

Ein spezielles Interesse dürfte diese Untersuchung vielleicht auch dadurch beanspruchen können, weil dabei die Theorien des ersten Gewinners des Nobelpreises für Chemie, van't Hoff, auf dem eigenen Forschungsgebiet Nobels verwendet wurde.

März 1904.

Fabriklaboratorium der Aktien-Gesellschaft Express Dynamit in Grängesberg-Schweden.

## Weiteres zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 22. 11. 1904.)

Meine kurze Erwiderung auf Raschigs Heidelberger Vortrag (S. 1659 d. Z. 1904) ist von Raschig durch eine längere Ausführung beantwortet worden (d. Z., S. 1777—1785), welche mich zwingt, nochmals (hoffentlich zum letzten Male) in dieser Sache das Wort zu nehmen. Ich tue das ungern, nicht nur im Hinblick auf die starke Beanspruchung meiner Zeit und Arbeitskraft durch andere Aufgaben, sondern auch auf die darin liegende Geduldsprobe für die Redaktion und die Leser dieser Zeitschrift. Allein zahlreiche Zuschriften beweisen mir, wie allgemein das Interesse für diese wichtige Frage ist, und es scheint mir in der Tat geboten, sie nicht in der einseitigen Beleuchtung zu belassen, welche sie durch den letzten Beitrag dazu erfährt. Freilich verfüge ich nicht über die glänzende Rhetorik meines geehrten Gegners, aber auch eine stilistisch schlichtere Behandlung wird ja vor diesem Forum zu dem gewünschten Ziele führen, nämlich zur Förderung der Wissenschaft durch Aussprache von beiden Seiten.

Um Raum zu sparen, sehe ich im folgenden davon ab, für verschiedene Tatsachen, die bisher als allgemein richtig angenommen worden sind, und über die schon eine weit-schichtige Literatur besteht, diese hier anzuführen. Ich verweise dafür auf mein „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ und außerdem insbesondere auf eine große Ab-handlung von Max Trautz über die physikalische Chemie des Bleikammerprozesses (Z. physikal. Chem. 1903, 47, S. 513—610), deren Literaturverzeichnis noch vollständiger und wohl geradezu erschöpfend ist. Ich werde im folgenden häufig Anführungen aus dieser wertvollen Abhandlung machen und besprechen.

Die Abhandlung von Trautz wird von Raschig mehrfach als seiner Theorie günstig bezeichnet. Wie weit dies berechtigt ist, habe ich selbst schon früher (S. 1661 d. Z.,

Fußnote) angedeutet. Trautz meint (l.c. 535), daß Raschigs Theorie den Vorzug besitze, alle Fälle aus einem Prinzipie ableiten zu können, nämlich dem, daß die Stickstoffverbindungen, welche Hydroxyl an Stickstoff gebunden enthalten, mit Sulfurylabkömmlingen unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte liefern, die durch Hydrolyse in Schwefelsäure und eine tiefere Oxydationsstufe des Stickstoffs zerfallen. Auf S. 537 drückt er dies so aus: daß erst die Zurückführung auf wenige oder auch nur eine Beziehung uns diejenige Ökonomie des Denkens gewähren, der wir zustreben. Aber gerade vorher (S. 535) nennt er als berechtigte Vorwürfe gegen Raschigs Theorie: daß dessen Versuche nicht in Schwefelsäuren von denselben Konzentrationen, wie sie in der Bleikammer auftreten, und bei den betreffenden Temperaturen ausgeführt seien, sowie daß er ohne Beleg dafür den angegebenen Weg als den bezeichnet habe, den der Prozeß vorwiegend gehe; ferner, daß Raschig gar nicht darauf eingehe, daß die nachweislich überall in der Kammer vorkommende Nitrosylschwefelsäure wohl zum Teil die Stelle der salpetrigen Säure zu vertreten habe.

Hierzu kommen, wie wir sehen werden, doch noch verschiedene andere, noch gewichtigere weitere Vorwürfe. Trautz hätte auch den von ihm S. 518 aufgestellten Satz hinzufügen können: „Eine hypothetische Zwischenreaktion aufzustellen, bei der die, wenn auch nur momentane Existenz des Überträgers unter den Bedingungen der betreffenden Reaktion auf keine Weise nachzuweisen ist, halte ich nicht für zulässig.“ Gerade dieses Kriterium versagt aber bei der hypothetischen Nitrososulfonsäure Raschigs. Trautz selbst gibt nämlich zu (S. 605), daß es auch ihm nie gelungen sei, die Nitrososulfonsäure darzustellen oder auch nur eine auf ihre Existenz deutende Reaktion zu erhalten. Dagegen fand er ganz selbstverständlich (S. 607), daß unter Bleikammerbedingungen, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, aus  $\text{SO}_2$ , O, NO oder  $\text{NO}_2$  und wenig Wasser unmeßbar rasch Nitrosylschwefelsäure entstand, bei Anwesenheit von mehr Wasser ebenfalls augenblicklich eine Lösung desselben Körpers in Schwefelsäure, d. h. der allbekannte Kollegienversuch.

Auch in Trautz' eigenem Schema der Reaktionen in der Bleikammer (S. 607 und 608) spielt neben der (selbst an dieser Stelle als „ganz hypothetisch“ bezeichneten) Nitrososulfonsäure die Nitrosylschwefelsäure eine Hauptrolle. Wegen der unmeßbar großen Geschwindigkeit der Reaktionen bleibe es

unentschieden, welche von diesen Reaktionen vorwiegen, und es träten außerdem wahrscheinlich noch viele andere, noch unbekannte Reaktionen auf, wegen der außerordentlich großen Mannigfaltigkeit der Kondensationsprodukte, welche die Stickstoffsäuren mit Schwefelsäure bilden. Die Frage, welche Reaktionen in der Bleikammer die größte Rolle spielen, sei daher mit Hilfe unserer jetzigen Kriterien unentscheidbar.

Am allerwenigsten ist also Trautz ein Kronzeuge für den von Raschig mir gegenüber so hartnäckig verteidigten Standpunkt, die Nitrosylschwefelsäure sei ein unwesentliches, ja schädliches Nebenprodukt. Das geht außer allem schon daraus hervor, daß der größte Teil der umfangreichen Arbeit von Trautz und gerade seiner mühevollen, mit Gefahr für seine Gesundheit und mit äußerst sinnreicher Apparatur ausgeführten Versuche über die physikalische Chemie des Bleikammerprozesses sich mit dem Verhalten der Nitrosylschwefelsäure beschäftigen, deren Gleichgewichte mit  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HNO}_2$  bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen er festgestellt hat.

Trautz sagt, worin ich ihm durchaus zustimme, daß zur Aufstellung einer Theorie es nicht unbedingt erforderlich sei, daß die dabei in Frage kommenden Zwischenkörper wirklich in concreto erhaltbar seien, wenn nur ihre vorübergehende Bildung sicher festgestellt ist. Aber die meisten Chemiker werden mir wohl zustimmen, wenn ich hinzufügen, daß das Operieren mit „ganz hypothetischen“ Körpern doch immer nur im Notfalle vorgenommen werden soll, wenn sich nämlich für einen bestimmten Vorgang keine oder doch keine genügende andere Erklärung mit Hilfe bekannter und auch im Spezialfalle direkt nachgewiesener Körper finden läßt. Ganz sicher hätte die heute allgemein angenommene Erklärung von vieler „Autoxydationsvorgänge“ durch Zwischenbildung von Wasserstoffperoxyd nicht viel Beachtung gefunden, wenn nicht erstens das Wasserstoffperoxyd ein sehr gut bekannter Körper wäre, und wenn nicht zweitens die temporäre Bildung dieses Körpers und die Überreste desselben bei vielen Vorgängen wirklich nachgewiesen worden wären. Im entgegengesetzten Falle hätte man wohl mit Achselzucken von „Papierchemie“ gesprochen.

Aus diesem Grunde kann ich mich auch nicht der Ansicht von Trautz anschließen, wonach die von Raschig aufgestellten Gleichungen ebenso gut für den Bleikammerprozeß berücksichtigt werden sollten, wie die virtuell schon seit 100 Jahren benutzten, welche mit Nitrosylschwefelsäure operieren,

und die ersteren sogar den Vorzug vor den letzteren hätten, daß sie eine größere Ökonomie des Denkens gewährten. Dieser Vorzug hat nur naturphilosophischen Wert, und ist in konkreten Fällen recht bestreitbar. Auch stimmt obiges Urteil nicht mit der früher angeführten Forderung von Trautz, daß die wenn auch nur momentane Existenz des Überträgers unter den Bedingungen der Reaktion nachweisbar sein müsse. Es ist Raschig nicht nur nicht gelungen, seine Nitrososulfonsäure auch nur in Spuren wirklich zu erhalten, sondern auch die Reaktionen, durch die er ihre vorübergehende Existenz wahrscheinlich zu machen sucht, spielen sich unter Bedingungen ab, die von denen der Bleikammer enorm verschieden sind. Aber sogar bei seiner angeblichen „Bleikammer im Wasserglase“ finden wir kein anderes greifbares Resultat, als daß die salpetrige Säure bei Gegenwart von Sauerstoff katalytisch oxydierend auf schweflige Säure wirkt, genau wie es auch bei einer vorübergehenden Bildung von Nitrosylschwefelsäure folgen würde, die unter jenen Bedingungen, d. h. bei der großen Verdünnung der Lösung, augenblicklich wieder durch Hydrolyse zerstört werden muß. Kein Schatten eines Beweises existiert dafür, daß bei Raschigs Versuch, wo Sauerstoff im Überschuß vorhanden war, seine Nitrososulfonsäure auch nur vorübergehend gebildet wird. Das Postulat dieses ganz hypothetischen Körpers ist also nach meinem Dafürhalten alles eher als eine „Ökonomie des Denkens.“

Keinesfalls kann man für Raschigs Theorie den Vorzug der Einfachheit beanspruchen, wenn man die vielen, bei ihm für denselben Vorgang hintereinander folgenden Reaktionen, die von den Ausgangsmaterialien in langer Kette bis zum Schlusse führen, mit meinen beiden Gleichungen zusammenstellt. Daß ich neben diesen dann noch eine Anzahl von Nebengleichungen gebe, bedeutet etwas ganz anderes als eine zu große Kompliziertheit der Grundanschauungen, denn die einen derselben sind nur verschiedene Formen meiner ersten Hauptgleichung, je nachdem man die Ausgangsmaterialien in dieser oder jener Weise annimmt, die anderen veranschaulichen wirkliche Nebenreaktionen, die durch andere als die normalen Verhältnisse der Materialien oder der Temperatur eintreten. Nimmt doch auch Trautz (S. 557) an, daß zweifellos in der Kammer eine Summe von außerordentlich vielen Einzelreaktionen vorliegt. Hiernach dürfte man die überhaupt recht problematische „Einfachheit der Anschauung“ überhaupt gar nicht als Vorzug irgend

einer Theorie des Bleikammerprozesses hinstellen.

Ich will nun keineswegs so weit gehen wie Raschig, der von den in seiner Erstlingsarbeit ausgesprochenen Anschauungen und Aussprüchen auch heute noch kein Tittelchen, selbst formaler Art, aufgibt und in jeder Einzelheit Recht behalten will. Daß ich mich nicht scheue, von mir begangene Irrtümer einzugestehen, habe ich schon öfter zu zeigen Gelegenheit gehabt und glaube mich dessen nicht schämen zu dürfen. Ein hervorragendes Beispiel hiervon ist die Ansicht, die ich längere Zeit hindurch mit großem Eifer verfochten, und zu deren Bekräftigung ich jahrelange Arbeiten durchgeführt habe, nämlich daß die Kammergase im wesentlichen die Verbindung  $N_2O_3$  (Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd) enthalten, daß diese Verbindung in Gas-(Dampf)-form in großer Menge erhalten werden könne, und daß sie, wie Berzelius vor 70 Jahren annahm, durch Einwirkung von überschüssigem Stickoxyd auf Sauerstoff entstehe, also wenn nicht genug des letzteren für die Reaktion  $NO + O = NO_2$  vorhanden ist, sei es überhaupt oder infolge von ungenügender Mischung der Gase. Diese Anschauungen schienen mir unvereinbar mit den Argumenten, die dafür aufgestellt worden waren, daß  $N_2O_3$  nicht als Gas existiere, anscheinend zuerst von Luck (Z. anal. Chem. 1869, 402), später von Moser (Wied. Ann. 1877, 2, 139) auf spektralanalytischer Grundlage, dann zuert auf chemischer Grundlage von O. N. Witt (Berl. Berichte 1878, 11, 755<sup>1)</sup>). Ich konnte mich weder damals, noch einige Jahre später von der Stichhaltigkeit dieser Argumente überzeugen und verteidigte meine eigenen Anschauungen, die nicht nur mit denen von Berzelius, sondern auch denen von R. Weber u. a. über das Wesen der  $N_2O_3$  übereinstimmten, sehr nachdrücklich gegenüber den Angriffen, denen sie von verschiedenen Seiten ausgesetzt wurden. Aber als dabei bessere Argumente für die gegenteilige Anschauung auftauchten, besonders in der zweiten Abhandlung von Ramsay und Cundall, im Gegensatz zu der sehr schwachen Beweisführung in ihrer ersten Abhandlung, legte ich mir selbst die Frage vor, ob ich nicht die Lösung der Aufgabe doch noch auf anderen Wegen suchen müsse. Ich tat dies, unter Beihilfe eines ungewöhnlich be-

gabten, leider bald darauf jung verstorbenen Chemikers, Georg Porschnew, mittels solcher Methoden, welche nicht den gegen die früheren zu machenden Einwürfen ausgesetzt waren, und als diese nach wiederholten Versuchen zu dem unbezweifelbaren Ergebnisse führten, daß das Salpetrigsäureanhydrid im Augenblicke der Verdampfung zum größten Teil in  $NO$  und  $NO_2$  zerfällt, so war damit erwiesen, daß  $N_2O_3$  im Gaszustande auch nur in ganz geringen Mengen entstehen kann. Ich veröffentlichte diese Tatsache mit allen Belegen auf die Gefahr hin, daß meine früheren Gegner es nicht an Spott darüber fehlen lassen würden. Merkwürdigerweise behütet mich aber diese Aufrichtigkeit nicht davor, daß Raschig, der allerdings die Bildung des  $N_2O_3$  als Hauptprodukt in der Kammeratmosphäre für seine Theorie nicht entbehren kann, mich jetzt auf meine früheren, von mir als irrig verlassenen Anschauungen festnageln will und daran festhält, daß  $N_2O_3$  in großem Maßstabe im Dampfzustande entsteht und besteht, und daß demnach die roten Kammergase ihre Farbe dem  $N_2O_3$ , nicht dem mit  $NO$  gemischten  $NO_2$ , verdanken.

Entsprechend dem Prinzipie, begangene Irrtümer freimütig zu bekennen, würde ich auch heute keinen Augenblick zögern, mich zu der Raschigschen Theorie zu bekehren, sobald mir dafür ausreichender Grund gezeigt würde. Aber einen solchen vermag ich in der Konstruktion der Existenz von Nitrososulfonsäure auf dem Papiere als eines Vermittlers nicht zu erkennen. Selbst wenn, was ja möglich ist, die Existenz dieser Verbindung doch erwiesen würde, so müßte man erst zeigen, daß nicht nur ganz unbedeutende Spuren dieser Verbindung oder ihrer Abkömmlinge in der Bleikammer vorhanden sind, ehe man zugehen dürfte, daß gerade dieser Körper die Hauptrolle im Kammerprozeß spielt. Es müßte zunächst gezeigt werden, daß die bisher „ganz hypothetische“ Nitrososulfonsäure entstehen muß, wenn die Reagenzien dafür unter denselben Bedingungen von Konzentration, Temperatur, Überschuß an  $SO_2$  und  $O$  wie in der Bleikammer zusammentreten — ein Nachweis, der für meinen Zwischenkörper wahrlich genügend geleistet worden ist. Und dann käme erst noch die Forderung des Nachweises, daß unter den Kammerbedingungen, insbesondere bei dem dortigen Überschuß an Sauerstoff, die Nitrososulfonsäure zunächst und vorwiegend entsteht.

Jeder aufmerksame Leser dieser Erörterungen wird sich sagen, daß den eben erwähnten Forderungen für Raschigs Theorie

<sup>1)</sup> Vollständiger historischer und Literatur-nachweis über diese Frage findet sich Z. anorg. Chem., 9, 214 ff. Die Literaturangaben in meinem Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 3. Aufl., S. 182 enthalten einige Irrtümer, worauf mich Herr Witt aufmerksam gemacht hat.

auch nicht entfernt entsprochen ist, und daß nicht einmal ein Anfang dazu möglich ist, ehe man den dazu nötigen Zwischenkörper nicht wenigstens spurenweise erhalten hat.

Raschig glaubt nun allerdings einen indirekten Fingerzeig dafür erhalten zu haben, daß sein Zwischenkörper wenigstens vorübergehend existiert habe. Er hatte nämlich im Jahre 1887 in einer Säure aus der ersten Kammer eines Systems der „Rhenania“, die wie das ausnahmsweise vorkommt, gar keine Reaktion auf Salpeter, vielmehr sogar freies  $\text{SO}_2$  zeigte, eine kleine Spur Ammoniak gefunden. Schon damals (Berl. Berichte, 21, 69 und 3230) wies ich darauf hin, daß das Vorkommen einer so kleinen Menge von Ammoniak, das nicht einmal durch einen blinden Versuch mit denselben Reagenzien über jeden Zweifel hinaus festgestellt war, nicht durch die Zwischenbildung seiner hypothetischen Verbindung, die er damals als Dihydroxylaminsulfonsäure bezeichnete, erklärt zu werden brauchte, da ja die Reduktion von Stickstoffsäuren zu Ammoniak zu analytischen Zwecken und sonst allbekannt ist, ohne daß man je seine Hypothese zu Hilfe genommen hätte. Ich trage heute noch nach, daß, wie längst bekannt, und wie ich mit J. H. Smith im einzelnen nachgewiesen habe („Chem. Ind.“ 1883, 298ff.), die Reduktion von Nitriten durch Sulfite zu Ammoniak in der Fabrikation von kaustischer Soda alle Tage im allergrößten Maßstabe, und zwar bei Temperaturen und Konzentrationen bewirkt wird, auf die Raschig selbst die Hereinziehung seiner bei ganz niedrigen Temperaturen und Konzentrationen gemachten Versuche und der daraus abgeleiteten Hypothesen nicht wird anwenden wollen. Der glühende Schmelzkessel, dem in einem Stadium des Prozesses Ströme von (sogar technisch gewinnbarem) Ammoniak entweichen (vgl. mein „Handbuch der Soda-industrie“, 2. Aufl., II, 679), das nur von dem bei der Fabrikation verwendeten Nitrat stammen kann, ist denn doch gar zu verschieden von seinem „Wasserglase“ und dürfte auch bei der kühnsten Phantasie die Umwandlung von Nitraten und Nitriten, welche letzteren, wie damals gezeigt wurde, hierbei immer als Zwischenprodukt entstehen, zu Ammoniak nicht auf die Dazwischenkunft von Nitrososulfonsäure zurückzuführen erlauben.

Auch in der letzten Mitteilung spricht Raschig wieder von der Bildung von Ammoniak, aber wie! In  $\text{SO}_2$ -haltigen Kammer-säuren sei der  $\text{NH}_3$ -Gehalt oft „so groß, daß er nach Neutralisieren solcher Säuren durch Natronlauge sofort mittels Neßlers Reagens nachgewiesen werden kann.“ Ich brauche

doch kaum daran zu erinnern, daß die Neßlersche Reaktion zu den schärfsten in der analytischen Chemie gehört; daß es in einem gewöhnlichen Laboratorium nicht leicht ist, sie nicht zu erhalten, etwa wie die Natriumreaktion im Spektroskop (es braucht z. B. bloß jemand kurze Zeit im Laboratorium Tabak geraucht zu haben); daß man damit bei Wasseranalysen Tausendstel eines Milligramms im Liter nachweist. Und das sind „so große“ Gehalte an Ammoniak!

In diesem Zusammenhang macht mir Raschig den Vorwurf des „Totschweigens“, weil in meinem Handbuche der Schwefelsäurefabrikation nichts über die Bildung von Ammoniak in den Kammern steht. Das ist doch sehr ungerecht. Um mein dickleibiges Buch nicht ins Unförmliche anschwellen zu lassen, hatte ich den theoretischen Teil sehr verkürzen müssen und selbst von meinen eigenen, namentlich den älteren Arbeiten nur einen ganz kurzen Auszug gegeben. Über Raschigs Theorie, die nach meiner aufrichtigen Überzeugung nicht nur tot, sondern begraben war, hatte ich nur eine halbe Seite gebracht. Wie konnte ich da Raum zur Erwähnung der bisher nur von ihm behaupteten ausnahmsweisen Bildung von Ammoniakspuren in der Bleikammer finden, die ich 16 Jahre vorher als kaum sicher erwiesen, jedenfalls aber als einer abnormen, minimalen, völlig unwesentlichen Nebenreaktion entstammend bezeichnet hatte (Berl. Ber. 21, 70 und 3230), ohne daß mir seitdem je widersprochen worden war? Damit will Raschig augenscheinlich sein von mir gerühtes Totschweigen der  $\text{NO}_2$  und der  $\text{SO}_2\text{NH}$  in der Kammer entschuldigen. Wenn er dabei auch sagt, niemand anders habe jene Ammoniakbildung je erklären können, und er erblicke darin eine wesentliche Stütze seiner Theorie, so hat er hierdurch die letztere selbst so scharf gerichtet, als es nur möglich ist. Denn erstens habe ich schon 1888 diese Ammoniakbildung mit der allbekannten Wirkung des naszierenden Wasserstoffs erklärt; zweitens habe ich heute auf dieselbe Bildung gerade durch Sulfite beim Schmelzen der kaustischen Soda hingewiesen; drittens habe ich es schon 1888 betont, und muß es heute wieder nachdrücklichst tun, daß, wenn Raschigs Theorie des Bleikammerprozesses richtig wäre, die daraus folgende Bildung von Ammoniak nicht eine exzeptionelle und nur im minimalsten Maßstabe auftretende sein könnte, sondern allgemein in erheblichen Mengen beobachtet werden müßte, weil es sich nicht um ein labiles, bald wieder verschwindendes Durchgangsprодукt, sondern um ein vollkommen

stabiles Endprodukt seiner Reaktionskette handelt. Diese Folgerung wird man auch aus Raschigs eigenen Äußerungen (S. 1410 dieser Z.) ziehen müssen.

Ein anderes, von Raschigs Theorie gefordertes, stabiles Endprodukt ist Stickoxydul. Dieses sollte aus der Nitrososulfonsäure immer entstehen, wenn diese nicht gleich im Augenblick des Entstehens mit überschüssiger salpetriger Säure zusammentrifft. Da nun in dem weiten Raume jeder Kammer unbedingt unendlich viele Stellen vorkommen, wo ein solcher Überschuß nicht vorhanden ist, und da das Stickoxydul, wenn es einmal gebildet ist, in der Kammer absolut stabil ist, so müßten nach Raschigs Theorie bei konsequenter Anwendung derselben in jeder Kammer ganz große Mengen von Stickoxydul vorhanden sein und ein entsprechender Verlust an Salpeter beim Betriebe entstehen. Brauche ich es erst zu sagen, daß davon absolut keine Rede ist? Bisher ist noch nie Stickoxydul in einer Bleikammer direkt nachgewiesen worden und ist daher jedenfalls darin nur in sehr kleinen Mengen vorhanden, deren Entstehung auf ganz anderen Wegen als nach Raschig längst erklärt worden ist. Bekanntlich ist der Salpeterverlust in gut geleiteten Kammern heute so klein, daß er so gut wie vollständig durch die mechanische Wegführung in der Kammer- säure und den Austrittsgasen zurückgeführt werden kann und fast gar keinen oder doch nur äußerst geringen Raum für Verluste durch Reduktion zu Stickoxydul (und Ammoniak) übrig läßt.

Das hätte auch Trautz bedenken sollen, als er zugunsten der Raschigschen Theorie ausführte, es ließen sich danach die in der Kammer auftretenden Reaktionen aus einem allgemeinen Prinzip ableiten. Dann muß man aber auch die Reaktionen mit in Kauf nehmen, die bei jener Theorie gleichfalls auftreten, die aber nicht zur Regeneration von NO oder  $N_2O_3$ , sondern zu der Bildung von stabilen Nebenprodukten führen, während doch solche Nebenprodukte, wenn überhaupt, nur in verschwindend geringen Mengen in der Kammer vorkommen, obwohl man sie als Konsequenz jener Theorie dort in großen Mengen vorfinden sollte. Da die zu ihnen führenden Reaktionen nicht umkehrbare sind, so können sie auch nicht auf diesem Wege wieder verschwinden.

Wir kommen hier auf einen Punkt, in dem ich Raschig, der meinen Ansichten über den Bleikammerprozeß alle und jede Konzession verweigern möchte, so weit entgegenkomme, als es mein Gewissen und die Tatsachen gestatten. Ich gebe nämlich

zu, daß es immerhin denkbar ist, daß seine Reaktionen an gewissen Stellen der Kammer, nämlich da, wo zufällig und lokal ein Überschuß von salpetrigen Gasen und ein Mangel an Sauerstoff ist, bis zu einem gewissen Grade eintreten könnten, und daß daher die hin und wieder vorkommenden Spuren von Ammoniak und Stickoxydul stammen mögen. Ich sage, dies ist denkbar, aber es ist rein hypothetisch und deshalb meines Erachtens so lange überhaupt nicht zu berücksichtigen, als nicht nur die, durch allbekannte Reaktionen auch sonst erklärlichen Endprodukte, Ammoniak und Stickoxydul, sondern auch mindestens Spuren der intermediären Schwefelstickstoffsäuren in den Kammer- säuren selbst gefunden werden, die Körper also, welche Raschig und andere Forscher bisher nur unter total verschiedenen Umständen, nämlich in alkalischen Lösungen, bei niedrigen Temperaturen oder in ganz schwach sauren Lösungen nachgewiesen haben. Sollte das einst auch in der Bleikammer geschehen, so käme dann erst die Hauptsache: wäre man dann berechtigt, gerade diesen, sich nur spurenweise dokumentierenden Reaktionsgang für denjenigen zu erklären, dem die Hauptmenge der Schwefelsäure in der Kammer entstammt? Wenn, von Raschigs konsequenter Einseitigkeit abzusehen, auch Trautz vorläufig nicht zugeben will, das das von ihm ebenso wie von allen anderen, außer Raschig, angenommene massenhafte Vorkommen der Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer die Zwischenbildung dieses Körpers als den Hauptfaktor in der Entstehung der Schwefelsäure erweise, so würde doch weder Trautz, noch irgend ein anderer unbefangener Beobachter sagen wollen, daß das spurenweise Vorkommen der Raschigschen Körper als zureichender Beweis dafür gelten könne, daß diese Körper der Hauptfaktor seien. Vielmehr würde im Falle eines Nachweises von Spuren dieser Körper in der Kammer dies allen Gesetzen der Wahrscheinlichkeit nach nur einer Nebenreaktion zuzuschreiben sein, einmal wegen ihres ausnahmsweisen und dabei minimalen Vorkommens, zweitens wegen der Unwahrscheinlichkeit, daß der überall in der Kammer vorhandene Sauerstoff nicht gleich von Anfang an in den Hauptprozeß eingreife. Aber vorläufig sind die Raschigschen Schwefelstickstoffsäuren in keiner Bleikammer auch nur ausnahmsweise oder in Spuren aufgefunden worden, und ihre eventuelle Rolle als Nebenprodukte ist also eine *cura posterior*.

Wenden wir uns nun zu den Einzelheiten, in denen Raschig mir widerspricht. Dabei will ich aber nicht dem Leser mit

aller Ausführlichkeit Sachen vordozieren, die längst Eigentum der Wissenschaft sind, und über die eine große, an den oben erwähnten Stellen angeführte Literatur besteht, Tatsachen, die auch durch die kühnste Ablehnung nicht aus der Welt geschafft werden. Ich werde also, wo es angeht, solchen kühnen Behauptungen die nackten Tatsachen ganz kurz entgegenstellen.

Raschig leugnet, daß die in der Kammer vorkommenden Säuren Nitrosylschwefelsäure enthielten; sie seien nichts als Lösungen von salpetriger Säure in „dünnere“ Schwefelsäure, vollständig vergleichbar den ebenso verdünnten Lösungen von 3 bis 4 kg  $N_2O_3$  in 10000 kg Wasser. Nun wissen wir aber sehr gut, daß diese wässerigen Lösungen, wie auch die Lösungen in wirklich „dünnere“ Schwefelsäure höchst instabiler Natur sind und sich beim Erwärmen in NO und  $HNO_3$  spalten, während die Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in starken Schwefelsäuren eine außerordentliche Stabilität besitzen. Selbst durch anhaltendes Kochen werden sie gar nicht zersetzt, sondern im Gegenteil wird etwa vorhandene Salpetersäure unter Sauerstoffabgabe in  $SO_5NH$  umgewandelt. Die Schwefelsäuren von intermediärer Stärke stehen in der Mitte zwischen beiden Verhältnissen; diejenigen von der Stärke der Gay-Lussacsäure und der Tropfsäuren enthalten noch so gut wie ausschließlich die stabile Form, also  $SO_5NH$ , während in gewöhnlicher Kammersäure durch deren größeren Wassergehalt die Hydrolyse schon etwas weiter gehen kann, diese Säure aber jedenfalls den größten Teil des Stickstoffs noch als  $SO_5NH$  enthält, wie die große Stabilität ihres Gehaltes an „Salpeter“ zeigt. Über diese Verhältnisse sind von Sorel, mir selbst z. T. mit Marchlewski, Trautz u. a. so viele Untersuchungen angestellt worden, daß jeder, der nicht die Augen schließt, überzeugt sein muß, daß in der Kammeratmosphäre unbedingt fast alle Stickstoffsäuren in der Form von  $SO_5NH$  sein müssen, weil hier die Hydrolyse, welche ja flüssiges Wasser erfordert, erst ganz allmählich bei der Durchmischung der Kammeratmosphäre zustande kommt. Natürlich ist hier die Nitrosylschwefelsäure aufgelöst in der dort genügend konzentrierten Schwefelsäure. Sorels schiefe Ansicht von einer physikalischen Lösung von  $N_2O_3$ , die an sich nicht maßgebend wäre und seinen eigenen Versuchen widerspricht, ist an der von Raschig selbst angeführten Stelle von Trautz berichtigt worden. (S. 526: „Wir werden das so ausdrücken können: die Hydrolysegeschwindigkeit ist sehr groß.“)

Raschig sagt nun, daß, selbst wenn die Kammersäure Nitrosylschwefelsäure enthalte, dies nie über 0,1% ausmache. Er gibt zu, daß ich erwidern würde, die Hauptmenge der Nitrosylschwefelsäure habe sich nur intermediär gebildet und sei wieder zer-setzt, ehe die Säure unten ankomme. Allerdings erwidere ich das. Das ist ja der Kernpunkt der seit 100 Jahren aufgestellten und von mir durchgearbeiteten Ansicht über das Wesen des Bleikammerprozesses! Jene 0,1% machen auf einen Säurebestand von 1500 bis 2000 t, wie ihn eine mittelgroße Schwefelsäurefabrik besitzt, ebenso viele Kilogramm Nitrosylschwefelsäure aus, aber, ganz abgesehen von dem Bestande an Nitrose in den Gay-Lussactürmen, der freilich hier nicht mitzählen soll, wo bleiben die Säurenebel in der Kammer, die ja viel stärker nitros als die Bodensäure sind und sein müssen, wenn der Betrieb nicht rettungslos verfallen soll? Allerdings ist es möglich, aber nur unter ganz besonderen Umständen zu empfehlen, den Betrieb so zu leiten, daß in der unmittelbar auf den Glover folgenden Kammer die Bodensäure ein wenig freie schweflige Säure zeigt (was übrigens mit einem geringen Gehalte an Nitrosylschwefelsäure vereinbar ist), aber schon die Tropfsäure aus dieser Kammer muß immer nitros sein und das gilt unbedingt von allen folgenden Kammern, geschweige denn von deren Tropfsäuren. Ich wiederhole aus meiner früheren Mitteilung, daß die Leugnung dieser Tatsache jedem Betriebsführer „die Haare zu Berge stehen“ lassen würde, so sehr sich auch Raschig darüber belustigt. Um ihm mehr Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, als er mir im allgemeinen schenkt, will ich hinzufügen, daß Raschig mich vermutlich in dem Punkte mißverstanden hat, allerdings ohne meine Schuld, als ob ich nur für die Kammersäure eine nitrose Beschaffenheit verlangt habe (was allerdings, wie oben gesagt, nicht immer für sämtliche Kammersäure gilt), während jeder, der eine Bleikammer aus der Praxis kennt, weiß, daß ich dabei weit mehr an die Säurenebel, in der Kammeratmosphäre dachte, die sich in der Tropfsäure zeigen.

Raschig fragt, wie ich die „Tausende von Kilogramm“ Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer ausrechne. Selbstverständlich verstand ich unter „Bleikammer“ hier nicht eine einzelne Kammer, deren Größe ja von wenigen Kubikmetern bis zu 5000 ehm schwanken kann, sondern alle die Kammern einer Fabrik, und ebenso selbstverständlich nicht nur deren Bodensäure, sondern auch die viel nitrosere Säurenebel. Die Antwort

ist dann eigentlich schon oben gegeben, wo wir gesehen haben, daß allein die Bodensäure einer mittelgroßen Fabrik 2000 kg Nitrosylschwefelsäure enthalten kann.

Ich habe übrigens hierfür noch bestimmtere Belege gesucht. Ich ließ mir frische Kammersäure und Tropfsäure aus der Fabrik zu Uetikon am Zürichsee kommen und untersuchte sie in bekannter Weise mittels Chamäleon auf ihren Nitrogehalt. Die Kammersäure vom spez. Gew. 1,515 enthielt im Gramm

$$0,000255 \text{ g } \text{N}_2\text{O}_3 = 0,000852 \text{ g } \text{SO}_5\text{NH}$$

oder 0,085 Gewichtsprozente an Nitrosylschwefelsäure. Die Tropfsäure vom spez. Gew. 1,527 zeigte pro Gramm

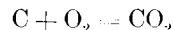
$$0,000714 \text{ g } \text{N}_2\text{O}_3 = 0,00238 \text{ g } \text{SO}_5\text{NH}$$

oder 0,24 Gewichtsprozente Nitrosylschwefelsäure. Die Tropftische liegen an der Wandfläche an, müssen also eine weniger nitrose Säure geben, als die im Inneren der Kammer befindliche, weil sie der Abkühlung durch die Luft und infolge davon der Kondensation von etwas Wasser an den Kammerwänden und dessen denitrierender Wirkung ausgesetzt sind. Diesen, für meinen Standpunkt günstigen Umstand konnte ich natürlich nicht in Berücksichtigung ziehen. Die Fabrik hat einen Kammerraum von 20000 cbm und eine Bodenfläche von 2700 qm, bei vollem Betriebe einen Vorrat von über 2000 t Kammersäure, zuzeiten erheblich mehr. 2000 t Säure mit 0,085%  $\text{SO}_5\text{NH}$  enthalten 1700 kg Nitrosylschwefelsäure. Nehmen wir die Menge der Säurenebel gleich  $\frac{1}{4}$  von der der Kammersäure an, also = 500 t, so macht das zu 0,24%: 1200 kg  $\text{SO}_5\text{NH}$ , zusammen also 2900 kg. Ich gebe zu, daß die Schätzung der Menge der Säurenebel eine sehr unsichere ist, aber wenn man auch nur  $\frac{1}{4}$  der oben dafür angenommenen Menge einsetzt, so bekommen wir doch im ganzen 2000 kg  $\text{SO}_5\text{NH}$ . Das erweist, daß ich berechtigt war, von Tausenden von Kilogrammen Nitrosylschwefelsäure in den Kammern zu reden.

Selbst wenn man nicht die in einer ganzen Fabrik in den Kammern vorzufindende Nitrosylschwefelsäure, sondern nur die in einer einzigen gewöhnlichen Kammer vorhandene in Betracht zieht, so erweist obige Rechnung mit aller Klarheit das massenhafte Auftreten dieses Körpers, gegenüber dem gänzlichen Fehlen der Nitrososulfonsäure und den winzigen, irgend einmal in einer einzelnen Kammer gefundenen und augenscheinlich einer Nebenreaktion entstammenden Mengen von Ammoniak, deren Bildung in keiner

Weise auf die Raschigschen Körper zurückgeführt zu werden braucht.

Wenn Raschig sagt, gerade weil die Nitrosylschwefelsäure in größeren Mengen in den Kammern aufträte, müsse man den Verdacht hegen, daß sie nur ein Nebenprodukt sei, denn die wirklichen Zwischenprodukte des Hauptprozesses sollten im Stadium seiner höchsten technischen Vollendung gar nicht gesucht werden, weil sie immer wieder augenblicklich verschwinden, so ist denn doch dieses Diktum zu sehr auf seine Theorie zugeschnitten und erinnert im übrigen an das Wort eines Kirchenvaters: *credo quia absurdum est*. Eher ließe sich dieser Glaubenssatz hören, wenn der Bleikammerprozeß nicht in Räumen von Tausenden von Kubikmetern, sondern wirklich im „Wasserglase“ vor sich ginge. Ich möchte den Raum dieser Zeitschrift nicht zur Erörterung solcher scholastischen Probleme beanspruchen: ebenso wenig zu einer ausdrücklichen Widerlegung der von Raschig angestellten Vergleichung, wonach meine Forderung, es dürfe die Gegenwart des Luftsauerstoffs in der Kammer bei einer Erklärung der Reaktionen der Stickstoffoxyde nicht vernachlässigt werden, in Parallele gestellt wird mit der spaßhaften Forderung, man müsse dann bei Erklärung der Verbrennung von Kohle in der Luft durch die Gleichung:



auch der Anwesenheit der enormen Mengen von Stickstoff Rechnung tragen. Zur Ausspinnung solcher kleiner Scherze habe ich keine Zeit; aber auch nicht dazu, mit Raschig über sein „Gefühl“ zu rechten, wonach meine Bildungsgleichung für Nitrosylschwefelsäure aus  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , O, und  $\text{H}_2\text{O}$  nur den Anfang und das Ende, aber nicht die Mitte des Vorganges erkläre, worauf es gerade ankomme<sup>2)</sup>, und welchem Mangel er abgeholfen habe — freilich nur auf dem Papiere. Mit dem chemischen „Gefühl“ ist es eine eigene Sache; die Götter, die man gestern angebetet hat, werden heute verbrannt, und den heutigen wird es morgen nicht besser gehen.

Wir kommen nun zu einem wichtigen Punkte, der zwar nicht für meine Theorie, wohl aber für diejenige von Raschig ausschlaggebend ist: das heißt: wenn Raschig hier recht hat, so ist das allerdings noch kein Beweis, daß seine Bleikammertheorie im

<sup>2)</sup> Eine Erklärung der Bildung der Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer durch Engler und Weißberg, von der am Schlusse dieses Aufsatzes die Rede sein wird, liefert jedenfalls auch die Erfüllung dieses Raschigschen Postulates. Man vergleiche auch, was weiter unten über den Satz von van't Hoff gesagt ist.

ganzen richtig ist; aber wenn er hier unrecht hat, so fällt seine Theorie zusammen. Raschig sagt ausdrücklich, daß seine Anschauungen über den Bleikammerprozeß auf der Arbeit von Naef und mir aus dem Jahre 1884 beruhen, worin wir nachwiesen, daß die Zusammensetzung der Stickstoffoxyde im größeren Teile des Kammer Systems nach den analytischen Daten der Formel  $N_2O_3$  entspreche. Ich glaubte allerdings damals, daß dieses Oxyd, das Salpetrigsäureanhydrid, wirklich das in der Kammer vorherrschende sei, und hielt auch einige Zeit später daran fest, daß es in Gasform existiere. Hierauf will mich Raschig nun festnageln, unbekümmert darum, daß ich später meinen Irrtum in dieser Beziehung eingesehen und verlassen habe, was ich allerdings ohne jeden Schaden für alle wesentlichen Punkte meiner Bleikammertheorie tun konnte. Er ist also päpstlicher als der Papst. Allerdings habe ich selbst auch seitdem immer die Tatsache zur Geltung gebracht, daß ein Gemenge gleicher Moleküle von NO und  $NO_2$  sich in seinen Reaktionen gegen Säuren und Alkalien (letzteres nicht quantitativ) wie  $N_2O_3$  verhält. Aber da andererseits festgestellt worden war, daß direkt oberhalb des Siedepunkts des flüssigen  $N_2O_3$ , d. h. einige Grade unter Null, diese Verbindung fast vollständig in NO und  $NO_2$  zerfällt, widerspricht es nicht nur dem „Gefühl“, sondern geradezu jeder Möglichkeit, daß, wie Raschig es will und für seine Theorie braucht, aus NO und O, und noch dazu enorm überschüssigem O, sich die Verbindung  $N_2O_3$  bei Temperaturen bis zu  $80^\circ$  bilden soll, und zwar als Hauptprodukt, nicht nur in ganz geringen Mengen. Im Jahre 1888 stellte er die für mein Gefühl unannehmbare Behauptung auf, das NO vereinige sich zwar mit reinem Sauerstoff zu  $NO_2$ , aber mit Luftsauerstoff gehe die Oxydation immer nur bis  $N_2O_3$ , auch beim größten Überschuß an Sauerstoff. Kein einziger Chemiker außer Raschig hat je so etwas behauptet (vgl. z. B. Trautz S. 519: „Richtig war jedoch Peligots Bemerkung, daß in der Kammer aus Stickoxyd und Luft sich nur Stickstoffdioxyd, dagegen kein Trioxyd bilde“). Berzelius und ich selbst auf Grund meiner Arbeiten vor 20 Jahren meinten, daß bei Überschuß von NO mehr oder weniger  $N_2O_3$  entstehe, aber nie bei Überschuß an Sauerstoff. Meine Versuche, die erwiesen, daß NO auch mit Luftsauerstoff in  $NO_2$  übergeht, will Raschig dadurch erklären, daß dabei das NO zuerst in  $N_2O_3$  übergehe, und dieses sich erst nach einiger Zeit, etwa einer Viertelstunde, in  $NO_2$  umwandle. Er erbringt keinerlei Beleg dafür, daß NO nicht direkt mit O zu  $NO_2$

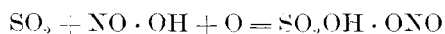
zusammentritt (eine Reaktion einfachster Art, deren Eintreten durch das augenblickliche Erscheinen der rotbraunen Dämpfe bezeugt wird), das vielmehr zuerst  $2NO$  mit einem O reagiere und erst später ein weiteres O hinzutrete. Damit darf man natürlich nicht die Tatsache zusammenwerfen, daß in Anwesenheit größerer Mengen von verdünnten Gasen die vollständige Umwandlung von NO in  $NO_2$  einige Zeit braucht, weil das Zusammentreffen aller Moleküle von NO mit O nur durch Diffusion und Strömungen zustande kommen kann; bis dahin werden in einem Gasstrome viele Moleküle von NO neben anderen von O vorhanden sein, gerade wie in Rauchgasen unverbranntes CO neben freiem O. Aber diese ganze Argumentation Raschigs ist schon darum irrelevant, weil, selbst wenn die vollständige Umwandlung von NO zu  $NO_2$  wirklich eine Viertelstunde brauchte, diese Zeit wahrlich in der Bleikammer gegeben ist, und es mithin keinen Sinn hat zu leugnen, daß in der Kammeratmosphäre sehr viel  $NO_2$  vorkommt, wie ich es behaupte.

Völlig unbrauchbar sind die von Raschig angestellten Versuche, wobei ein Gemenge von NO mit überschüssiger Luft, wenn es einige Sekunden nach dem Zusammentreffen in 10-n. Natronlauge aufgefangen wurde, mit dieser nur Nitrit gab, also angeblich nur  $N_2O_3$  enthielt, dagegen nach 15 Minuten langer Mischung ein Gemenge von Nitrat und Nitrit ergab, also völlig in  $NO_2$  umgewandelt war. Das ist doch ganz genau dasselbe Verhalten, welches bei seinen eigenen und meinen früheren Versuchen die Gemische von NO und Luftsauerstoff gegenüber konzentrierter Schwefelsäure als Absorptionsmittel zeigten. Anfangs ist die Mischung unvollkommen, und es geht dann viel unverändertes NO neben  $NO_2$  durch die Absorptionsflüssigkeiten hindurch; daß aber ein mechanisches Gemenge von NO und  $NO_2$  sich diesen Flüssigkeiten gegenüber wie  $N_2O_3$  verhält, ist ja längst bekannt. Erst nach genügender Mischung ist alles NO in  $NO_2$  übergegangen, was die in den Absorptionsflüssigkeiten entstehenden Säuren beweisen. Die Ersetzung der Schwefelsäure als Absorptionsmittel durch verdünnte Natronlauge hat keinerlei Vorteil, wohl aber einen Fehler hineingebracht, auf den ich schon vor 30 Jahren, bei den Kontroversen über den Gloverthurm hingewiesen habe. Natronlauge, besonders eine so schwache (4 g NaOH im Liter) verhält sich gegenüber den Stickstoffoxyden im wesentlichen wie Wasser und muß daher die bekannten Unregelmäßigkeiten zeigen, infolge deren man aus dieser Operation keine brauchbare Formel für die ursprünglich vorhandenen Gase ab-



leiten kann. Diesen Vorwurf hatte ich mir selbst in bezug auf meine früheren Untersuchungsmethoden für Kammergase gemacht. Leider gibt es bisher noch keine besseren Methoden, aber zu meinem großen Bedauern fällt damit auch die Beweiskraft der von mir und Naef 1883 angestellten vielen Analysen, durch die das  $N_2O_3$  als vorwiegendes Oxyd in der Kammer erwiesen werden sollte, und damit die Hauptstütze von Raschigs Bleikammertheorie. Es ist ein großer Vorzug meiner Kammertheorie, daß sie ganz unabhängig von jeder Annahme über die Existenz des  $N_2O_3$  im Gaszustande, ja sogar von der Annahme ist, daß die empirische Zusammensetzung der Stickstoffoxyde in der Kammer dieser Formel entspricht. Sie gilt ganz ebenso für  $N_2O_3$ , wie für  $HNO_3$ , und für jedes beliebige Gemisch von  $NO$  und  $NO_2$ .

Raschig möchte zur Widerlegung der Tatsache, daß  $NO$  mit  $O$  nicht in  $N_2O_3$  übergeht, meine eigenen Beobachtungen heranziehen, wonach  $NO$  mit  $O$  in direkter Berührung mit konz. Schwefelsäure nur einen Abkömmling der salpetrigen Säure, natürlich Nitrosylschwefelsäure, gibt, sagt aber nichts davon, daß nach denselben Versuchen das unmittelbar über der Schwefelsäure stehende Gasgemisch aus  $NO_2$  bestand, woraus ich den Schluß ziehen mußte und aussprach, daß nur (nach alter Bezeichnung) die prädisponierende Verwandtschaft der Schwefelsäure zur salpetrigen Säure die Bildung eines Abkömmlings der letzteren veranlaßt, aber außer in direkter Berührung mit der Schwefelsäure das  $NO$  mit  $O$  sofort und ausschließlich  $NO_2$  ergibt. Ebenso wenig kann er gegen mich die Stelle in meinem Handbuche, S. 673, verwerten, die besagt, daß man das Zusammentreten von  $NO$ ,  $O$ ,  $H_2O$  und  $SO_2$  zu  $SO_3NH$  auch durch eine momentan dauernde Bildung von  $N_2O_3$  erklären könne. Auch heut noch halte ich daran fest, daß eine solche Bildung in minimaler Menge durchaus wahrscheinlich ist, und daß hierdurch die Reaktionen des stöchiometrischen Gemenges von  $NO$  und  $NO_2$  am besten erklärt werden. Aber Raschig will sich ja nicht mit solchen minimalen, gar nicht direkt nachweisbaren Mengen von  $N_2O_3$  begnügen, sondern behauptet geradezu, das in der Bleikammer die Gleichung:  $2NO + O = N_2O_3$  die einzig richtige und jede andere falsch sei. Ebenso steht es auch mit meiner ganz unnötigen Konzession, die in den Worten liegt: „wem es aber besser gefällt, der möge dafür die Formel:



wählen“, denn auch hier handelt es sich nur um eine in Gegenwart von  $SO_2$  stattfindende, augenblicklich vorübergehende und nur zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure führende Reaktion.

Warum soll übrigens nach Raschigs Annahme das  $NO$  zuerst in die nächst höhere, aber im Gaszustande ganz unbeständige Oxydationsstufe,  $N_2O_3$ , und diese erst später in  $NO_2$  übergehen? Führt er selbst nicht an anderer Stelle, zur Stütze seiner Annahme der Bildung von Übersalpetersäure, die neuerdings so häufig darüber gemachten Beobachtungen an, daß Oxydationen meist zunächst über das „Ziel“ hinausgehen, und sofort ein Superoxyd entstehe? Warum soll dies gerade bei  $NO_2$  nicht zutreffen, das doch jetzt allgemein als ein Superoxyd anerkannt ist? Was in dem einen Falle recht ist, muß auch in dem anderen gelten.

Wir kommen nun zu einem anderen Punkte, in dem nach Raschig der mit Stickstoff verdünnte Sauerstoff der Luft sich anders als der reine Sauerstoff verhalten soll, nämlich der Überführung von  $NO$  durch überschüssigen Sauerstoff und Wasser in Salpetersäure, was bekanntlich in dem Verfahren von Schloessing zur Bestimmung der Salpetersäure angewendet und von Fresenius als sehr genaue Analysenmethode bezeichnet wird. Auch Raschig nennt dieses Verhalten „allbekannt“, behauptet aber, daß es für die Kammern nicht zutrefte, erstens, weil in diesen nicht der dazu nötige „Überschuß von Wasser“ vorhanden sei. Daran ist etwas, aber er übersieht doch, daß gerade bei dem von ihm zitierten Versuche, den ich vor vielen Jahren darüber veröffentlicht habe, wenige Tropfen Wasser zur Umwandlung von fast einem Liter Gas in Salpetersäure zureichten; auch werden wir sofort sehen, was es mit diesem „Überschusse“ von Wasser für ein Bewenden hat. Zweitens sei in den Kammern ja nicht reiner Sauerstoff, sondern auch der Luftstickstoff vorhanden, der die Reaktion sehr stark beeinflusse und bewirke, daß sich viel Nitrit bilde. Um dies zu belegen, schüttelte er in einem teilweise mit Wasser, teilweise mit den betreffenden Gasen gefüllten Kolben  $NO$  mit verschiedenen Mengen von Luft. Dabei fand er, daß sogar bei dem zehnfachen Überschusse von Luft nur die Hälfte des  $NO$  in Salpetersäure, die andere in salpetrige Säure überging. Eigentlich könnte ich schon aus diesen Raschigschen Versuchen ohne Nachprüfung den Schluß ableiten, daß sie mit dem Kammerprozeß gar nichts zu tun haben, denn aus ihnen würde ja sonst folgen, daß in den Kammern sich ungeheure Mengen von Salpetersäure bilden müssen, was zum Glück nicht der Fall

ist. Jedermann weiß, daß nur in einer ganz schlecht arbeitenden Kammer die Bildung von Salpetersäure überhaupt merklich ist. Schon hieraus geht hervor, daß, wie es Raschig stets geht, seine Versuche unter Bedingungen angestellt sind, die von denen der Bleikammer enorm verschieden sind. Es war aber doch wünschenswert aufzuklären, was eigentlich an der Sache ist, und vor allem, ob irgend etwas an der angeblichen Verschiedenheit zwischen reinem und Luftsauerstoff ist.

Zu diesem Behufe habe ich mit Beihilfe von Herrn Dr. E. Berl eine Reihe von Versuchen gemacht, deren genaue Beschreibung mit allen Daten an einem anderen Orte erfolgen wird, um diesen Aufsatz nicht zu sehr auszudehnen. Unser Apparat ähnelte dem, mit welchem meine früheren Untersuchungen mit NO und reinem Sauerstoff angestellt worden waren, wobei, wie vorhin bemerkt, nur sehr wenig Wasser angewendet wurde. Auch diesmal nahmen wir zur Kontrolle erst reinen Sauerstoff und fanden dabei, wenn die Flasche nach einer Stunde Stehens mit konz. Schwefelsäure ausgespült wurde, 95 % des NO in  $\text{HNO}_3$  umgewandelt. Als nun der Versuch ebenso mit Luft, in etwa der doppelten theoretisch nötigen Menge angestellt wurde, fand sich eine Umwandlung von 96 %, und wenn die Gase über dem Wasser erst durch  $\text{CO}_2$  verdrängt wurden, zeigte die wässerige Lösung sogar nur 0,11 %  $\text{HNO}_2$  auf 99,89 %  $\text{HNO}_3$ . Die Behauptung Raschigs, daß aus NO und Luft und Wasser höchstens zur Hälfte  $\text{HNO}_3$  und daneben zur Hälfte  $\text{HNO}_2$  entstehe, hatte sich also als vollkommen hinfällig erwiesen. Wenige Sekunden nach Einlassen der Luft zu dem NO trat stets das Maximum der Gelbrotfärbung ein, die ziemlich rasch blasser wurde, aber selbst nach einer Stunde noch nicht absolut verschwunden war, jedenfalls weil die Berührung der Gase in unserer Zweiliterflasche mit den angewendeten 2 bis 5 ccm Wasser erst allmählich die Umwandlung in  $\text{HNO}_3$  zu Wege bringen konnte, weshalb eben am Ende immer noch einige wenige Prozente  $\text{NO}_2$  in den Gasen verblieben. Die Umwandlung von  $2\text{NO} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HNO}_3$  hat jedenfalls auch keine unmeßbar große, sondern eine verhältnismäßig langsame Reaktionsgeschwindigkeit. Außerdem enthalten die Kammernebel kaum freies flüssiges Wasser, vielmehr nur Schwefelsäuren verschiedener Konzentration. Daraus erklärt es sich, daß in der Bleikammer das bei der Hydrolyse von  $\text{SO}_2\text{NH}$  frei werdende Gemisch von NO und  $\text{NO}_2$  Gelegenheit hat, immer wieder die äußerst schnell geschehende Reaktion mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zur Rückbildung

von  $\text{SO}_2\text{NH}$  einzugehen, und daß dabei die Umwandlung zu  $\text{HNO}_3$  keinen merklichen Betrag erreicht.

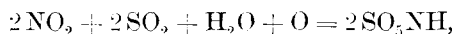
Wie konnte aber nun Raschig finden, daß sogar bei zehnfachem Luftüberschusse (wir arbeiteten stets nur mit dem zwei- bis vierfachen Überschusse) die Umwandlung des NO mit Luftsauerstoff und Wasser nur zur Hälfte bis zu  $\text{HNO}_3$  ging und zur anderen Hälfte bei  $\text{HNO}_2$  stehen blieb? Auch dieses Rätsel haben wir gelöst. Es kommt daher, daß Raschig, wie die Beschreibung seiner Versuche zeigt, mit kolossalem Überschusse von Wasser arbeitete, also gerade den Fehler gegenüber den Bedingungen in der Bleikammer beging, den er mir ganz fälschlicherweise vorwirft. Ich hatte, wie schon gesagt, ganz wenig Wasser angewendet, sowohl bei Sauerstoff wie bei Luft; auch nach der Vorschrift von Schloesing trifft dies zu. Raschig aber schüttelte seine Gase in einer mit Wasser halb gefüllten Literflasche. Als wir nun in unserem Apparate unter denselben Bedingungen wie vorher, aber statt mit nur 2–5 ccm Wasser mit 200 ccm Wasser arbeiteten und anhaltend schüttelten, kamen wir auf 23 %  $\text{HNO}_2$  neben 77 %  $\text{HNO}_3$ , und bei Anwendung von 500 ccm Wasser sogar auf 38 %  $\text{HNO}_2$ . Jedenfalls wären wir bei noch größeren Wassermengen auf Raschigs 50 %, ja vielleicht noch darüber gekommen. Wir sehen also wieder, wie tief eingreifend die Wirkungen großer Wassermengen auf die Reaktionen der Stickstoffoxyde mit Sauerstoff sind, wobei es ganz gleichgültig ist, ob dieser mit dem Luftstickstoff verdünnt ist oder nicht — Wassermengen, wie sie bei allen Versuchen Raschigs, aber nie in der Kammer auftreten. Für die Bleikammertheorie haben ja sowohl die von Raschig wie die von mir und Berl angestellten Versuche wenig Bedeutung, aber ich konnte doch dabei wiederum zeigen, wie unbegründet die Unterscheidung zwischen reinem und Luftsauerstoff ist, auf die für Raschigs Theorie so viel ankommen würde.

Das hier erwähnte erledigt auch die von Raschig angenommene, aber in Wirklichkeit gar nicht vorhandene Schwierigkeit, durch richtig konstruierte und richtig betriebene Rieseltürme die niederen Stickstoffoxyde so gut wie völlig zu Salpetersäure zu regenerieren. Daß diese Schwierigkeit nicht groß ist, zeigen unter anderem die Berichte der in solchen Dingen bekanntlich sehr sorgfältigen und zuverlässigen englischen Alkali-Inspektoren.

Wenn nun gar Raschig schließlich so weit geht zu behaupten, daß unter Bleikammerverhältnissen die Gleichung  $2\text{NO} + \text{O}$

=  $\text{N}_2\text{O}_3$ , die einzig richtige und jede andere falsch sei, so spricht er durch dieses hartnäckige Festhalten an einem unhaltbaren Standpunkte seinen Ausführungen und damit seiner Bleikammertheorie selbst das Urteil.

Ich kann aus den hier entwickelten Gründen die Schlußapostrophe Raschigs an meine künftige Bekehrung übergehen; ich müßte ja nur Gesagtes wiederholen. Nur so viel möchte ich doch darüber sagen, daß er meine Ansichten über den Bleikammerprozeß ganz schief auffaßt, wenn er behauptet, daß ich das Stickstoffperoxyd als „typisch für die ganze Kammer“ hinstelle. Das kann doch nur besagen, daß ich in diesem Körper den Hauptfaktor für die Zwischenreaktionen sehe, denen die katalytische Reaktionsbeschleunigung zu verdanken ist. Daß dem nicht so ist, wird mir jeder aufmerksame Leser meiner Publikationen bezeugen können. „Typisch“ ist in meinen Augen für den größeren Teil des Kammersystems bei normaler Arbeit ein Gemenge von ungefähr gleichviel Molekülen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , das mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{SO}_3\text{NH}$  zusammentritt. Im vorderen Teile des Systems ist die Farbe der Atmosphäre blaß, aber nach Beseitigung der Nebel doch noch immer gelblich; hier ist also nur wenig, aber doch immer etwas  $\text{NO}_2$  vorhanden, denn, wie schon 1869 von Luck erwiesen worden ist, zeigen diese gelben oder roten Dämpfe stets dasselbe Spektrum, wie reines Stickstoffperoxyd. Hier gehen infolge der großen Konzentration der aktiven Gase die Reaktionen so schnell vor sich, daß der Zwischenkörper, eben die Nitrosylschwefelsäure, fast augenblicklich durch Hydrolyse in Schwefelsäure und  $\text{NO} + \text{NO}_2$  übergeht; da aber hier ein großer Überschuß von  $\text{SO}_2$  vorhanden ist, so verschwindet das meiste  $\text{NO}_2$  z. B. durch die Reaktion:



und die Kammerngase weisen deshalb eine schwachgelbe, durch die dicken Säurenebel verdeckte Farbe auf. Gerade weil weiter hinten die anfangs steil ansteigende Reaktionskurve sich verflacht, indem die einzelnen Moleküle der Reagenzien sich erst durch Strömungen aufsuchen müssen (nur der Sauerstoff kann als fast überall genügend vorhanden angesehen werden), können wir hier auch das Zwischenprodukt, nämlich die Nitrosylschwefelsäure in größerer Menge beobachten, und wo es an Wasser fehlt, z. B. in den Verbindungsröhren, tritt es sogar als feste Kammerkristalle auf.

Am allerwenigsten fällt es mir ein, in Abrede zu stellen, daß im vordersten Teile des Systems auch das  $\text{NO}$  direkt wirkt. Hier

tritt ja die Nitrosylschwefelsäure in der Kammersäure sehr schwach, oft gar nicht durch die gewöhnlichen Reaktionen nachweisbar, und selbst in den Säurenebeln im Inneren der Kammer nur in geringer Menge auf. Aber die Wahrscheinlichkeit ist gewiß sehr groß, daß auch hier aus  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  derselbe Zwischenkörper entsteht, der im größeren Teile des Systems, wo die Reaktionen ruhiger verlaufen, in größerer Menge erhalten bleibt, ehe er durch Hydrolyse gespalten wird. Daß dies die alleinige Bildungsreaktion in der Kammer sei, habe ich nie behauptet; ich habe sie immer nur als die hauptsächliche hingestellt und dafür Gründe angeführt. Es fällt mir auch nicht ein zu leugnen, daß etwa im Sinne der Ansicht von van't Hoff, wonach nur Reaktionen allereinfachster Ordnung wahrscheinlich seien, die Vereinigung der Stickstoffoxyde mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht auf einen Schlag, sondern durch eine bisher unbekannte und sich mit sehr großer Geschwindigkeit abspielende Reaktionskette hindurch verlaufen könnte, deren Endglied allerdings die an der Bleikammer überall zu findende Nitrosylschwefelsäure sein müßte, und die also nicht mit der von Raschig aufgestellten Reaktionskette identisch sein kann. Dem van't Hoff'schen Erfahrungssatze wird man gewiß nicht dadurch gerecht, daß man mit Raschig beliebige Zwischenstufen aufstellt, deren Existenz unter den Bedingungen des Falles weder erwiesen, noch auch wahrscheinlich ist.

Zum Schlusse will mich Raschig „daran erinnern“, daß salpetrige Säure kein „typisches Oxydationsmittel“, und schweflige Säure „keine hervorragend reduzierende Substanz“ sei. Von der salpetrigen Säure gilt es allerdings, daß sie sowohl oxydierend, wie auch reduzierend wirkt; ersteres z. B. augenblicklich in den kleinsten Spuren auf Jodide. Ob man sie ein „typisches“ Oxydationsmittel nennen will oder nicht, ist völlig gleichgültig, da doch ihre unter gewissen Umständen stark oxydierenden Eigenschaften feststehen. Daß die schweflige Säure keine „hervorragend reduzierende Substanz“ sein soll, wird die meisten Fachgenossen in Erstaunen setzen, z. B. angesichts ihrer augenblicklich reduzierenden Wirkung auf Jod. Nur gegen molekularen Sauerstoff verhält sie sich träge; aber das wird eben anders, wenn außer dem Sauerstoff eine katalysierende Substanz, wie es die Stickstoffoxyde in diesem Falle sind, einwirkt; dann wirken diese als Autoxydator, die schweflige Säure als Akzeptor, wie es Engler und Weißberg in den „Kritischen Studien über die Vorgänge bei der Autoxy-

dation\* S. 157ff. näher ausführen, wobei auch nach diesen Autoren die Zwischenbildung von Nitrosylschwefelsäure eintritt.

Ich bin zu Ende und werde ohne dringende Veranlassung diese Diskussion nicht fortsetzen. Mögen die Fachgenossen nach Studium der beiderseitigen Argumente darüber urteilen,

wer von uns beiden recht hat, Raschig oder ich. Ich für meinen Teil habe mich immer besserer Belehrung zugänglich gezeigt und nie den Anspruch erhoben: Roma locuta, causa finita. Ich wünsche und hoffe, daß auch mein geehrter Gegner dieses Verhalten einschlagen möge.

## Referate.

### I. 2. Pharmazeutische Chemie.

**Russell W. Moore.** Die Analyse der Jalapwurzel. (J. Soc. Chem. Ind. 23, 412. 30.4. [25./4.] Neu-York.)

Die Bestimmung des Harzes in der Jalapwurzel geschieht durch Extraktion der Wurzel im Soxhletsche Apparat mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt, das ausgeschiedene Harz wird mit Wasser gewaschen und nochmals im Soxhletschen Apparat gelöst.

—br—

**Verfahren zur Darstellung von Bromlecithin.** (Nr. 156 110. Kl. 12q. Vom 28./7. 1903 ab. Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Bromlecithin durch Einwirkung von Brom auf Lecithin. —

Das Lecithin kann je nach den verschiedenen Handelssorten etwa bis zu 50% Brom aufnehmen. Das Bromlecithin wird im Gegensatz zum Lecithin vollständig oder doch zum größten Teil ungespalten resorbiert, da bei einem Bromgehalt von 10% keine Spaltung durch den Dünndarmsaft mehr stattfindet, und auch schon geringerer Bromgehalt die Spaltung erschwert. Es können also auf diese Weise größere Mengen Lecithin zur Resorption gebracht werden, und außerdem wird das Brom als Lecithinverbindung, d. h. in der für eine intensive Nervenwirkung günstigsten Form, resorbiert.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus Lecithin.** (Nr. 155 629. Kl. 12q. Vom 28./4. 1903 ab. J. D. Riedel in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus Lecithin, darin bestehend, daß man dieses mit berechneten Mengen Jodmonochlorid oder Mischungen, welche Chlorjod abgeben, behandelt. —

**Beispiel:** 5 kg Lecithin werden in 3 l Spiritus bei 40–50° gelöst und nach dem Abkühlen nach und nach mit 10 l Hüblicher Lösung geschüttelt. Das gebildete Jodlecithin wird durch wiederholte Behandlung mit Spiritus bei 40–50° und darauf folgendes Abkühlen vom Jodquecksilber getrennt und im Vakuum getrocknet.

Die Jodlecithine, insbesondere die mit einem Jodgehalt von 5–20%, sollen in den Fällen, wo Jodbehandlung indiziert ist, therapeutisch verwendet werden. Die Produkte sind im Gegensatz zu den Derivaten ähnlicher Körper, z. B. des Cholins, ohne schädliche Nebenwirkungen.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von Oblaten und Medizinkapseln.** (Nr. 154 991. Kl. 2c. Vom 21./10. 1902 ab. Georg Raumann in Nürnberg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Oblaten und Medizinkapseln, dadurch gekennzeichnet, daß in der zur Herstellung derselben bekannten Teigmischung aus Mehl, Stärke und Wasser die gewöhnliche Stärke durch lösliche Stärke ersetzt wird.

Die erhaltenen Oblaten sind weich genug, um als sogenannte Eßoblaten zu dienen, und andererseits genügend fest und elastisch zur Herstellung von Kapseln. Die Teigmasse ist so dünnflüssig, daß sie ebenso wie der für Mehloblaten verwendete Teig behandelt werden kann, also wesentlich einfacher als der Teig für die bisher bekannten Stärkeoblaten.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung einer leicht resorbierbaren, salbenförmigen Salicylsäureseife.** (Nr. 154 548. Kl. 30h. Vom 25./6. 1902 ab. Dr. Rudolf Reisz in Charlottenburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung einer leicht resorbierbaren, salbenförmigen Salicylsäureseife, dadurch gekennzeichnet, daß von jeglichem Wassergehalte befreite neutrale oder überfettete Kali- oder Natronseife bzw. deren Gemenge mit Vaseline innig verrieben und der so erhaltenen Salbe nach etwaigem nochmaligen Erhitzen freie Salicylsäure in geeigneter Weise einverleibt wird.

Wesentlich ist die Vermeidung jeder Anwesenheit von Wasser. Nur hierdurch wird eine Umsetzung der Salicylsäure mit der Seife vermieden, welche zur Bildung von salicylsaurem Alkali führen würde, das wertlos ist, da es von der Haut nicht aufgenommen wird.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelszwecke.** (Nr. 154 732. Kl. 53k. Vom 2./12. 1902 ab. Dr. Georg Friedrich Meyer in Braunschweig.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelszwecke, dadurch gekennzeichnet, daß diese Säfte mit vom Kristallwasser befreiten Salzen in dem Verhältnis vermischt werden, daß der Wassergehalt des betreffenden tierischen oder pflanzlichen Saftes annähernd der Wassermenge entspricht, welche das Salz in Form von Kristallwasser aufzunehmen vermag. —

2. Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Trockenpräparate in der Kälte durch Lagern im luftverdünnten Raum oder über wasserentziehenden Substanzen wieder vom Kristallwasser befreit und dann mit neuen Mengen organischer Flüssigkeit vermischt werden.