einführt, man die Bildung von wasserstoffhaltigen Zwischenkörpern nicht mehr von der Hand weisen könne. Jedenfalls haut er einfach den gordischen Knoten durch und stellt, obwohl er selbst

zu Anfang seiner Abhandlung die von Davy beobachtete Tatsache erwähnt, daß SO_2 und NO_2 , trocken zusammengebracht, nicht miteinander reagieren, für den Kammerprozeß einfach die Gleichung auf:



Und damit man auch nicht auf die Vermutung komme, er habe das Wasser in dieser Gleichung nur vergessen, so fährt er im Text fort: „das gebildete Schwefeltrioxyd löst sich weiter in der Bodensäure auf.“ Er ist also allen Ernstes der Meinung, die Reaktion trete ohne Wasserzusatz ein und führe zuerst zum Schwefeltrioxyd: und er stützt sich dabei auf einen Versuch, in dem er ein getrocknetes Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft über eine stetig geschüttelte nitrose Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 leitete und dabei Schwefelsäurebildung feststellte. Er rechnet aus der Dampfspannung dieser Schwefelsäure aus, daß im Luftraum über ihr nur sehr geringe Mengen von Wasserdampf vorhanden sein können, in 100 ccm nur 1 mg; und er meint, daraus schließen zu dürfen, daß nennenswerte Mengen von Nitrosylschwefelsäure oder auch von anderen wasserstoffhaltigen Zwischenkörpern nicht gebildet werden können. Er übersieht aber dabei, daß die den Boden seines Apparates bedeckende, ständig geschüttelte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 dauernd Wasserdampf an die Luft über ihr abgibt, sobald eine chemische Reaktion in diesem Luftraum den Feuchtigkeitsgehalt unter das normale Maß fallen macht. Es ist sehr schade, daß Wentzki nicht noch einen kleinen Schritt weiter gegangen ist und versucht hat, seine Auffassung dadurch zu bestätigen, daß er in seinen Apparat eine nitrose Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,82, also eine konz. Schwefelsäure, füllte. Er würde dann gesehen haben, daß keine Reaktion eintritt, und seine Abhandlung wäre wahrscheinlich ungeschrieben geblieben.

In der Tat kann man nitrose Gase mit Schwefeldioxyd gemischt, mit oder ohne Zusatz von Luft, bei Ausschluß von Feuchtigkeit tage-, wochen- und monatelang aufbewahren, ohne daß die geringste Reaktion eintritt. Eine Entstehung von Schwefeltrioxyd auf diesem Wege ist vollständig ausgeschlossen. Fügt man eine geringe Menge Wasser hinzu, so kommt die Reaktion augenblicklich in Gang; sie hört aber sofort wieder auf, wenn diese Feuchtigkeitsmenge zur Bildung von Nitrosulfosäure verbraucht ist. Auch Jurischs Auffassung, der zwar in seiner Gleichung des Kammerprozesses, wie schon oben dargelegt, 1 Mol. Wasser mitwirken läßt, der aber später meint: bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser können unter Umständen sogar die gefürchteten Reaktionen eintreten:



die eine Zerstörung von Salpeter bedeuten, ist damit unmöglich gemacht; diese gefürchteten Reaktionen gibt es nicht.

Wenn ich nun hoffen darf, daß die direkte Bildung von Schwefeltrioxyd im Kammerprozeß nach Wentzki und die natürliche Theorie nach Jurisch durch vorstehendes genügend widerlegt erscheinen, so will ich doch die Gelegenheit benutzen,

um auf eine wenig bekannte Eigentümlichkeit dieses Prozesses hinzuweisen, die ebenfalls mit der Annahme einer direkten Oxydation des Schwefeldioxyds nicht vereinbar ist, sondern das Vorliegen von Zwischenreaktionen gebieterisch fordert. Man sollte nämlich annehmen — und nimmt wohl auch zumeist an — daß der Bleikammerprozeß um so schneller, glatter und vollständiger verläuft, je mehr Sauerstoff in dem Gasgemisch, das man in die Kammer schickt, enthalten ist. Ein solcher Verlauf wird für den Fall, daß man an eine direkte Oxydation des Schwefeldioxyds durch Vermittlung der katalysierenden Stickoxyde glaubt, auf Grund des Massenwirkungsgesetzes sogar direkt verlangt werden müssen. In Wirklichkeit nimmt aber die Leistung eines Kammersystems mit der Zunahme des Sauerstoffgehaltes der Kammergase nur bis zu einem gewissen Optimum zu, wird aber wieder schlechter, wenn man den Sauerstoffgehalt der Gase noch höher treibt. Ich verdanke die Kenntnis dieser Tatsache den brieflichen Mitteilungen des Herrn Josef Sauer sch n i g, Fabrikdirektor in Mexiko. Sauer sch n i g leitet eine Schwefelsäurefabrik und verwendet Schwefel als Rohmaterial. Infolgedessen ist es ihm ein Leichtes, Gase mit abnorm hohem Sauerstoffgehalt in die Kammer zu leiten, bis zu 12—13% O, und trotzdem in ihnen das Schwefeldioxyd auf einer Höhe von 8—9% zu halten, wie es für unsere deutschen Verhältnisse, wo man Kies oder Blende verwendet, als normal gilt. Regelmäßig beobachtet er in solchem Falle ein schlechtes Arbeiten der Kammer, ein direktes Versagen der Reaktion. Er schreibt mir darüber am 17./5. 1907 folgendes:

„Ich habe beobachtet, daß, wenn wir mit dem Gehalt der Eintrittsgase an SO_2 stark herunterkommen, daß dann die Kammer sehr schlecht arbeiten, fast ebenso schlecht als bei Mangel an O. Die Temperatur in der ersten Kammer sinkt ganz bedeutend, der Prozeß geht nach hinten, ohne vollendet zu werden, und trotz enormem Salpeterverbrauch ist kein richtiger Gang zu erzielen. Nun wird zwar immer gesagt, daß bei zu schwachen Eintrittsgasen die Reaktion sich verlangsamt durch die Verdünnung, daß also bei einem gegebenen Kammerraum durch verd. Gase die Menge der pro Raumeinheit produzierten Säure sinkt, daß der höhere Salpeterverbrauch bedingt ist, um die Reaktion zu beleben, die durch die Verdünnung sich verlangsamt. Ich kann mich mit dieser Erklärung nicht zufrieden geben und will Ihnen zum Beweise folgendes vorlegen:

Normale Ofengase haben nach L u n g e folgende Zusammensetzung:

Rohmaterial	Schweflige Säure	Sauerstoff	Stickstoff
Schwefel.	11,3	9,7	79
Schwefelties.	8,6	9,9	81,5
Zinkblende.	8,1	9,7	82,2;

wenn man noch die Bildung von SO_3 in Rechnung nimmt, so stellt sich der Gehalt der Eintrittsgase an SO_2 im Verhältnis zum Sauerstoff in jedem Falle annähernd auf 1:1.

Wenn man nun bei Einsatz von Rohschwefel die Eintrittsgase so verdünnt hält, daß der Gehalt 8,6% SO_2 beträgt, also in der gleichen Stärke wie normale Kiesgase, so arbeitet die Kammer sehr schlecht bei hohem Salpeterverbrauch und schlechtem Ausbringen.

Die Verdünnung ist dabei doch nicht derartig, daß diese an und für sich diesen schlechten Gang veranlassen sollte, da doch Kiesgase von dieser Stärke sehr gut arbeiten, ja sogar bei diesem Gehalte an ihrer obersten Grenze sind. Um den Einwand zu widerlegen, daß ev. die Kammer nicht genügend Kubikinhalt hätten, um das vermehrte Gasquantum aufarbeiten zu können, habe ich die Kammer bei 8,6% Gasen mit einem um 40% geringeren Einsatz gehalten. Wenn also ein Luftüberschuß nichts anderes zur Folge hätte, als die Reaktion zu verlangsamen, so hätte bei diesem geringen Einsatz der Prozeß doch normal verlaufen müssen, das war aber nicht der Fall. Trotz geringem Einsatz blieben die Kammer blaß, und der Prozeß abnormal.

Aus dem Gehalte solcher verd. Eintrittsgase glaube ich, eine Erklärung für diesen Vorgang zu finden.

Das Gas ist zusammengesetzt aus:

Schweflige Säure	8,6%
Sauerstoff	12,4%
Stickstoff	79,0%

Wie Sie nun sehen, hat dieses Gas einen bedeutenden Überschuß an Sauerstoff gegenüber dem von Kiesgas mit 8,6% SO_2 .

Das Verhältnis von O zu SO_2 ist 1,5 zu 1, gegen 1 zu 1. Meine Ansicht ist, daß der Sauerstoff im Überschuß nicht bloß mechanisch oder physikalisch schädlich für den Prozeß ist, sondern direkt im chemischen Sinne. Ich nehme an, daß bei einem Sauerstoffüberschuß ein höheres Oxyd des Stickstoffes sich bildet, welches das SO_2 langsamer oxydiert als das normal im Kammerprozeß vorhandene Oxyd des Stickstoffes. Aus diesem Grunde betrachte ich den Sauerstoffüberschuß als sozusagen ein Gift.“

Auf meine Rückfrage, ob nicht etwa die störenden Erscheinungen und der hohe Salpeterverbrauch in dem von Sauer sch n i g gekennzeichneten Falle darauf zurückzuführen seien, daß hier die bekannten hoch oxydierten nitrosen Gase entstehen, die sich im Gay-Lussac schlecht absorbieren, so daß dieser viel rote Dämpfe entläßt, bestreitet Sauer sch n i g dies ausdrücklich und schreibt am 7./2. 1908:

„Sie frugen mich, ob der hohe Salpeterverbrauch bei hohem O-Gehalte nicht durch schlechte Absorption der nitrosen Gase im Gay-Lussac verursacht ist, und denken dabei an das bekannte Totlegen der letzten Teile des Systems. — Nun, das ist gar nicht der Fall. — Jedesmal, wenn zu schwache Gase auftreten, zeigt die Kammer das Bild einer schlecht gehenden, also der Prozeß geht vorne langsam, die Temperatur der ersten Kammer fällt, rückwärts steigt sie, der Prozeß geht nach hinten, die letzte Kammer wird blaß, und die Nitrosen fallen; das Bild ist ganz, wie wenn es an O mangeln würde oder an Salpeter. — Wenn ich also bei Schwefeleinsatz mit den Ofengasen unter das Normale von 10—11% SO_2 komme, gehen die Kammer direkt schlecht und desto schlechter, je schwächer die Gase werden. — Durch erhöhten Salpetereinsatz kann man aber, selbst bei dünnen Gasen — aber, wohl zu unterscheiden — solchen mit O-Überschuß, ganz gut arbeiten. — Es ist also durchaus nicht so, als wenn in diesem Falle die salpetrigen Gase schlecht absorbiert werden, nein, es ist, als ob der Salpeter durch den O-Überschuß sich in eine Verbindungsform ver-

wandle, die nicht mehr die Reaktionsfähigkeit besitzt, wie die normal im Kammerprozeß befindlichen; dadurch wird die Reaktion verzögert, und *S a l p e - t e r m a n g e l* tritt auf.

Ich muß noch hervorheben, daß ganz dasselbe Bild der blassen, salpeterarmen Kammer austritt, wenn ich solche abnormalen Gase habe bei einem Einsatz, der nur 60% der Leistungsfähigkeit des Systems entspricht. — Während also normale Gase bei vollem Einsatz tadellos arbeiten, geht es nicht bei bloß 60% Einsatz und zu schwachen Gasen. — Also der Einwand, daß es an Kammerraum mangeln sollte, ist hinfällig. — Hier sind diese Erscheinungen so allbekannt, daß es ganz selbstverständlich ist, auf die Gase zu achten, daß sie nicht unter 10% kommen, denn jeder weiß es, daß die Kammer dann blaß wird.“

Unter dem 23.8. 1910 hat *Sauerschning* seine Beobachtungen noch vervollständigt:

„Infolge Auftretens neuer Tatsachen komme ich heute auf mein altes Steckenpferd zurück, den Sauerstoffüberschuß im Kammerprozeß und seine Schädlichkeit. Ich will in meinen folgenden Ausführungen den O-Gehalt der Endgase angeben, wobei ich solche Kammersysteme ausnehme, die durch Einziehen von falscher Luft und bei saugenden Kammern oder Türen einen großen Sauerstoffgehalt in den Endgasen haben; es handelt sich also nur um solche Fälle, wo der O in den Endgasen mit dem der Anfangsgase im Einklang steht. Bei meinem Rohschwefeleinsatz habe ich wiederholt beobachtet, daß die Gase im Austritt am besten zwischen 5 und 6% O haben müssen. Darunter treten die bekannten Erscheinungen des *O-Mangel* auf. Aber schon bei 7%, bei mehr natürlich immer stärker, zeigt sich der Einfluß des O-Überschusses. Nach *Lung* würde da der Kammerprozeß sich im Anfang nicht wesentlich ändern, sondern erst in der letzten Kammer soll sich anstatt N_2O_3 die N_2O_4 bilden, die dann schlecht absorbiert wird und zu Salpeterverlusten führen würde. Danach würde also der Salpeterverlust durch schlechte Absorption entstehen. Das ist nun nicht der Fall. Bei O-Überschuß und bei Rohschwefel ist man dieser Gefahr sehr leicht ausgesetzt, geht der Prozeß schon in der ersten Kammer zurück, er zieht nach hinten, die Kammer und auch die Laternen vor dem *Gay-Lussac* werden blaß. Bei Endgasen mit 10 bis 11% O ist dann selbst bei großen Salpetergaben nichts mehr zu erreichen, während bei 7—8% damit noch Abhilfe geschafft wird, aber immer bleibt der Kammergang mangelhaft. Es ist Ihnen ja bekannt, daß man bei Kiesen und Blende nicht gern unter 6% SO_2 geht, weil dann der Salpeterverbrauch zu groß wird. Man nahm auch bis jetzt an, daß man mit Gasen von 4% SO_2 schon nicht mehr rentabel einen Kammerprozeß führen kann, wegen zu großem Salpeterverbrauch. Die bis heute gültige Erklärung dafür war, daß bei so verdünnten Gasen die Reaktion nicht mehr so rasch vor sich gehen kann, ohne großen Aufwand an Salpeter. Dagegen spricht direkt das Verhalten der Gase von Rohschwefel. Wenn die Endgase hier 8% O haben, so enthalten die Eintrittsgase noch immer 9,5% SO_2 . Wenn die Eintrittsgase hier 8% SO_2 haben, so würden 11% O in den Endgasen bleiben. In diesem Falle aber arbeitet die Kammer selbst bei übergroßen Salpetergaben ganz schlecht. Bei Kiesen und Blenden ist es schon schwer, auf Endgase mit so viel O zu kommen. Wenn aber durch schlechte

Ofenkonstruktion, oder wenn das Röstgut vieler Durcharbeitung bedarf, viel überschüssige Luft eingezogen wird, so kommt man zu Gasen mit weniger als 5% SO_2 , und diese verlangen den großen Salpeterverbrauch. Es ist aber dennoch möglich, mit Gasen von sogar nur 3,5% SO_2 einen regelmäßigen Kammerbetrieb zu führen, das beweist die große Anlage in *Ducktown*, Tennessee. Dort werden mit Gasen von 3,5% SO_2 und aber auch 3,5% CO_2 per Kubikmeter Kammerraum 5,2 Kt 50grädiger Säure produziert. Ich mache aufmerksam auf den CO_2 -Gehalt. Die Schädlichkeit dieses Gases wurde behoben, worüber keine Angaben gemacht werden, aber für meine Ausführungen haben die 3,5% CO_2 einen großen Wert. Denn dadurch wird der Überschuß weggeschafft, und ich bin sicher, daß dort die Endgase deshalb nicht mehr als 3—4% O haben werden. Darin liegt die Bestätigung meiner Ansicht über die Schädlichkeit des O-Überschusses.

Nun die Erklärung dafür:

Ich nehme an, daß schon in der ersten Kammer durch den O-Überschuß sich N_2O_4 bildet, die dann zur Hälfte als N_2O_3 wieder an dem Prozeß teilnimmt und zur anderen Hälfte sich in Salpetersäure verwandelt, die von der Bodensäure aufgelöst wird und so aus dem Prozeß austritt. Ich habe nie lange genug mit solchen Gasen gearbeitet, daß ich eine unfehlbare Bestätigung dieser Ansicht beibringen könnte, aber ich habe doch gefunden, daß die Bodensäuren in diesem Falle und besonders in der ersten Kammer Salpetersäure enthalten und das bei einer Grädigkeit dieser Säure von 53° Bé.“

Aus alle dem geht wohl mit Sicherheit hervor, daß eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes der Kammergase über das Normale hinaus eine Verlangsamung der Reaktion bedeutet. Würde aber diese Reaktion, wie *Jurisch* und *Wentzki* aufstellen, eine direkte Oxydation des Schwefel-dioxyds durch Sauerstoff sein, so wäre vielmehr eine Beschleunigung zu erwarten. Auch von diesem Gesichtspunkte aus ist also die direkte Oxydation unter dem Einflusse der katalysierenden Wirkung der Stickoxyde zu verwerfen; und wir müssen notgedrungen bei der Annahme von Zwischenprodukten verbleiben. Betonen will ich aber doch, daß gerade die *Sauerschning*schen Beobachtungen zu den Zwischenkörpern, die ich für den Kammerprozeß annehme, ausgezeichnet stimmen. Denn sowohl die Nitrosulfosäure, als auch die sich sofort daraus bildende Nitrosulfosäure gebrauchen zu ihrer Entstehung salpetrige Säure. Nun habe ich aber nachgewiesen⁴⁾, daß Stickoxyd bei Oxydation durch Luft anfangs ein Erstprodukt liefert, das sich in Schwefelsäure glatt zu salpetriger Säure löst, und daß dieses Erstprodukt bald — und zwar um so schneller, je mehr Sauerstoff anwesend ist — in ein Nachprodukt übergeht, das beim Lösen halb salpetrige Säure und halb Salpetersäure liefert. Die Erörterung der wahren chemischen Zusammensetzung von Erstprodukt und Nachprodukt, die man nach den früheren Begriffen als N_2O_3 und N_2O_4 auffassen würde (wie *Sauerschning* in seinem letzten Briefe), die aber nach meinen Ermittlungen $Iso-N_2O_4$ und $Iso-N_2O_5$ ist, lasse ich

⁴⁾ Diese Z. 18, 1281—1302 (1905); 20, 694 bis 701 (1907).

hier absichtlich aus dem Spiele, zumal Veröffentlichungen von berufener Seite über diesen Gegenstand in Aussicht stehen. Es genügt die Feststellung, daß nur das Erstprodukt glatt salpetrige Säure liefert und daher zur schlanken Oxydation mit Schwefeldioxyd im Sinne meiner Theorie geeignet ist, daß das Nachprodukt dagegen zur Hälfte in Salpetersäure übergeht, die für den Kammerprozeß ziemlich wertlos ist. Ist viel Sauerstoff in den Kammergasen, wie bei den Versuchen von Sauer schnig, so geht ein wesentlicher Teil des Erstproduktes, bevor es sich als salpetrige Säure hat in dem Schwefelsäurenebel, der die Kammer erfüllt, lösen können, in das Nachprodukt über; dieses löst sich halb zu salpetriger Säure, die normal mit Schwefeldioxyd reagiert, und halb zu Salpetersäure, welche teilweise oder ganz verloren geht. Es kommt also zu einer Fehlreaktion, die zu Salpeterverlusten führt. Ist der Sauerstoffüberschuß der Kammergase nicht allzu groß, so tritt diese Fehlreaktion nur in geringem Maße auf; und man vermag sie durch vermehrte Salpeterzufuhr auszugleichen. Ist aber allzu viel Sauerstoff da, so nimmt sie eine so große Ausdehnung an, daß, wie Sauer schnig sagt, die Kammer „selbst bei übergroßen Salpetergeben ganz schlecht arbeitet.“

Man sieht also klar, daß alle Beobachtungen, die man im Laboratorium und im Großbetriebe am tatsächlichen Verhalten der Gemische von Schwefeldioxyd, Luft, nitrosen Gasen und Wasser macht, zwingend dahin zusammenlaufen, daß eine direkte durch einen Katalysator beschleunigte Oxydation des Schwefeldioxyds ausgeschlossen erscheint, und daß die Schwefelsäurebildung nur durch Entstehen und Vergehen von Zwischenkörpern zu erklären ist. Nach weiteren Gründen gegen die Auffassungen von Jurisch und von Wenzki braucht man also nicht mehr zu suchen; und es bleibt mir nur noch übrig, zu widerlegen, was sie gegen die Zwischenkörpertheorie überhaupt und speziell gegen die von mir aufgestellte anführen. In dieser Hinsicht kann ich mich gegen Jurisch sehr kurz fassen; sein Grund ist, daß „Zwischenkörper bei normalem Kammerbetrieb nicht entstehen, weil, wenn sie entstünden, sie sofort zersetzt werden würden.“ Etwas deutlicher, wenn auch für mich genau so unverständlich, meint er offenbar diesem Gedanken in folgenden Sätzen Ausdruck verliehen zu haben:

„Das Molekül H_2SO_4 ist sehr beständig, und die in ihm enthaltenen Atome schließen sich mit so großer Energie zu H_2SO_4 zusammen, daß seine Bildung in der Bleikammer nicht wieder rückgängig zu machen ist, nachdem sie stattgefunden hat. Die Bildung von H_2SO_4 in der Bleikammer ist ein nicht umkehrbarer Prozeß. Die Befriedigung dieser starken Affinitäten soll nun nach Lunge und Raschig aufgehoben werden, um zuerst ganz unstabile Zwischenprodukte entstehen zu lassen. Wie soll das möglich sein? Offenbar müssen Lunge und Raschig irgend eine bisher unbekannte Kraft wirksam sein lassen, welche die Befriedigung der stärkeren Affinitäten hemmt, ja fortgesetzt so weit verhindert, daß die Atome sich nur zu ephemeren Gebilden vereinigen. Im nächsten Moment aber müßte die gewaltige unbekannte Kraft wieder außer Wirksamkeit gesetzt werden,

damit die einzelnen Atome endlich zu H_2SO_4 zusammenetreten können.“

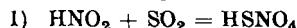
Ich kann darauf nur entgegnen, daß die genannte gewaltige Kraft gar nicht unbekannt ist. Wir sehen sie jederzeit, wenn wir Schwefel an feuchter Luft verbrennen und das entstehende Gemisch von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf tage-, wochen- und monatelang aufbewahren können, ohne daß Schwefelsäure entsteht. Hier ist es ganz handgreiflich, daß, um mit Jurisch zu reden, die starken Affinitäten nicht befriedigt werden, obwohl alle Gelegenheit dazu gegeben ist. Und was den Vorwurf gegen die Zwischenkörper anlangt, daß sie sich unter den vorliegenden Bedingungen „sofort“ wieder zersetzen, also gar nicht entstehen können, so übersieht Jurisch ganz, daß die Instabilität ja gerade zum Begriff des Zwischenkörpers gehört. Selbstverständlich muß der Zwischenkörper nicht nur beim Bleikammerprozeß, sondern bei jeder Katalyse, wo man mit solchen rechnet, weniger beständig sein, als das Endprodukt. Denn wäre es umgekehrt, so würde der Zwischenkörper eben selber Endprodukt sein. Ein Hinwegdisputieren von zersetzbaren Zwischenkörpern, wie Jurisch es will, bedeutet also nichts anderes als das Leugnen von Zwischenkörpern bei der Katalyse überhaupt. Mit einem solchen Versuch würde aber Jurisch bei unseren physikalischen Chemikern, die im Gegenteil bestrebt sind, wo es nur irgend angeht, mit Zwischenkörpern zu rechnen, auf großen Widerstand stoßen.

Es ist also geradezu notwendig, daß die Zwischenkörper so beschaffen sind, daß sie unter den gegebenen Umständen — ich will nicht sagen sofort, wie Jurisch es ausdrückt, denn das geht zu weit, aber doch, daß sie bald zersetzt werden. Es müssen eben gerade kurzelbige Körper sein, die eine solche Rolle spielen können; und die Feststellung, daß eine bestimmte Substanz unter den obwaltenden Umständen eine gewisse, wenn auch sehr kurze Zeit, bestehen kann, ist für ihre Rolle als Zwischenprodukt ein genügender Befähigungsnachweis. Jurischs Folgerung aber, daß Körper, die sich bald oder, wie er sagt, „sofort“ wieder zersetzen, gar nicht erst entstehen können, ist ein Trugschluß und sowohl durch Theorie wie durch Praxis längst widerlegt. Wäre sie richtig, so würden wir überhaupt keine instabilen Körper kennen. Sie würde richtig sein, wenn das Entstehen der labilen Körper auf demselben Wege erfolgte, wie ihr Vergehen. Aber das ist ja gerade bei den Zwischenkörerkatalysen nicht der Fall. Entstehung und Zerfall erfolgen ja hier stets in verschiedener Art; und es liegt nicht das geringste grundsätzliche Hindernis vor, anzunehmen, daß bei der Schwefelsäurebildung im Kammerprozeß sich zuerst aus schwefriger und salpetriger Säure Nitrosulfosäure bildet, daß diese dann mit Hilfe eines zweiten Mol. salpetriger Säure sich zu Nitrosulfosäure oxydiert, und daß letztere sich schließlich in Stickoxyd und Schwefelsäure aufspaltet.

Gehe ich jetzt zu den Einwendungen über, die Wenzki gegen meine Theorie zu machen hat, so finden wir eine solche Fülle von falschen Beobachtungen, unrichtigen Auffassungen meiner früheren Auseinandersetzungen und schließlich auch von ungerechtfertigten Schlüssen, daß ich genötigt

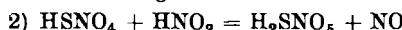
bin, sie ausführlicher zu behandeln. Fangen wir beim Anfang an.

Meine erste Gleichung



gibt an, daß zuerst je 1 Mol. salpetrige Säure und 1 Mol. Schwefeldioxyd zu Nitrososulfosäure ONSO_3H zusammentreten. Die Gültigkeit dieser Gleichung habe ich schon vor einer Reihe von Jahren in einem Vortrage⁵⁾, der bei Gelegenheit der Mannheimer Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Heidelberg gehalten wurde, durch eine Reihe von quantitativen Versuchen nachgewiesen. Wentzki führt dagegen an, daß er das Eintreten dieser Reaktion „aus gewissem Grunde bestreiten muß.“ Ich glaube, da er sich über diesen Grund nicht weiter ausläßt, das Urteil darüber der öffentlichen Meinung überlassen zu können.

Meine Gleichung



sagt aus, daß die nach Gleichung 1) entstandene Nitrososulfosäure durch ein zweites Mol. salpetriger Säure zu Nitrososulfosäure oxydiert wird, wobei nebenbei Stickoxyd entsteht. Auch ihre Gültigkeit ist in einer ausführlichen Darlegung durch Versuche bewiesen worden⁶⁾. Wentzki meint, diese Reaktion könne nicht eintreten, „weil bei überschüssigem Schwefeldioxyd kein zweites Molekül HNO_2 disponibel“ sei. Das ist aber kein Einwand, der ernst zu nehmen wäre; denn Wentzki setzt hierbei voraus, daß Nitrososulfosäure weniger leicht mit salpetriger Säure in Reaktion tritt, als schweflige Säure. Da er aber nicht weiß, wie sich Nitrososulfosäure unter Bleikammerbedingungen verhält, so steht gar nichts im Wege, gerade das Gegenteil anzunehmen, zumal alle Beobachtungen im Laboratorium⁷⁾, wie an der Kaminer selbst, damit stimmen. Gerade so, wie man beim Erwärmen von viel Natriumnitritlösung mit ganz wenig Bisulfit ausschließlich das dritte Reaktionsprodukt, das Nitrosulfosäurenatrium $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ bekommt und keine Spur von den beiden ersten Phasen der Reaktion, dem nitrososulfosäuren Natrium ONSO_3Na und dem hydroxylaminidisulfosäuren Natrium $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, trotzdem doch eigentlich, um mit Wentzki zu reden, schon für diese zweite Phase kein zweites Molekül Bisulfit disponibel ist, so geht auch umgekehrt viel Schwefeldioxyd und wenig salpetrige Säure unter Kaminerbedingungen in der Weise zusammen, daß zuerst ein Molekül salpetrige Säure mit Schwefeldioxyd nach Gleichung 1) reagiert, und mit dem Produkt, der Nitrososulfosäure gleich darauf ein zweites Molekül in Wechselwirkung tritt. Nachweisen läßt sich daher in der Bleikammer nur das Produkt der Gleichung 2), die blaue Nitrosulfosäure.

Nun ruft freilich Wentzki emphatisch aus: „Irgend ein Beweis dafür, daß Nitrososulfosäure in der Bleikammer oder unter Bleikammerbedingungen entsteht, ist weder von Raschig, noch von Lunge und Berlin erbracht worden.“ Das stimmt aber gar nicht. Erstens habe ich in der Tat in einer Kammersäure Nitrososulfosäure ge-

funden⁸⁾ und auch genau beschrieben, wie man sie nachweist. Zweitens sagt Wentzki selbst zu Eingang seiner Abhandlung: „Diese blaue Verbindung, von den Engländern Purple acid genannt, ist beim Bleikammerbetrieb öfters beobachtet worden.“ Und schließlich hat ja Wentzki sie in seinem gläsernen Versuchsapparat in einer Schwefelsäure von der ungefähr Konzentration der Kammersäure entstehen sehen, wenn er auch angibt, daß die Blaufärbung der Säure nur sehr gering war.

Es bleibt aber noch der Hauptgrund zu widerlegen, den Wentzki gegen das Bestehen meiner Gleichung 2) anführt. Er sagt: „Die Nitrososulfosäure wird durch schweflige Säure weiter reduziert. Ich habe Grund, anzunehmen, daß bei der Reduktion Stickoxydul entsteht. Falls beim Bleikammerprozeß Nitrososulfosäure als Zwischenprodukt auftreten sollte, müßten durch Reduktion derselben zu N_2O große Verluste an Salpeter entstehen. Da Stickoxydul nicht oder nur in kleinen Mengen im Bleikammerprozeß auftritt, so kann die Nitrososulfosäure dort als Zwischenstufe nicht in Frage kommen.“ Ich will davon absehen, Kapital daraus zu schlagen, daß die unbewiesene Annahme in Wentzki's zweitem Satz sich im dritten schon zur positiven Gewißheit, aus der er weittragende Folgerungen zieht, verdichtet hat, sondern ich will gleich feststellen, daß die Behauptung, Nitrososulfosäure werde durch schweflige Säure reduziert, einfach falsch ist. Wentzki hat sie auch gar nicht bewiesen, sondern er hat nur gesehen, daß eine blaue Lösung von Nitrososulfosäure beim Durchleiten von Schwefeldioxyd ihre Farbe verlor; und er hat daraus auf eine Reduktion geschlossen. Hätte er aber, wie ich es getan habe, ein anderes indifferentes Gas, wie Kohlensäure, Luft oder Wasserstoff durchgeleitet, so würde er die gleiche Entfärbung beobachtet haben. Sie beruht eben nicht auf einer Reduktion, sondern auf einer durch einen Gasstrom beliebiger Art beschleunigten Spaltung einer labilen chemischen Verbindung, wie es die Nitrososulfosäure einfall ist, in einen gasförmigen und einen flüssigen Teil, nämlich in Stickoxyd und Schwefelsäure nach der Gleichung:



Daß dem so ist, geht ganz klar daraus hervor, daß man die gleiche Entfärbung auch ohne Gasstrom, einfach indem man die blaue Säure unter ein Vakuum setzt, bewirken kann. Läßt man nachher Luft zutreten, so bilden sich rote Dämpfe, ein Beweis, daß bei der Entfärbung der blauen Säure Stickoxyd entwichen ist. Und daß sie durch Schwefeldioxyd nicht reduziert wird, kann man leicht belegen, indem man sie durch Lösen in viel konz. Schwefelsäure so stabil macht, daß ein Gasstrom und auch ein Vakuum sie nicht mehr entfärben. Durch eine solche Lösung kann man auch Schwefeldioxyd stundenlang leiten, ohne daß Entfärbung eintritt.

Schließlich führt Wentzki noch gegen mich ins Feld, daß er beim Überleiten eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Luft über eine nitroso Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5, wobei reichliche Schwefelsäurebildung eintrat, keine Blaufärbung

⁵⁾ Diese Z. 17, 1398—1420 (1904).

⁶⁾ Diese Z. 18, 1311—1315 (1905).

⁷⁾ Diese Z. 18, 1312—1313 (1905).

⁸⁾ Diese Z. 18, 1314—1315 (1905).

der Säure durch Bildung von Nitrosulfosäure sehen konnte, wenigstens nicht zu Anfang. Gegen Schluß beobachtete er sie allerdings doch, wenn auch schwach. Auch diese Erscheinung ist leicht zu erklären. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 ist schon erheblich schwächer, als Kammersäure; sie hat nur rund 48° Bé., und in einer solchen Säure ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrosulfosäure so groß, daß nur immer sehr kleine Mengen von ihr, die sich der Beobachtung entziehen, vorhanden sein können. Es kommt dazu, daß eine nitrose Schwefelsäure, wie sie Wentzki anwandte — er sagt das auch selbst — gelb gefärbt ist, so daß eine schwache Blaufärbung in ihr schon wegen der vorhandenen Gelbfärbung nicht wahrnehmbar ist. Gegen Schluß aber ist infolge von Schwefelsäurebildung das spez. Gew. auf 1,53 gestiegen, zugleich ist die Nitrose, und damit die Gelbfärbung, verschwunden, und da sieht auch Wentzki die Blaufärbung als Zeichen des Vorhandenseins von Nitrosulfosäure auftreten. Hätte er nur ein klein wenig stärkere Säure genommen, nämlich solche von 1,55 spez. Gew. = 51° Bé. und, um die Nitrosulfosäure durch ihr intensiver gefärbtes Kupfersalz deutlicher sichtbar zu machen, etwas Kupfersulfat darin gelöst, so hätte er die intensive Blaufärbung beim Überleiten von Schefeldioxyd-Luftgemisch sofort sehen können. In dieser Form ist die Versuchsanordnung von Wentzki sogar ein sehr instruktives Modell zur Demonstration des Kammerprozesses in seinen verschiedenen Phasen; man braucht z. B. den Versuchssapparat nur gelinde zu erwärmen, um die Blaufärbung wieder verschwinden zu sehen. Vor allen Dingen erlaubt er aber auch zu zeigen, daß dieselbe Blaufärbung und Schwefelsäurebildung auch eintritt, wenn man die Luft wegläßt. In diesem Falle entweicht Stickoxyd aus dem Apparat; ein deutliches Zeichen, daß der Sauerstoff der Luft mit der Schwefelsäurebildung im Kammerprozeß überhaupt nichts zu tun hat, sondern nur den Zweck hat, das aus der Nitrosulfosäure abgespaltene Stickoxyd wieder zur salpetrigen Säure zu oxydieren.

Damit dürften Wentzki's Gründe gegen meine Theorie des Kammerprozesses in nichts zerfallen sein: und es bleibt mir jetzt nur noch übrig, eine Reihe von unrichtigen Angaben über Zusammensetzung, Konstitution und Bildung der Nitrosulfosäure zu widerlegen. Was zunächst die Zusammensetzung anlangt, so führt Wentzki an Stelle meiner Formel H_2SNO_5 die daraus durch Wasserabspaltung



hervorgehende $H_2S_2N_2O_8$ ein. Er sagt zwar selbst, sie sei ebenso hypothetisch wie meine Formel, aber sie erscheine ihm wahrscheinlicher. Beweise dafür und dagegen lassen sich allerdings nicht erbringen, da die Säure noch nicht im reinen Zustande hergestellt werden konnte; aber eine Folgerung, die Wentzki aus seiner Formel ziehen muß, zeigt doch gleich, daß er sich auf falschem Wege befindet. Das Kupfersalz ist nämlich bei seiner Auffassung $CuS_2N_2O_8$, bei meiner $CuSNO_5$. Bei seiner ist 1 Mol. $CuSO_4$ imstande, in konz. Schwefelsäure 2 Mol. NO zu binden; bei meiner nur eines. Der

Beweis ist schon vor Jahren⁹⁾ erbracht worden, daß die letztere Auffassung richtig ist; zum Überfluß hat noch ganz vor kurzem M a n c h o t¹⁰⁾ nachgewiesen, daß 1 Mol. $CuSO_4$ sich wirklich nur mit einem Molekül NO verbinden kann. Wir werden also bei der alten einfacheren Formel H_2SNO_5 verbleiben müssen.

Mit seiner Änderung der Formel schlägt aber Wentzki zugleich auch eine andere Konstitution vor, indem der Stickstoff nicht mehr direkt, sondern durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms an den Schwefel gebunden sein soll. Hier verstehe ich wirklich nicht, wie man sich den Gründen, die ich für die direkte Bindung beigebracht habe, so hartnäckig verschließen kann. Erstens steht doch für die Nitrosulfosäure die direkte Bindung $ONSO_3H$ fest, denn man kann sie in Hydroxylaminodisulfosäure $HON(SO_3H)_2$ und in Nitrilosulfosäure $N(SO_3H)_3$ überführen. Aus der Nitrosulfosäure geht aber in glatter Oxydation die Nitrosulfosäure hervor. Gibt es etwas Näherliegendes als die Annahme, daß auch sie den Stickstoff noch an Schwefel gebunden enthält? Zweitens aber habe ich gezeigt¹¹⁾, daß man Nitrosulfosäure auch durch Oxydation der Hydroxylaminomonosulfosäure $HOHNSO_3H$ in konz. Schwefelsäure erhalten kann. Und dem Einwand, daß hier etwa eine Abspaltung von Hydroxylamin, seine Oxydation zu Stickoxyd und dessen Lösung in der Schwefelsäure zu Nitrosulfosäure vorgelegen habe, bin ich begegnet, indem ich nachwies, daß man aus Hydroxylamin selbst auf gleiche Art keine Nitrosulfosäure erhält. Aber das alles verwirft Wentzki, weil dann die Bildung von nitrosulfosaurem Kupfer beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von Kupfersulfat in konz. Schwefelsäure auf ein Verdrängen der Schwefelsäure des Kupfersulfats durch Nitrosulfosäure herauskomme, was mit der Affinitätslehre in direktem Widerspruch stehen soll.

Eine derartige Affinitätslehre ist mir nicht bekannt. Wentzki weiß ja gar nicht, ob die Nitrosulfosäure eine starke oder eine schwache Säure ist. Aber er sollte wissen, daß konz. Schwefelsäure wirklich eine schwache Säure ist, da sie den elektrischen Strom fast gar nicht leitet, also kaum Ionen abgespalten hat. Gerade die konz. Schwefelsäure ist daher mit Leichtigkeit durch andere Säuren zu verdrängen.

Was nun die Entstehung der Nitrosulfosäure anlangt, so hat Wentzki bedauerlicherweise meine mehrfachen ausführlichen Auseinandersetzungen über diesen Punkt nicht begriffen. Nitrosulfosäure entsteht auf drei gänzlich voneinander verschiedenen Wegen, die Wentzki beständig durcheinander wirft. Sie bildet sich erstens spurenweise beim Einleiten von Stickoxyd in ganz konz. Schwefelsäure. Fügt man nachträglich einige Tropfen einer Kupfersulfatlösung hinzu, so tritt die tiefblaue Färbung des nitrosulfosauren Kupfers auf. Daher erhält man diese tiefblaue Färbung sofort, wenn man Stickoxyd in kupferhaltige konz. Schwefelsäure leitet. Die Färbung tritt um so schwächer

⁹⁾ Diese Z. 18, 1307 (1905).

¹⁰⁾ Liebig's Ann. 375, 310 (1910).

¹¹⁾ Diese Z. 18, 1308—1309 (1905).

¹²⁾ Diese Z. 18, 1290, 1309 (1905).

auf, je verdünnter man die Schwefelsäure wählt; und in einer Säure von 75% H_2SO_4 ist sie nicht mehr wahrzunehmen. Nitrosulfosäure entsteht zweitens¹³⁾ aus Nitrosulfosäure, die in konz. Schwefelsäure gelöst sein muß, durch gewisse Reduktionsmittel, wie Kupfer, Quecksilber, auch Zinchlorür, das man in konz. Schwefelsäure aufgeschwemmt hat. Ob Alkohol, den Wentzki mit Vorliebe für diesen Zweck anwendet, ein derartiges Reduktionsmittel ist, scheint mindestens sehr zweifelhaft. Zwar erhält man auch mit seiner Hilfe eine Blaufärbung, aber nur in kupferhaltigen Lösungen, und da sich solche Färbungen auch bei Ausschluß von Schwefelsäure, in Kupferchloridlösungen mit Stickoxyd und Alkohol erzeugen lassen, so ist mehr als wahrscheinlich, daß die blaue Lösung, die Wentzki aus Kupfersulfat, Nitrit, Schwefelsäure und Alkohol erhält, gar nicht Nitrosulfosäure enthielt, sondern ein Kupferderivat des Salpetrigsäureäthers, der sich ja mit überraschender Leichtigkeit aus Alkohol und salpetriger Säure bildet. Ich habe mich vergewissert, daß man mit Hilfe von fertigem Äthyl-nitrit und Kupferchlorür ähnliche Blaufärbungen erzeugen kann.

Sicher aber ist und von mir durch eine Reihe ganz systematischer Versuche, die Wentzki entgangen sein müssen, nachgewiesen, daß Schwefeldioxyd ein zur Reduktion der Nitrosulfosäure brauchbarer Körper nicht ist. Denn gerade in die selbst mit Kupfersulfat versetzten Lösungen der Nitrosulfosäure in konz. Schwefelsäure kann man Schwefeldioxyd stundenlang einleiten, ohne daß eine Änderung wahrzunehmen ist. Verdünnt man aber diese Lösungen, wozu man der großen Wärmeentwicklung wegen am besten Eis verwendet, so wird die Blaufärbung, welche man durch die oben genannten Reduktionsmittel in ihr hervorrufen kann, immer schwächer und weniger haltbar; und bei einem Gehalt von etwa 75% H_2SO_4 bringen sie überhaupt keine Färbung mehr hervor. Das ist ein Beweis, daß bei dieser Verdünnung überhaupt keine Nitrosulfosäure mehr vorhanden ist, sondern daß sie sich vollständig in Schwefelsäure und salpetrige Säure aufgespalten hat. Dabei rufen sowohl Kupfer wie Quecksilber in diesen Lösungen eine Entwicklung von Stickoxyd hervor, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Aber selbst dieses Stickoxyd im Entstehungszustande benimmt sich in der 75%igen Schwefelsäure genau so, wie im oben genannten ersten Falle das fertige Stickoxyd; es geht unverändert hindurch.

Die dritte Entstehungsweise der Nitrosulfosäure ergibt sich, wenn man Schwefeldioxyd durch diese auf 75% verdünnte kupferhaltige Nitrosulfosäure leitet. Es tritt sofort eine prachtvolle tiefblaue Färbung ein; und die Nitrosulfosäure kann in diesem Falle natürlich nicht entstanden sein durch Reduktion von Nitrosulfosäure; denn von dieser ist ja, wie eben nachgewiesen, nach der Verdünnung keine Spur mehr vorhanden. Sie hat sich hier vielmehr gebildet durch Kondensation von salpetriger mit schwefliger Säure; und diese Entstehungsweise ist es, die im Bleikammerprozeß eine so große Rolle spielt. Wentzki, der ständig

von einer Reduktion der Nitrosulfosäure durch Schwefeldioxyd spricht, hat die grundlegende Bedeutung des Versuches, wo Schwefeldioxyd, in konz. Nitrosulfosäure haltende Schwefelsäure geleitet, nichts gibt, während Reduktionsmittel hier Blaufärbung erzeugen und damit die Nitrosulfosäure nachweisen, nicht erfaßt, wie er auch nicht erkannte, daß in 75%iger und schwächerer Schwefelsäure, wo Reduktionsmittel wohl wirken, aber keine Blaufärbung erzeugen, Schwefeldioxyd gerade am besten unter Entstehung von Nitrosulfosäure reagiert.

Mit anderen Worten: Schwefeldioxyd wirkt auf Nitrosulfosäure überhaupt nicht ein, sondern nur auf salpetrige Säure. Und auch auf diese nicht unter Reduktion, sondern indem es sich damit zu leicht zerfallenden Schwefelstickstoffsäuren verbindet. Und erst der Zerfall dieser Verbindungen liefert Schwefelsäure und täuscht damit eine reduzierende Wirkung des Schwefeldioxyds vor. So ist der Reaktionsverlauf in dem Wentzki'schen Versuchsaapparat, wo man die als Zwischenstufe auftretende Nitrosulfosäure sogar sehen kann, und so ist es auch in der Bleikammer.

N a c h s c h r i f t .

Nachdem vorstehendes der Redaktion dieser Z. übermittelt war, erschien Manchot's Abhandlung: Über die vermeintliche Nitrosulfosäure von Raschig und die Theorie des Bleikammerprozesses¹⁴⁾. Auch von ihr läßt sich nicht viel anderes sagen als von der Arbeit von Wentzki, nämlich daß sie mit Nichtbeachtung eines großen von anderen Seiten gesammelten Tatsachenmaterials eine unrichtige Erklärung eigener Versuche vereinigt und daher zu unberechtigten Schlüssen kommt.

Manchot legt dar, daß die Zusammensetzung der blauen Säure, deren Entstehen bei der Reduktion der Nitrosulfosäure und deren Auftreten im Bleikammerprozeß er nicht leugnet, nicht festgestellt sei. Das stimmt. Die blaue Säure ist eben so außerordentlich labil, daß ihre Reindarstellung bisher nicht gelungen ist. Man war also bezüglich ihrer Zusammensetzung auf Vermutungen angewiesen. Da aber diese Vermutungen sich auf eine Reihe von verschiedenen Eigenschaften der blauen Säure stützten und doch gleichlautend dahin zusammenliefen, daß hier Nitrosulfosäure vorliege, so verdichteten sie sich zusammen zu einem Grade der Gewißheit, dem gegenüber Manchot's Wort: „Die Existenz der Nitrosulfosäure ist somit in keiner Weise begründet“, nicht aufrecht erhalten werden kann. Manchot stellt es so dar, als sei der einzige Grund, den ich für die Auffassung der blauen Säure als Nitrosulfosäure H_2NSO_5 habe, der, daß sich daraus ein etwas beständigeres Kupfersalz $CuNSO_5$ darstellen und analysieren ließ, und er macht geltend, daß die Bindung des Stickoxydrestes in diesem Salze, das sich auch aus Kupfersulfat und Stickoxyd in konz. Schwefelsäure herstellen läßt, dem Kupfer zuzuschreiben sei und nicht, wie ich meine, dem Schwefelsäurerest; denn auch Kupferchlor-

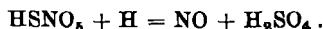
¹³⁾ Diese Z. 18, 1310 (1905); 20, 718—719 (1907).

¹⁴⁾ Diese Z. 23, 2113 (1910).

ri d könne sich mit Stickoxyd verbinden, und hier sei natürlich jede Nitrosisulfosäurebildung ausgeschlossen. Ebenso entspreche der Lösung von Stickoxyd in Ferrosulfat, die ich für nitrosisulfosäures Eisen FeNSO_5 angesehen habe, eine solche Lösung in Eisenchlorür.

Macht M a n c h o t hier nicht genau denselben Fehler, den er mir vorwirft? Ich habe gezeigt, daß Stickoxyd sich an Schwefelsäure binden kann und an Kupfersulfat und daraus geschlossen, daß hier der Schwefelsäurerest es ist, der eine Verbindung mit Stickoxyd eingeht. M a n c h o t weist nach, daß Stickoxyd sich an Kupfersulfat und an Kupferchlorid binden kann; er verwirft daher meine Annahme und stellt auf, daß das Kupfer das verbindende Element sei. Mit welchem Recht? Hat nicht meine Auffassung gerade soviel für sich, wie die seine? Wird nicht die Wahrheit wahrscheinlich in der Mitte liegen, nämlich, daß *s o w o h l* Schwefelsäure wie auch Kupfer (und Eisen) die Fähigkeit haben, sich mit Stickoxyd zu vereinigen? Dafür spricht jedenfalls die Tatsache, daß die allerbeständigsten und am besten charakterisierten Stickoxydverbindungen auftreten, wenn beide günstigen Momente zusammenwirken, d. h., wenn Kupfersulfat oder Ferrosulfat zur Bindung gewählt wird. Denn daß Kupferchlorid Stickoxyd lange nicht so gut bindet, wie Kupfersulfat, das geht gerade aus M a n c h o t s Arbeiten klar hervor.

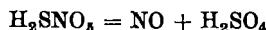
Nun würde M a n c h o t hier aber entgegnen, daß nach seiner Meinung die Existenz einer Verbindung von Stickoxyd mit Schwefelsäure nicht nachgewiesen sei. Ich muß daher nochmals in aller Kürze hervorheben, was für eine solche Verbindung spricht. In erster Linie kommt hier die von M a n c h o t selbst erwähnte Blaufärbung der Lösung von salpetriger Säure in konz. Schwefelsäure beim Schütteln mit Quecksilber in Betracht. Wir wissen, daß eine solche Lösung die Bleikammerkrystalle, also einen Körper der Zusammensetzung HSNO_5 enthält. Wir wissen ferner, daß beim Schütteln mit Quecksilber in letzter Linie eine Reaktion stattfindet, bei der aller Stickstoff glatt als Stickoxyd abgespalten wird, und nur Schwefelsäure übrig bleibt, die also der Gleichung folgt:



Schon T r a u t z¹⁵⁾ hat aber beobachtet, daß man diese Reaktion in zwei Teile zerlegen kann; zuerst entsteht ohne Gasentwicklung die blaue Säure, und bei weiterem Schütteln entfärbt sich diese blaue Säure — auch wenn man sie von Quecksilber getrennt hat — wieder unter Abgabe von Stickoxyd. Im zweiten Teile wirkt also kein Reduktionsmittel mehr ein; die Wasserstoffzufuhr hat demnach im ersten Teile stattgefunden. Was liegt näher als die Annahme, daß der erste Teil der Reaktion der Gleichung



folgt, daß die blaue Säure, also Nitrosisulfosäure H_2SNO_3 ist, die sich im zweiten Teile nach der Gleichung:

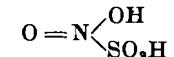


¹⁵⁾ Z. physikal. Chem. 47, 600.

in Stickoxyd und Schwefelsäure spaltet? Soviel ich sehe, ist für den ganzen Erscheinungskomplex nur noch eine einzige andere Erklärung denkbar, nämlich, daß die blaue Säure eine in Schwefelsäure lösliche Modifikation des Stickoxyds selbst oder etwa ein Hydrat davon wäre von sehr labiler Natur, das daher bald in gewöhnliches Stickoxyd überginge. Indes müßte man dann erwarten, daß die gleiche Modifikation des Stickoxyds auch entstünde, wenn man salpetrige Säure mit Reduktionsmitteln behandelt, also etwa beim Schütteln einer Lösung von Nitrit in 75%iger Schwefelsäure mit Quecksilber. Dabei bemerkt man jedoch keine Spur mehr von Bildung der blauen Säure, sondern ausschließlich Stickoxydentwicklung. Und der Einwand, daß bei solcher Verdünnung die blaue Säure nicht haltbar (wenigstens kurze Zeit) sei, ist auch schon widerlegt; denn eben unter diesen Umständen entsteht die blaue Säure sofort, wenn man Schwefeldioxyd einleitet.

Hier sehen wir also deutlich, daß der SO_3 -Rest zur Bildung der blauen Säure unumgänglich notwendig ist; entweder er muß, wie bei der Reduktion der Nitrosulfosäure durch Quecksilber in konz. Schwefelsäure, schon an den stickstoffhaltigen Rest gebunden sein, oder aber, er muß, wie bei der Einwirkung von SO_2 auf salpetrige Säure in 75%iger Schwefelsäure, Gelegenheit haben, an den Stickstoffrest zu treten. Weiter ist aber gerade für den letzteren Fall der Nachweis geliefert, daß das Schwefeldioxyd wirklich mit der salpetrigen Säure in Verbindung tritt, um sich erst später wieder abzuspalten; und schließlich kann man bei diesem Vorgang, wenn man beide Reagenzien übereinanderschichtet, sogar sehen, wie sich in der Berührungszone der Schichten zuerst die blaue Säure bildet und dann unter Entweichen von Stickoxyd wieder verschwindet.

Zuguterletzt ist die blaue Säure auch hergestellt worden durch Oxydation einer Substanz, die zweifellos 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Schwefel gleichzeitig enthält, und zwar direkt aneinander gebunden, nämlich der Hydroxylaminmonosulfosäure $\text{HO} \cdot \text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Nach alledem und wenn man auch noch in Rücksicht zieht, daß für eine andere ebenfalls blau gefärbte Verbindung des 4-wertigen Stickstoffs die ähnliche Konstitution $\text{O} = \text{N}(\text{SO}_3\text{H})_2$ nachgewiesen ist, bleibt für die blaue Säure nur die einzige Konstitutionsformel



die der Nitrosisulfosäure übrig.

Von allen diesen Beweisen, sagt M a n c h o t, obwohl seine Zitate dartun, daß er die betreffenden Abhandlungen kennt, kein Wort. Dagegen schreibt er den Nachweis, daß das Kupfersalz der Formel CuNSO_5 entspricht, sich selbst 1910 zu, während ich diesen Beweis in einer M a n c h o t bekannten Abhandlung schon im Jahre 1905 geführt habe. Ich enthalte mich jeden Urteils über ein solches Vorgehen und begnüge mich damit, den Tatbestand festzustellen. Dagegen sucht er meine Erklärung des Auftretens von violett gefärbter Schwefelsäure im Gay-Lussac-Turm, der „purple acid“ der Engländer, daß nämlich die Färbung von Nitrosisulfosäure herühre, damit hinfällig zu

machen, daß er aufstellt, hier liege nichts weiter als eine Lösung der Ferrosulfat- oder der Ferrisulfatverbindung des Stickoxyds vor. Diese Annahme ist aber sicher falsch. Denn wenn auch die aus dem Gay-Lussac-Turm abfließende Säure in der Regel eisenhaltig ist, so ist doch das Eisen in ihr stets im Ferrizustande enthalten. Auch M a n c h o t hat in den von ihm untersuchten Säuren stets nur Ferrisulfat gefunden. Und er hat ferner gezeigt¹⁶⁾, daß Ferrisulfat nur in ganz starker Schwefelsäure (90% und darüber) Stickoxyd aufnimmt, in 82%iger dagegen keine Spur davon. Nun fließt aber die Säure aus dem Gay-Lussac höchstens 80%ig ab; sie kann also kein Stickoxyd absorbieren. M a n c h o t möge nur einmal den Versuch machen, eine normale helle Gay-Lussac-Säure durch Einleiten von Stickoxyd in eine dunkel-violette „purple acid“ überzuführen. Er wird dann bemerken, daß dies nicht möglich ist. Vor allen Dingen hat er aber übersehen, daß typisch für die „purple acid“ nicht nur ihre Farbe, sondern auch der Umstand ist, daß diese Säure ständig Stickoxyd entwickelt und infolgedessen geradezu schäumt. Sie stellt also einen in Zersetzung befindlichen Körper vor; und wenn sie kein Stickoxyd mehr abgibt, ist auch ihre Farbe verschwunden. Das stimmt natürlich gar nicht mit M a n c h o t s Lösungen von Stickoxyd in Ferrosulfat und Ferrisulfat, die, einmal gebildet, ihr Stickoxyd auch fest halten und nicht unter Aufschäumen wieder verlieren, sondern das paßt wiederum nur zur blauen Nitrosulfosäure. Die blaue Lösung, welche man beim Schütteln von Nitrosulfosäure mit Quecksilber in konz. Schwefelsäure erhält, zeigt ja genau dasselbe Verhalten.

Auch die Entstehungsweise der „purple acid“ stimmt damit überein; denn man bemerkt ihr Auftreten, wenn durch fehlerhaften Kammerbetrieb Schwefeldioxid in den Gay-Lussac gelangt, wo sie genau wie sonst in der Kammer mit salpetriger Säure zu Nitrosulfosäure zusammentrefft. Während diese aber in der warmen und mit schwacher Schwefelsäure erfüllten Kammer schnell in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt, kann sie in dem kalten und mit stärkerer Säure beschickten Gay-Lussac einige Zeit bestehen und läuft daher, in dieser Säure gelöst, aus ihm ab. Ich gebe nun gern zu, daß der Eisengehalt der Säure insofern auf die Farbe und die Farbintensität der „purple acid“ von Einfluß sein kann, als sich in ihr das Ferrisalz der Nitrosulfosäure bilden mag; und wenn man, wozu ich geneigt bin, annimmt, daß ein solches Ferrisalz mit der bei Einleiten von Stickoxyd in Ferrisulfat bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure entstehenden, von M a n c h o t untersuchten Verbindung identisch ist, dann käme man allerdings in Übereinstimmung mit M a n c h o t zu dem Schluß, daß die „purple acid“ nichts weiter als eine Lösung der Ferrisulfatverbindung des Stickoxyds ist. Das ist aber nicht das, was M a n c h o t mit diesem Satz meint; er glaubt an eine durch Lösen von Stickoxyd in eisenhaltiger Schwefelsäure entstehende Verbindung; und eine solche liegt hier ganz sicher nicht vor.

M a n c h o t meint zum Schluß, „wenn die

Salze einer Nitrosulfosäure durch Zusammenbringen von Stickoxyd mit Kupfersulfat oder Eisensulfat entstünden — noch dazu in so glatter Reaktion —, so sollte die blaue Säure selbst beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit Schwefelsäure doch wenigstens spurenweise entstehen“. Das ist kein bündiger Schluß, sondern nur eine Möglichkeit, allerhöchstens eine Wahrscheinlichkeit. Wir haben gerade in der Chemie des Stickoxyds den ganz ähnlichen Fall, daß Natriumsulfit mit Stickoxyd glatt zum stickoxydschwefligenen Natrium zusammentritt, Schwefeldioxid aber mit Stickoxyd keine Spur der entsprechenden Säure liefert. Nitrosulfosäure ist nun einmal, sogar in konz. Schwefelsäure gelöst, immer noch ein unbeständiger Körper, der selbst da noch gern in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt; es ist also gar nicht nötig, daß er sich unter diesen Umständen auch bilde. Im übrigen stehe ich auf dem Standpunkt, daß er sich beim Einleiten von Stickoxyd in hoch konz. Schwefelsäure wirklich bildet; denn die so entstehenden Stickoxydlösungen zeigen die typische Eigenschaft der Nitrosulfosäure, sich auf Zusatz von einem Tropfen Kupfersulfatlösung schön blau zu färben. Ob aber diese Lösung in 100 ccm 4,6 ccm NO enthält, wie M a n c h o t findet, oder 12 ccm, wie ich seinerzeit angegeben habe, das ist doch so nebensächlich, daß es für die Frage, ob es eine Nitrosulfosäure gibt oder nicht, gar nicht in Betracht kommt. Zudem habe ich meine diesbezüglichen Versuche vom Jahre 1905 mit einer zweifellos eisenfreien Schwefelsäure wiederholt, wie ich auch ganz sicher bin, im Jahre 1905 keine eisenhaltige Schwefelsäure angewandt zu haben. Das Ergebnis war, daß mehrmals ähnliche Absorptionszahlen gefunden wurden, wie 1905, mehrmals aber auch kleinere, nur die Hälfte und weniger. Worauf diese Verschiedenheiten beruhen, habe ich noch nicht feststellen können, hoffe aber, daß weitere Versuche auch noch über diese unbedeutende Differenz, die jedenfalls für die Frage der Existenz der Nitrosulfosäure belanglos ist, Aufschluß geben werden. [A. 218.]

Zur Theorie des Bleikammerprozesses und einige Notizen über Schwefelstickstoffverbindungen.

Von E. BERL.

(Eingeg. 15.10. 1910.)

J u r i s c h (Chem. Ind. **33**, 137 [1910]) und W e n t z k i (diese Z. **23**, 1707 [1910]) haben Abhandlungen veröffentlicht, welche sich mit Untersuchungen beschäftigen, die von L u n g e und mir (diese Z. **19**, 807, 857, 881 [1908] und **20**, 1713 [1907]) durchgeführt wurden. Im Einverständnis mit Herrn Prof. L u n g e übernehme ich die Erwiderung darauf für mich allein, wobei ich mich um so kürzer fasse, als ich mich in bezug auf die allgemeinen Einwände gegen die von Jurisch und Wenzki geäußerten Anschauungen größtentheils den vorstehenden Ausführungen R a s o c h i g s anschließen kann. Auf die Besprechung der Abhandlung von Jurisch einzugehen, kann ich

¹⁶⁾ Liebigs Ann. **312**, 180.