

108. F. Raschig: Über Nitrosi-sulfonsäure.

(Eingegangen am 19. Januar 1927.)

Vor kurzem hat Manchot¹⁾ in Gemeinschaft mit König und Reimlinger Behauptungen wiederholt, die ich schon vor 16 Jahren²⁾ widerlegt habe. Seit dieser Zeit ist von keiner Seite neues Versuchsmaterial beigebracht worden. Heute erneuert Manchot seine Behauptung, die Zusammensetzung der „blauen Säure“ (eben der Nitrosi-sulfonsäure) stehe nicht fest, daher sei auch ihre Rolle im Bleikammer-Prozeß nicht aufgeklärt, und man wisse gar nicht, ob sie nicht eine Nebenerscheinung in diesem Prozeß bedeute. Er halte die „blaue Säure“ nach wie vor für ein Oxyd des Stickstoffs, das zwischen N_2O_3 und NO liege, und welches in Gestalt einer Lösung in Schwefelsäure oder einer Verbindung mit dieser eine gewisse vorübergehende Existenz bekomme.

Meine Analysen, die schon im Jahre 1905 für das Kupfersalz die Formel I feststellten, meinen Nachweis, daß das gleiche tiefblaue Kupfersalz entsteht,



wenn man Stickoxyd in eine Lösung von Kupfersulfat in konz. Schwefelsäure leitet, verwirft er, weil nicht bewiesen sei, daß dieses Kupfersalz ein Abkömmling der „blauen Säure“ (II.) sei. Aber er übersieht ganz, daß die „blaue Säure“, wenn auch nicht in gleicher Farbintensität, auch bei Abwesenheit von Kupfer auftritt. Er meint einen neuen Beweis für die Nicht-zusammengehörigkeit des tiefblauen Kupfersalzes und der hellblau gefärbten Säure darin gefunden zu haben, daß die Absorptionsspektren der beiden ganz verschieden aussehen. Aber zeigen denn Kupfersulfat und Schwefelsäure dieselben Absorptionsspektren? Und doch zweifelt niemand daran, daß Kupfersulfat ein Salz der Schwefelsäure ist.

Um aber allem Zweifel zu begegnen, will ich in Folgendem nochmals die zahlreichen Beweise für die Richtigkeit meiner Auffassung zusammenstellen und einige neue dazubringen.

Zum ersten hat jedermann, der in Langes Nitrometer Stickstoff-Bestimmungen gemacht hat, gesehen, daß sich zu Anfang des Schüttelns einer konz. nitrose-haltigen Schwefelsäure mit Quecksilber die Säure schön himmelblau färbt, ohne daß Stickoxyd in irgend erheblicher Menge aus ihr entweicht, und daß erst bei fortgesetztem Schütteln die Säure sich wieder entfärbt, wobei sie Stickoxyd entwickelt. Trautz³⁾ hat schon vor Jahren gezeigt, daß die Stickoxyd-Entwicklung aus der „blauen Säure“ auch eintritt, wenn man sie vom Quecksilber getrennt hat, also wenn eine weitere Reduktion der „blauen Säure“ ausgeschlossen ist. Gibt es eine einfachere Erklärung für diese Erscheinung als die, daß die „blaue Säure“ eben aus den Elementen des Stickoxyds und der Schwefelsäure besteht und beim andauernenden Schütteln in ihre Bestandteile zerfällt?

Ich habe jetzt versucht, den Beweis noch prägnanter zu gestalten, indem ich das Stickoxyd am Entweichen hinderte. Es wurde Nitro-sulfonsäure,

1) B. 59, 2672 [1926]. 2) Ztschr. angew. Chem. 33, 2248 [1910].

3) Ztschr. physikal. Chem. 47, 601.

durch Auflösen von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure hergestellt, in ein so gut wie ganz damit gefülltes, dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen. In dem Rohr lagen ein dünnwandiges Glasrohr, ganz mit Quecksilber gefüllt, und ein massiver Glasstab. Durch kräftiges Schütteln wurde das Innengefäß zerbrochen; das Quecksilber floß aus und wirkte nun auf die Nitro-sulfonsäure ein. Beim weiteren Schütteln entstand die „blaue Säure“ in solcher Menge und in derartiger Konzentration, daß der ganze Röhreninhalt dunkelblau wie Tinte wurde. Wurde in diesem Stadium das Rohr geöffnet, so zeigte es Druck, und das entweichende Gas war Stickoxyd. Wenn aber mehrere Stunden weitergeschüttelt wurde, hellte sich der Inhalt allmählich auf, und nach 24 Stdn. war er gänzlich farblos geworden. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich, daß kein Druck in ihr war; bei Unterdruck entwich aus ihr eine große Menge eines farblosen Gases, das sich als Stickoxydul, N_2O , erwies.

Noch beweiskräftiger fiel der Versuch aus, als das Quecksilber ersetzt wurde durch ein langsamer wirkendes Reduktionsmittel, nämlich durch metallisches Silber. Ein größeres Stück Silberblech wurde in das starkwandige Glasrohr gelegt; dann wurde dieses zu einer Capillare ausgezogen und unter Zuhilfenahme des Vakuums mit Nitro-sulfonsäure angefüllt. Nur eine ganz kleine Luftblase von kaum $\frac{1}{10}$ ccm Inhalt blieb beim Zuschmelzen im Rohr. Als dann geschüttelt wurde, dauerte es 24 Stdn., bis das Maximum der Farbenintensität in Gestalt einer dunkelblauen Tinte erreicht war, und mehrere Wochen vergingen, bis wieder vollständige Hellfärbung eingetreten war; öffnete man das Rohr jetzt, so war kein Druck darin. Beim Evakuieren entwich reines Stickoxydul.

Nun ist die Oxydationsstufe des Stickstoffs, die auf dem Wege von der salpetrigen Säure zum Stickoxydul liegt, in Gestalt des Stickoxyds genau bekannt. Wozu sucht Manchot eine neue in Gestalt eines zwischen N_2O_3 und NO liegenden Oxyds, für das er selbst niemals auch nur eine Spur eines Beweises hat beibringen können? Ist es nicht viel einfacher und natürlicher, meiner Auffassung beizutreten, daß in der „blauen Säure“ eine Verbindung von Stickoxyd mit Schwefelsäure vorliegt von der Formel $ON(OH).SO_3H$, die als Abkömmling des vierwertigen Stickstoffs blau gefärbt ist, genau so wie die analogen Verbindungen $ON(SO_3K)_2$ oder $NH_3.Na$, und anzunehmen, daß die Wirkung der drei Metalle Kupfer, Silber und Quecksilber auf die Nitro-sulfonsäure im Wesen dieselbe und nur dem Grade nach verschieden ist? Alle drei reduzieren die Nitro-sulfonsäure zu Nitrosi-sulfonsäure:

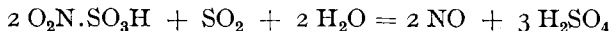


Kupfer reduziert am langsamsten, Silber schneller und Quecksilber am allerschnellsten.

In diesen Gedankengang hinein paßt die Tatsache, daß Kupferblech in einem ganz mit Nitro-sulfonsäure gefüllten Rohr ebenfalls nach 24 Stdn. intensive Blaufärbung hervorruft, die aber, selbst wenn man wochenlang schüttelt, nicht wieder vergeht. Hier geht also die Reduktion nicht bis zur Stickoxydul-Stufe weiter, sondern bleibt bei der Stickoxyd-Stufe stehen. Öffnet man hier das Rohr nach 8 Tagen, so ist Druck in ihm, und das entweichende Gas ist Stickoxyd. Stickoxydul läßt sich nicht nachweisen.

Zum zweiten läßt Manchot ganz außer acht, daß auch für die „blaue Säure“, die ganz frei von Schwermetallen hergestellt wurde, analytische Angaben vorliegen, die ihre Zusammensetzung als Nitrosi-sulfonsäure be-

stätigen. Ich habe schon vor 22 Jahren⁴⁾ gezeigt, daß eine Lösung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure von 1.55 spez. Gew., der man eine Lösung von Nitro-sulfonsäure in konz. Schwefelsäure unterschichtet, eine Grenzzone von intensiv blauer Farbe bildet, und daß sich aus dieser blauen Zone heraus ein Gas entwickelt, das sich als Stickoxyd erwies und von dem damals rund 90% der berechneten Menge erhalten wurden. Ich habe jetzt den Versuch mehrfach im Kohlensäure-Strom unter genauer Messung des Gases und Feststellung des Schwefligsäure-Verbrauchs wiederholt. Es wurden regelmäßig 97–99% des nach der Gleichung:



berechneten Stickoxyds aufgefunden, und auch der Verbrauch an Schwefeldioxyd war nur unbedeutend höher als diese Gleichung angibt. Der Grund für diesen scheinbaren Mehrverbrauch liegt augenscheinlich in dem Umstande, daß er bestimmt werden mußte aus einer Differenz, nämlich dem Unterschiede zwischen der anfänglich in den Versuch gegebenen Menge (bis zum 10-fachen der berechneten Menge) und der zum Schluß noch vorgefundenen, und daß gerade von schwefliger Säure sich leicht ein Teil der Bestimmung entzieht⁵⁾. Jedenfalls lassen die erhaltenen Zahlen nicht den geringsten Spielraum für die Manchotsche Vermutung, in der „blauen Säure“ liege eine Oxydationsstufe des Stickstoffs zwischen N_2O_3 und NO vor. Sie bestätigen im Gegenteil meine Auffassung, daß hier NO vorliegt, aber in flüssiger, leicht zersetzlicher Form, gebunden an Schwefelsäure, also $\text{ON}(\text{OH}).\text{SO}_3\text{H}$.

Zum dritten sind auch Versuche angestellt worden, die „blaue Säure“ direkt aus Schwefelsäure und Stickoxyd zu synthetisieren. Auch diese Versuche sind schon sehr alt, wenigstens in dem Sinne, daß man das sehr haltbare Kupfersalz der Nitrosi-sulfonsäure glatt erhielt, wenn man Stickoxyd in kupfersulfat-haltige konz. Schwefelsäure leitete. Aber Manchot bestreitet eben, daß hier ein Salz der Nitrosi-sulfonsäure entstehe. Er denkt an eine andere Natur der Verbindung zwischen Kupfersulfat und Stickoxyd und stützt sich darauf, daß eine ähnliche Verbindung auch zwischen Kupferchlorid und Stickoxyd bekannt ist. Er vergißt aber dabei zu erwähnen, daß diese Verbindung nicht im Mol.-Verhältnis $\text{NO} + \text{CuCl}_2$ hergestellt worden ist, sondern mit bedeutend geringerem, je nach den Umständen wechselndem Stickoxyd-Gehalt. Und selbst wenn man die durchaus nicht völlige Übereinstimmung der Absorptionsspektren als Beweis für die Analogie im Bau der Moleküle des nitrosi-sulfonsauren Kupfers und des Stickoxyd-Kupferchlorids ansehen wollte, würde auch diese Analogie nicht gegen die Auffassung des ersteren als nitrosi-sulfonsaures Kupfer sprechen, denn die Struktur des Stickoxyd-Kupferchlorids ist doch erst recht unbekannt. Man könnte im Gegenteil daran denken, dessen Struktur aus der Analogie mit dem nitrosi-sulfonsauren Kupfer aufzuklären. Die Existenz des Stickoxyd-Kupferchlorids kann also unter keinen Umständen ein Beweis gegen die Auffassung des Stickoxyd-Kupfersulfats als nitrosi-sulfonsaures Kupfer sein.

Dagegen wird Stickoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck von Kupfersulfat, in konz. Schwefelsäure gelöst, glatt im Verhältnis 1 : 1 aufgenommen. Die Lösung ist tief dunkelblau gefärbt und relativ

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 18, 1312 [1905].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 17, 582 [1904].

beständig, so daß sie beim Schütteln im Nitrometer kein Stickoxyd verliert. Erst beim Durchleiten von Kohlendioxyd entfärbt sie sich allmählich doch und verliert dabei ihren Stickoxyd-Gehalt. Ich bleibe daher darauf bestehen, daß hier ein Kupfersalz derselben Säure vorliegt, die bei Einwirkung von Silber und Quecksilber auf Nitro-sulfonsäure entsteht, eben der Nitrosi-sulfonsäure, $\text{ON(OH).SO}_3\text{H}$, daß daher Kupfersulfat, in konz. Schwefelsäure gelöst, ein Reagens auf Nitrosi-sulfonsäure ist. Und von diesem Gesichtspunkt aus ist für die Konstitution beweisend der Umstand, daß Hydroxylamin-monosulfonsäure, $\text{HO.HN.SO}_3\text{H}$, mit Caroscher Säure in konz. Schwefelsäure oxydiert, sich bei Gegenwart einer Spur von Kupfer tiefblau färbt, während derselbe Versuch mit Hydroxylamin selbst nicht gelingt. Es muß also zur Bildung der Säure eine an Stickstoff gebundene Sulfogruppe vorhanden sein; und der Zweifel, den Manchot immer noch hegt, ob die „blaue Säure“ ein bloßes Mittelding zwischen NO und N_2O_3 und möglicherweise keine Schwefelsäure-Verbindung sei, fällt dahin. Es muß, was übrigens Manchot selbst im Jahre 1912⁶⁾ schon dargelegt hat, bei der Bildung Schwefelsäure dabei sein; es liegt daher auch kein Grund vor, ihr Eingehen in das Molekül der „blauen Säure“ zu leugnen.

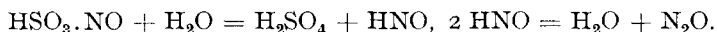
Wer sich allen diesen Beweisgründen hartnäckig verschließt, dagegen eine durch keinerlei Beweis gestützte Ansicht, die „blaue Säure“ stelle ein zwischen NO und N_2O_3 liegendes Stickoxyd von unbekannter Zusammensetzung vor, immer wieder in den Vordergrund stellen will, den muß ich der Beurteilung durch die Fachgenossen überlassen.

Schließlich sei noch auf eine Reihe von eigenartigen Beobachtungen hingewiesen, die bei den Versuchen, Nitro-sulfonsäure in konz. Schwefelsäure in ganz damit gefülltem Rohr zu reduzieren, gemacht wurden. Bei der Öffnung der wieder hell gewordenen Röhren, in denen Silber oder Quecksilber als Reduktionsmittel gedient hatte, fanden sich in der Schwefelsäure neben Stickoxydul beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd, die nicht im einfachen stöchiometrischen Verhältnis zur angewandten Nitro-sulfonsäure standen. Im mit Kupfer behandelten Rohr, das kein Stickoxydul enthielt, war das nicht der Fall; und ebenso entstand kein Schwefeldioxyd, wenn diese drei Metalle mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dauernd geschüttelt wurden. Dieses Schwefeldioxyd muß sich also aus Nitro-sulfonsäure unter dem Einfluß von Silber oder Quecksilber, nicht von Kupfer, gebildet haben, aber nicht direkt aus ihr, sondern aus einem ihrer Reduktionsprodukte; denn sonst läge kein Grund vor, weshalb das Schwefeldioxyd sich nicht auch mit Hilfe von Kupfer gebildet haben sollte.

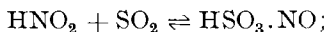
Es kann auch nicht aus Nitrosi-sulfonsäure entstanden sein; denn diese entsteht in gleicher Weise mit allen drei Metallen. Verschiedenheit zeigt sich erst, wenn man weiterreduziert; denn hier bilden Silber und Quecksilber Stickoxydul, Kupfer aber nicht. Nun läßt sich aber nicht absehen, weswegen eine Reduktion von Stickoxyd zu Stickoxydul die gleichzeitig anwesende Schwefelsäure befähigen soll, in schweflige Säure überzugehen. Wohl aber stellt sich eine einfache Erklärung ein, wenn man annimmt, daß die Nitrosi-sulfonsäure, $\text{NO(OH).SO}_3\text{H}$, nicht nach ihrer Aufspaltung in NO und H_2SO_4 , sondern vorher als solche weiterreduziert wird zu Nitroso-sulfonsäure,

6) Ztschr. angew. Chem. 15, 1055 [1912].

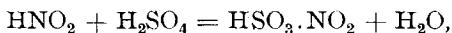
$\text{HSO}_3\cdot\text{NO}$, und daß dann erst diese sich altbekannterweise mit Wasser zu Schwefelsäure und Nitroxyl bzw. Stickoxydul umsetzt:



Denn hier ist es sehr gut denkbar, daß die Spaltung durch Schwefelsäure teilweise auch auf demselben Wege erfolgt, auf dem bekanntermaßen die Nitroso-sulfonsäure aus schwefliger Säure und salpetriger Säure entsteht:



sie kann sich also in dieser konzentriert-schwefelsauren Lösung außer in Stickoxydul und Schwefelsäure auch in salpetrige Säure und schweflige Säure spalten. Erstere tritt dann natürlich gleich wieder mit der in großem Überfluß vorhandenen Schwefelsäure zu Nitro-sulfonsäure zusammen:



und nun beginnt das Kräftespiel von neuem: Das Silber (Quecksilber) reduziert sie zu Nitrosi-sulfonsäure und dann weiter zur Nitroso-sulfonsäure. Letztere spaltet sich wieder teilweise zu Stickoxydul und Schwefelsäure, teilweise zu salpetriger Säure und schwefliger Säure und so fort. Das Ende vom Liede ist einmal Stickoxydul, weiter aber eine beträchtliche Menge von schwefliger Säure, entstanden durch Reduktion der Schwefelsäure vermittle eines der beiden Metalle. Eine solche Reduktion tritt unter normalen Verhältnissen nicht oder in verschwindend kleinem Maße ein; hier aber, wo ein Katalysator, nämlich Nitroso-sulfonsäure, mitwirkt, nimmt diese Reduktion große Dimensionen an. Es ist gleichsam ein umgekehrter Bleikammer-Prozeß, der hier aufgedeckt wurde. Im normalen Bleikammer-Prozeß wird in einer mäßig starken schwefelsauren Lösung schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung der als Katalysator wirkenden Schwefelstickstoffsäuren Nitroso- und Nitrosi-sulfonsäure. Hier wird im umgekehrten Bleikammer-Prozeß in konz. Schwefelsäure die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert; der Sauerstoff dient dazu, um das Metall, Silber oder Quecksilber, zu oxydieren, und als Katalysator dienen wieder dieselben beiden Schwefelstickstoffsäuren.

So hat denn die von Manchot angebrachte, nicht gerechtfertigte Kritik wenigstens das eine erreicht, daß sie Anlaß gab, noch einmal den inneren Mechanismus aller dieser Vorgänge zu überprüfen und neue, bisher ungeahnte Zusammenhänge zu erschließen.