

Die *o*-Nitrophenylhydrazin-*p*-sulfosäure ist schwerer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, wird jedoch durch anhaltendes Kochen zersetzt. In freien und kohlen-sauren Alkalien löst sie sich mit gelbrother Farbe.

Mit Dioxysäure liefert sie einen Tartrazin-farbstoff, welcher sich von dem gewöhnlichen Tartrazin durch eine rothstichigere Nuance unterscheidet.

Durch Erwärmen mit saurer Zinnchlorür-lösung und überschüssigem Zinn wird die Nitrohydrazinsulfosäure in die entsprechende Amido-verbindung verwandelt.

Die Amidohydrazinsulfosäure scheidet sich aus der Flüssigkeit in Form ihres einsäurigen Chlorhydrates aus. Letzteres bildet in Wasser leicht lösliche, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferte es die für die Formel:  $C_6H_3 \cdot HSO_3NH_2 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2O$  berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	27.96	27.80	—	—	
H	4.66	4.92	—	—	»
N	16.31	—	16.38	—	»
Cl	13.78	—	—	13.70	»

Bemerkenswerth ist, dass die Amidophenylhydrazinsulfosäure mit Dioxysäure keinen Tartrazin-farbstoff liefert.

Basel. Universitätslaboratorium.

### 591. G. Lunge: Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter obigem Titel hatte ich in diesen Berichten (XXI, 67 ff.) eine längere Abhandlung veröffentlicht, welche Raschig nunmehr (Ann. 248, 123) zum Gegenstand eines Angriffes macht, der, wenn er begründet wäre, allerdings von meiner Arbeit gar nichts Wesentliches übrig lassen würde. Am Schlusse (S. 140) sagt Raschig, dass man bei dieser Discussion keine unwiderleglichen Gründe für die Richtigkeit der einen oder anderen Ansicht beibringen könne; er wage daher kaum anzunehmen, dass ich meinen Standpunkt verlassen werde, und sei auf eine Replik von meiner Seite gefasst.

Raschig täuscht sich darin, dass er annimmt, ich würde diese Discussion verlängern, wenn er mir entweder einen wirklichen Irrthum nachgewiesen hätte, oder wenn es sich allein um Meinungsverschiedenheiten über nur mit Wahrscheinlichkeitsgründen zu stützende theoretische Ansichten handelte. Das würde ich nicht thun, und würde das fernere Urtheil den Lesern unserer Aufsätze überlassen; hierin würde mich gerade am allerwenigsten der von Raschig gegen mich angeschlagene Ton beirren, dessen guter Geschmack gegenüber einem seit 23 Jahren in dem vorliegenden Felde practisch und theoretisch thätigen Fachgenossen vielleicht zweifelhaft sein dürfte. Es ist aber durchaus nicht richtig, dass es sich nur um Ansichten handelt, über die man hin und her discutiren könne; die vielen, die Thatsachen geradezu auf den Kopf stellenden Behauptungen Raschig's werden zwar dem in diesem Specialgebiet bewanderten Fachmanne sofort in ihrer Nichtigkeit klar werden, würden aber trotzdem, da sie in einer der angesehensten chemischen Zeitschriften Aufnahme gefunden haben, wenn ihnen nicht widersprochen wird, nach allgemeiner Erfahrung in die Literatur übergehen und grosse Verwirrung anrichten.

Eine Antwort ist vor allem auch darum nöthig, weil ich zeigen kann, dass auch die Versuche Raschig's theils unrichtig angestellt, theils von ihm ganz unrichtig ausgelegt worden sind.

Bei der hohen Wichtigkeit einer richtigen Erklärung des grossartigsten technisch-chemischen Processes darf ich wohl hoffen, dass die vorliegende Erörterung allgemeineres Interesse bietet, und dass manche Punkte dadurch noch klarer als bisher gestellt werden. Ich werde mithin Raschig's letzten Aufsatz in allen wesentlichen Punkten beleuchten.

Gleich sein erster Satz enthält mehrere Unrichtigkeiten. Die »Berzelius'sche Theorie« des Bleikammerprocesses, wonach dieser im wesentlichen auf einer Reduction von salpetriger Säure durch schweflige Säure zu Stickoxyd, und Oxydation dieses Stickoxyds durch Luftsauerstoff zu salpetriger Säure beruht, soll bis auf Raschig's ersten Aufsatz (Ann. 241, 161) »fast allgemein anerkannt« gewesen sein, und Raschig will dieselbe nur dahin »modificirt« haben, dass an Stelle jener Oxydation eine unter Mitwirkung des Wassers erfolgende Condensation trete. Uebrigens enthält Raschig's jetzige Arbeit, abgesehen von dem ganz unwesentlichen Nachweis von Spuren von Ammoniak, nicht einmal einen Versuch zur Rettung seiner Dihydroxylaminsulfonsäure-Theorie, und beschäftigt sich ausschliesslich mit der angeblich von Berzelius herrührenden Theorie, wonach das wirksame Agens in den Kammern nicht Untersalpetersäure, sondern salpetrige Säure wäre. Die Thatsachen in Bezug auf letztere sind aber folgende. Was an dieser Theorie wirklich von einer grossen Anzahl von Chemikern anerkannt war und noch wird, ist schon lange von Berzelius,

nämlich im Jahre 1806 von Clément und Désormes, ausgesprochen worden, während eine grosse Anzahl anderer Chemiker, zuerst Davy im Jahre 1812, die Bildung der Bleikammerkrystalle als nothwendiges Zwischenglied hinstellten, und wiederum viele andere, mit Peligot (1844), die Salpetersäure als wirksames Agens erklärten. Von einer »fast allgemeinen« Anerkennung der Berzelius'schen Theorie kann also von vornherein nicht die Rede sein — noch viel weniger aber, wenn man diese Theorie mit Raschig so fasst, als ob sie von salpetriger Säure im heutigen Sinne spräche und die Untersalpetersäure ausschliesse. Die chemische Literatur zeigt, dass fast überall der zuletzt genannte Körper als das im Kammerprocess thätige Stickstoffoxyd hingestellt wird, und das ist auch vollkommen vereinbar mit Berzelius' Ansichten, wenn man diese im Lichte unserer heutigen Kenntnisse betrachtet. Allerdings spricht Berzelius (z. B. im Lehrbuch der Chemie, übers. von Wöhler, 4. Aufl., 1835, Bd. II., S. 12) bei Erklärung des Bleikammerprocesses stets von »salpetriger Säure«; aber wenn man zu dieser selbst kommt, so findet man, dass er, wie es bei den damals noch unentwickelten analytischen Methoden kaum anders sein konnte, fortwährend  $N_2O_3$  mit  $N_2O_4$  verwechselt. So sagt er (a. a. O. S. 43): »Der rothe Rauch, welcher sich bei der Bereitung der Salpetersäure bildet, ist eine eigene, weniger Sauerstoff enthaltende Säure, die salpetrige Säure.« Bekanntlich besteht aber jener rothe Rauch wesentlich aus Untersalpetersäure. Ferner (a. a. O. S. 50): »die ausgezeichnete Eigenschaft dieser Gasart (des Stickoxyds) ist, dass sie mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ein rothes Gas bildet, welches gasförmige salpetrige Säure ist.« Die verhältnissmässig bestimmteste Aeusserung von Berzelius über diesen Punkt findet sich in seinem Jahresbericht für 1844 (Bd. 25) S. 62. Es heisst dort<sup>1)</sup>: »Es ist wahr, dass sich  $N_2O_4$  aus Stickoxydgas bildet, wenn dieses trocken ist, und wenn der Sauerstoff hinreicht; aber ist der Sauerstoff nicht in hinreichender Quantität vorhanden, so bildet sich entweder  $N_2O_3$ , oder ein Gemenge davon mit  $N_2O_4$ . Peligot scheint die Menge von älteren Versuchen vergessen zu haben, bei denen das Stickoxydgas als eudiometrisches Mittel angewendet wurde, welches man zuletzt ganz fallen liess, aus dem Grunde, weil das Stickoxydgas, wenn es im Ueberschusse vorhanden war,  $N_2O_3$ , und wenn die Luft im Ueberschuss vorhanden war,  $N_2O_4$  bildete, und ausserdem noch ein Gemenge von beiden, was immer leicht aus dem verminderten Volum des Luftgemenges zu schliessen war.« Speciell von ihm selbst hierüber angestellte Versuche führt Berzelius weder

<sup>1)</sup> Der gesperrte Druck rührt von mir her; der Grund desselben wird später noch deutlicher werden. G. Lunge.

hier noch an einer anderen mir bekannten Stelle an; aus seinen Worten muss man schliessen, dass seine etwaigen Versuche sich nur auf Volumänderungen bezogen und daher den Umstand nicht berücksichtigten, dass das, was er als  $N_2O_3$  aussprach, ein Gemenge von  $N_2O_4$  (resp.  $NO_2$ ) und unverändertem Stickoxyd sein konnte.

Zwar habe ich selbst in meiner »Sodaindustrie« und noch Ber. XXI, 76 Berzelius als Urheber der Salpetrigsäuretheorie anerkannt, muss aber nunmehr, nachdem Raschig mich eines »Abfalles« von der »Berzelius'schen Theorie« geziehen hat, die äusserst schwache Berechtigung betonen, mit der Raschig speciell Berzelius als Autorität für die Salpetrigsäuretheorie in seinem Sinne hinstellen will. An sich wäre dies zur Entscheidung der zwischen uns schwebenden Fragen gleichgiltig, angesichts des Umstandes, dass Berzelius nie nachweislich Bleikammern untersucht hat, und dass er mit den damals bekannten analytischen Methoden dies auch kaum hätte thun können. Der erste, der in einer neueren Epoche die salpetrige Säure in den Vordergrund stellte, war R. Weber (Pogg. Ann. 127, 543; 130, 329). Aber auch er thut dies keinesweges unter Ausschluss der Untersalpetersäure, und was am meisten in's Gewicht fällt, er stützt sich nur auf indirecte Laboratoriumsversuche, nicht auf Untersuchungen an Betriebsapparate. Seine Polemik geht auch, ganz wie diejenige von Berzelius, gar nicht gegen die Untersalpetersäure, sondern nur gegen Peligot's Salpetersäuretheorie, und er führt fortwährend Untersalpetersäure als neben salpetriger Säure in den Bleikammern vorkommend an. Was die Regeneration dieses Körpers aus Stickoxyd betrifft, so stellt Weber ebensowenig als Berzelius die Reaction:  $2 NO + O = N_2O_3$  für den in den Kammern stets vorhandenen Sauerstoffüberschuss als überhaupt normal, oder als die in den Kammern wesentlich vor sich gehende hin. Auch Cl. Winkler (1858) und fast alle Folgenden nehmen wieder Untersalpetersäure als das eigentliche Kammergas an.

Meines Wissens stellt später nur Hasenclever (Hofmann's Ber. über die Entw. d. chem. Ind., 1875, I, 173) die salpetrige Säure in den Vordergrund, mit wenigen Zeilen einer ähnlichen Motivirung, wie ich sie etwas später (Soda-Industrie I, 422) eingehender aufgestellt, dann aber selbst als an sich noch nicht genügend erkannt habe. Es ist eine unleugbare Thatsache, dass die erste und bisher einzig vollständige experimentelle Begründung der Salpetrigsäuretheorie durch die von mir zusammen mit Naef später angestellten eingehenden Untersuchungen des Kammerprocesses im Grossen gegeben worden ist (Chem. Ind. 1884, S. 5 ff.). Dies wird auch in Raschig's erster Arbeit (Ann. 241, 242) vollkommen und als wesentliche Unterlage für seine Theorie anerkannt. Die einzige experimentelle Stütze jeder die Untersalpetersäure ausschliessenden und

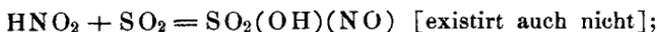
nur auf der salpetrigen Säure beruhenden Bleikammertheorie sind also meine Arbeiten; auch Raschig's Theorie steht auf meinen Schultern und ist demnach nicht eine »Modification« der Theorie von Berzelius, sondern der meinigen. Der mir vorgeworfene »Abfall« bezieht sich ebenfalls nur darauf, dass ich die früher zuerst von mir aufgestellten und begründeten Ansichten auf Grund weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen in einem wesentlichen Stücke berichtigen zu müssen glaubte, indem ich jetzt zwar der salpetrigen Säure ihre führende Rolle belasse, aber als Zwischenglied des Processes die Nitrosylschwefelsäure einführe. Dass mir ein solcher »Abfall« von mir selbst zur Unehre gereiche, wird wohl Niemand behaupten, und genau ebensowenig würde ich mich scheuen, auch sonst von Berzelius abweichende Ansichten auszusprechen, ebenso wie alle heutigen Chemiker in unzähligen anderen Punkten anders als jener grösste Chemiker einer längst verflossenen Zeit denken. Käme es auf Namen und Autoritäten an, so brauchte ich mich meiner Vorgänger in der Hervorhebung der Rolle der Nitrosylschwefelsäure, wie Davy, L. Gmelin, Cl. Winkler, wahrlich nicht zu schämen.

Nicht einmal darin hat Raschig Recht, dass er zuerst die Salpetersäuretheorie in der Art modificirt habe, dass statt einer Oxydation eine unter Mithilfe des Wassers erfolgende Condensation angenommen wird. Dies ist auf das Bestimmteste schon von mir zwei Jahre vor Raschig (diese Berichte XVIII, 1391) geschehen, worauf ich auch in diesen Berichten XXI, 71 und 81 verwiesen habe. Der einzige, aber freilich recht wichtige Unterschied zwischen meinen und Raschig's Ansichten ist dieser: während Raschig rein auf dem Papiere eine Condensation zwischen salpetriger und schwefliger Säure ohne Mitwirkung von Sauerstoff zu einer hypothetischen, nach ihm selbst nicht existenzfähigen Verbindung, der »Dihydroxylaminsulfonsäure«, construiert, und zwar ohne durch diese völlig willkürliche Hypothese auch nur die kleinste neue Thatsache zu erklären, so verweise ich meinerseits auf die in vielen Tausenden von Versuchen constatirte, zuerst 1868 von Cl. Winkler quantitativ genau festgestellte Condensation von salpetriger Säure mit schwefliger Säure und Sauerstoff zu der allbekannten und sehr beständigen Nitrosylschwefelsäure. Da überall im Kammersystem Sauerstoff in grossem Ueberschusse zugegen ist, so muss man ihn berücksichtigen; unter den vorhandenen Versuchsbedingungen muss daselbst Nitrosylschwefelsäure entstehen, und man muss es für durchaus unzulässig erklären, dies, wie es Raschig gethan hat, einfach todtschweigen zu wollen. Wenn man seine Gleichungen (Ann. 241, 243; vergl. auch diese Berichte XXI, 68) einiger unnöthiger, rein hypothetischer Wassermoleküle und des volltönenden Namens: »Dihydroxylaminsulfonsäure« entkleidet, welcher letztere für eine Ver-

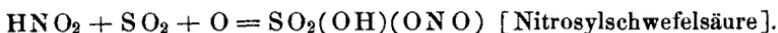
bindung, in der Stickstoff ausschliesslich mit sauren Gruppen verbunden gedacht ist, sehr schlecht passt<sup>1)</sup>, so ist der ganze Unterschied zwischen Raschig's und meiner ersten Gleichung eben nur ein Atom Sauerstoff. Raschig's erste Gleichung:



lässt sich nämlich so ausdrücken:



meine, schon 1885 aufgestellte Gleichung aber ist:



Bei Raschig folgt nun gleich (S. 124) die wunderbarste unter den vielen seiner überraschenden Behauptungen. Meine Theorie soll keinen Vorzug vor der seinigen darin besitzen, dass sie gegenüber der »Dihydroxylaminsulfonsäure«, mit einem wirklich vorhandenen Körper rechne; denn (so sagt er) »die Nitrosulfonsäure ist in einer normal arbeitenden Kammer niemals auch nur in den geringsten Spuren, geschweige denn massenhaft nachgewiesen worden . . . ; aus dem einfachen Grunde, weil die Bleikammerkrystalle in einer normal arbeitenden Kammer auf die Dauer gar nicht existenzfähig sind«. Wer eine Ahnung von dem practischen Betriebe eines Kammersystems besitzt oder darüber etwas in Büchern nachgelesen hat, wird den völligen Widerspruch der eben wiedergegebenen Sätze ohne weiteres einsehen; für Andere sei bemerkt, dass dieselben jeden Tag des Jahres mehrere tausendmal widerlegt werden, da in jeder Schwefelsäurefabrik die Tropf- und Bodensäuren jeder Kammer mehrmals täglich auf »Salpeter« geprüft werden, d. h. auf ihren Gehalt an Nitrosylschwefelsäure. Dass die salpetrige Säure in der Schwefelsäure als Nitrosylschwefelsäure aufgelöst ist, weiss wohl jeder Chemiker; dass dies auch noch für die Kammersäure (sage auch nur 1.5 spec. Gew.) zutrifft, habe ich schon 1879 bestimmt nachgewiesen (Dingl. Journ. 233, 236; im Auszuge diese Berichte XII, 1058); geschweige denn für die stärkeren Tropfsäuren. In einem normalen Kammersystem zeigt nur die Bodensäure der ersten Kammer zuweilen keine deutliche nitrose Reaction; die (an der Wand gesammelte) Tropfsäure dieser Kammer muss dies schon thun, und in allen anderen Kammern muss dasselbe ganz deutlich, zuletzt ganz stark, auch am Boden der Fall sein (Handbuch der Sodaindustrie I, 337). Die Säure der hinteren Kammern verliert ihre

<sup>1)</sup> Da ich gerade bei der Nomenclatur bin, so will ich Raschig auf einen neuen »Abfall« aufmerksam machen, den ich mir habe zu Schulden kommen lassen. In meinen früheren Abhandlungen sage ich, wie dies Raschig noch jetzt thut, »Nitrosulfonsäure«, jetzt aber stets »Nitrosylschwefelsäure«, weil ich es für ganz unrichtig halte, jene erstere Bezeichnung auf eine unbedingt das Radical der salpetrigen Säure enthaltende Verbindung anzuwenden.

stark nitrose Reaction dadurch, dass man sie allmählich in die erste Kammer einfließen lässt, aber nur in Ausnahmefällen vollständig, so dass selbst die zuletzt aus dem System austretende Kammersäure gerade bei normalem Kammergehänge immer ein wenig Reaction auf »Salpeter« giebt. Wollte man anders arbeiten, also besonders die hinteren Säuren nicht nitros halten, so würde ein ganz unregelmässiger Gang, mit enormen Verlusten an Schwefel und Salpeter, eintreten. Das sind allererste Elemente auf diesem Felde, wegen deren Wiederholung hier ich beinahe um Verzeihung bitten muss; aber ich muss sie doch wohl anführen, da Raschig's unglaublicher Satz nun einmal in den Annalen schwarz auf weiss dasteht.

Dieser Satz gilt nicht einmal von einer idealen Kammer, in welcher die abgezogene Säure völlig frei von Salpeter erhalten würde. Denn erstens muss auch dann die Säure im hinteren Theile des Systems salpetrig sein; zweitens aber muss auch dann in der Kammeratmosphäre sehr viel Nebel von Nitrosylschwefelsäure vorkommen, theils fest, theils in Schwefelsäure gelöst. Da es nämlich eine der ersten Bedingungen des Kammerbetriebes ist, nicht mehr Wasser anzuwenden, als eben nöthig ist, um das Salpetrigwerden (in irgend erheblichem Maasse) zu verhindern und, da man das Wasser nicht gleichzeitig an allen Stellen der Kammer, sondern nur an wenigen Orten einführen kann (bei dem englischen Systeme nur durch einen Dampfstrahl in einer über 30 m langen Kammer), so muss unbedingt die Vertheilung des Wassers ungleich, also an vielen Stellen nicht ausreichend zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure sein — um so mehr, als der grösste Theil des Wasserdampfes sich sofort in einen aus flüssigen Tröpfchen bestehenden Nebel verwandelt, und der zwischen den Nebeltröpfchen liegende Theil des Kammerraumes »relativ trocken« ist (vergl. weiter unten). Die Nitrosylschwefelsäure muss sich daher, da alle Bedingungen dazu vorhanden sind, auch in einer ideal normalen Kammer an unzähligen Stellen bilden, und erst weiterhin, wo sie auf mehr Wasser (oder zugleich auch auf Schwefligsäure) trifft, wieder zersetzt werden.

Ausnahmsweise, z. B. behufs der Concentration in Platin, macht man die Kammersäure absichtlich »schweflig«, indem man sie zu einer Vorkammer u. dgl. mit Ueberschuss von Röstgasen zusammenbringt, aber auch dann tritt ein Verschwinden der nitrosen Reaction erst ganz zuletzt ein.

Das sind alles keine »Ansichten«, sondern unerbittlich logische Folgerungen aus tausend und abertausendmal erwiesenen Thatsachen; auch hat bisher wohl noch kein Chemiker ausser Raschig daran gezweifelt, und eine Meinungsverschiedenheit entsteht erst dann, wenn die Einen (wie auch ich es jetzt thue) jene in jedem Kammersystem unaufhörlich eintretende Reaction als wesentlich für den Kammer-

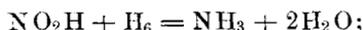
process ansehen, während die Anderen sie nur für nebensächlich halten. Und selbst Raschig entschlüpft an der citirten Stelle das Wort: »in einer normal arbeitenden Kammer auf die Dauer gar nicht existenzfähig«. Also doch existenzfähig, nur nicht auf die Dauer! Ist damit nicht alles zugegeben, was ich brauche? Es ist aber Unkenntniss elementarer Thatsachen, wenn man auch nur die Dauer leugnen will, da, wie vorhin gezeigt, die Säuren in allen Theilen eines normal arbeitenden Systems, mit Ausnahme der Bodensäure der ersten Kammer, recht viel, und selbst die letztere, also die aus dem System ausfliessende Kammersäure, noch immer ein wenig Nitrosylschwefelsäure dauernd enthält. In jedem und gerade in einem normalen Kammersysteme sind also gewaltige Mengen dieses Körpers enthalten, welcher darin nach Raschig »niemals, auch nur in den geringsten Spuren« vorkommen soll. Und da soll dieser Körper auf einer Stufe mit der nie und nirgends existenzfähigen »Dihydroxylaminsulfosäure« stehen, und wo möglich noch dahinter zurückstehen, weil man einige wenige Male in ausnahmsweise »schweflig« geführten Kammern kleine Spuren von Ammoniak gefunden hat, das damit gar keinen nachweisbaren Zusammenhang hat!

Nach dieser Probe würde man mir vielleicht eine weitere Widerlegung meines Gegners ersparen. Wenn ich dennoch fortfahre, und alle irgend erheblichen Punkte in Raschig's Arbeit berühre, so geschieht dies, um den Vorwurf abzuschneiden, ich sei vielleicht triftigeren Einwänden aus dem Wege gegangen.

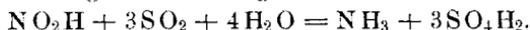
Das nächste Argument Raschig's ist, dass seine Theorie einen Ueberschuss von  $N_2O_3$  fordert, den man in der Praxis auch stets giebt. Das thut aber auch jede andere vollständige Theorie, ganz gewiss die meinige (diese Berichte XXI, 83 ff.). Wenn Raschig (S. 127) sagt, dass meine Theorie den durch Mangel an Salpeter verursachten Schaden im Betrieb nur für den Fall erklärt, wo in der Kammeratmosphäre auch noch abnorm grosse Wassermengen vorhanden sind, so ist das wiederum eine seiner einfach unbegreiflichen Behauptungen, welche durch den klaren Text meines Aufsatzes zu nichte gemacht wird. Nicht ein Wort steht dort (S. 83—86) von »abnorm grossen« Wassermengen; immer argumentire ich unter Voraussetzung der normalen Wasserzufuhr, und alle meine Ausführungen über den durch Fehlen an Salpeter verursachten Schaden beziehen sich auf diese Bedingung.

Ich gehe nun auf den von Raschig S. 129 erwähnten Punkt ein. Ich will nicht bezweifeln, dass unter gewissen (abnormalen) Umständen in der Kammersäure Spuren von Ammoniak vorkommen können, habe aber schon früher (diese Berichte XXI, 70) gezeigt, dass dies unbedingt nicht als Beweis für Raschig's Schwefelsäuretheorie verwerthet werden kann, schon weil es sich eingestandener-

massen nur um eine minimale Nebenreaction handelt. Hisr macht mir Raschig den Vorwurf einer »Unterstellung«, der eben so schwach begründet ist, wie alle seine übrigen Angriffe. Ich hatte damals wahrheitsgemäss darauf hingewiesen, dass Raschig selbst den bis zum Ammoniak führenden Reactionsverlauf nur als einen möglicherweise, und auch nur von einem sehr kleinen Theile der Moleküle in der Kammer durchgemachten hinstellt; daraus hatte ich geschlossen, dass die Auffindung kleiner Mengen von Ammoniak, selbst wenn sie häufiger geschähe, allerhöchstens als Beleg für eine minimale Nebenreaction, aber nicht für die von Raschig supponirte Hauptreaction verwerthet werden könne. Das ist doch buchstäblich wahr, und hat gar nichts damit zu thun, dass Raschig anderwärts für die Hauptreaction einen anderen, nicht so weit gehenden Verlauf supponirt, ohne dafür den Schatten eines Beweises zu geben. Wie kommt also Raschig dazu, von einer »Unterstellung« zu reden? Uebrigens fehlt auch jeder Beleg dafür, dass das ausnahmsweise aufgefundenene Ammoniak seine Entstehung der überaus künstlichen, grossentheils rein hypothetischen Kette von Raschig's Reactionen (Ann. 241, 235) verdankt, während doch die Reduction der Stickstoffsäuren zu Ammoniak in saurer Lösung auch bei Abwesenheit von Säuren des Schwefels schon 100 Jahre vor Raschig von Priestley bei der Auflösung von Zinn in Salpetersäure beobachtet, und von vielen Späteren in anderen Fällen bestätigt worden ist. Man kann sie in derselben einfachen Weise wie jeden anderen Reductionsvorgang erklären, nämlich schematisch:



oder bei Einführung von schwefliger Säure:



Die Bildung von Ammoniak ist also nur eine Fortsetzung des lange vor Raschig aufgefundenen und völlig genügend erklärten Vorganges der Reduction von höheren Stickstoffoxyden zu Stickoxydul.

Für die vorliegende Discussion ist es aber völlig unerheblich, ob man die eben gegebene, oder Raschig's, oder irgend welche andere Gleichung zur Erklärung jener nur ganz ausnahmsweise nachzuweisenden Spuren von Ammoniak benutzen will.

Wir kommen nun zu einem Hauptpunkte. Raschig wirft mir vor, ich leugne mit Unrecht, was ich doch früher selbst zugegeben habe, nämlich, dass Stickoxyd mit Sauerstoff in der Kammer im wesentlichen zu salpetriger Säure zusammentreten; im Gegentheil sei meine jetzige Behauptung unrichtig, wonach Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser stets zu Untersalpetersäure, bei Anwesenheit desselben zu Salpetersäure zusammen-

treten müssten. Letzteres geschehe allerdings, aber nicht momentan, sondern allmählich, wobei das Stickoxyd durch die Zwischenstufen der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure hindurchgehe, wie man an den rothen Dämpfen sehe, welche bei dem bekannten Vorlesungsversuch entstehen, wenn man zu über Wasser abgesperrtem Stickoxyd allmählich Sauerstoff zutreten lässt. — Gehen wir zunächst auf die Bildung von Salpetersäure ein. Hierbei übersieht Raschig den gewaltigen Unterschied zwischen beiden Fällen. Wenn man Sauerstoff allmählich (oder selbst plötzlich!) zu über Wasser abgesperrtem Stickoxyd treten lässt, muss es jedenfalls längere Zeit dauern, bis die Gase sich vollkommen gemischt haben. An den mit dem Wasser nicht in Berührung stehenden Stellen wird also aus Stickoxyd und Sauerstoff allerdings sicher Untersalpetersäure, vielleicht auch in kleinen Mengen Stickstofftrioxyd entstehen, welche erst allmählich durch Diffusion mit dem zur Bildung von Salpetersäure nöthigen Ueberschuss von Sauerstoff und Wasser zusammentreten; daher werden die rothen Dämpfe längere Zeit bestehen bleiben. Abweichend müsste der Vorgang in der Schwefelsäurekammer sein, wenn hier wirklich nach der früher allgemeinen und von Raschig wieder aufgenommenen Annahme überall immer wieder Stickoxyd entstände, nicht nur als Nebenreaction im vordersten Theile (in welchem ja die Gase wirklich hellgefärbt sind, und wo nach meiner Annahme durch den grossen Ueberschuss von schwefliger Säure das Stickoxyd und die aus ihr entstandene Salpetersäure vermöge der von mir (diese Berichte XXI, 79) erklärten Reactionen 7 und 8 wieder gebunden werden), sondern als Hauptreaction in dem ganzen Systeme. Dann würde nämlich jedes frei werdende Molekül Stickoxyd jedenfalls überall einen Ueberschuss von Sauerstoff, und an vielen Stellen unbedingt auch einen solchen an Wasser vorfinden; es müsste dann an diesen Stellen Salpetersäure entstehen. Wie man sich vorstellen kann, dass beim Vorhandensein dieser Bedingungen, nämlich der unmittelbaren Berührung eines Moleküls Stickoxyd mit Ueberschuss von Sauerstoff und Wasser, ein messbares Zeitintervall bis zur Entstehung von Salpetersäure vergehen sollte, ist mir unerfindlich; aber selbst dies ist noch ganz unwesentlich für meine Theorie, für welche auch die »allmähliche« Entstehung von Salpetersäure ausreichend wäre. Dort aber, wo im ersten Augenblick keine oder nicht genug Feuchtigkeit vorhanden ist, müsste Stickoxyd wesentlich in Untersalpetersäure übergehen, und wenn diese später, wie es sicher geschehen muss, auf Wasser oder auch auf Schwefelsäure trifft, so muss eben daraus auch wieder Salpetersäure, und zwar in ganz erheblicher Menge, entstehen. Da sich nun aber die letztere im normalen Kammergange an keiner Stelle des Betriebes in merklicher Menge vorfindet, auch da, wo die schweflige Säure so zurücktritt, dass an ihre reducirende Wirkung

auf Salpetersäure nicht mehr zu denken wäre, und da ich endlich, in Berichtigung meiner früheren aprioristischen Ansichten, experimentell gefunden hatte (diese Berichte XVIII, 1388), dass die Reaction zwischen Stickoxyd und Sauerstoff nur in directer Berührung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure bei  $N_2O_3$  stehen bleibt, dass also die Schwefelsäurenebel in der Bleikammer die Bildung von Untersalpetersäure aus Stickoxyd in den zwischen den Nebeltheilchen liegenden Lufträumen nicht hindern könnten, so sah ich mich durch die Logik der unleugbaren, sämmtlich nach einer Richtung hindeutenden Thatsachen gezwungen, die Entstehung von Stickoxyd als eine Hauptreaction des Kammerprocesses in Abrede zu stellen.

Raschig behauptet weiter (S. 133), es sei ein Irrthum anzunehmen, dass die Atmosphäre der Kammer eine mit Wasserdampf erfüllte, oder gar mit Dampf übersättigte sei. Er will dies durch einen Versuch widerlegen, wobei einige Liter rother Kammergase in einer trockenen Glasflasche ihre Farbe auch nach tagelangem Stehen nicht verloren, wohl aber sehr bald nach Hinzufügung einiger Tropfen Wasser. Was soll eigentlich so ein Versuch beweisen? Wenn die von Raschig geschöpfte Probe von »rothen Kammergasen« alle Bedingungen zur Bildung von Salpetersäure, oder auch anderer der Entfärbung veranlassender Einflüsse vereinigt hätte, so wäre sie eben gleich beim Absaugen nicht roth und klar gewesen! In normalem Kammergase ist ja genug schweflige Säure und Schwefelsäure vorhanden, um die Bildung von Salpetersäure zu verhindern; durch den Zusatz von »einigen Tropfen« Wasser in der Glasflasche musste aber ein abnormer Zustand und, wie das bei solchem immer eintritt, Entfärbung der Gase entstehen — ein Umstand, der in der Glasflasche sich nicht, wie bei localem Ueberschusse von Wasser in der Bleikammer, durch die Wechselwirkung mit weiteren trockeneren Gasmassen wieder corrigiren konnte. Was speciell im vorliegenden Falle die Entfärbung hervorrief, hätte nur eine genaue Analyse vor und nachher ermitteln können. Für meine Anschauungen aber ist es völlig gleichgiltig, ob in einer oder in hundert zufälligen Gasproben zu wenig Feuchtigkeit für Bildung von Salpetersäure vorhanden war, da man ebenso gut andere Gasproben mit überschüssiger Feuchtigkeit ziehen könnte. Dass aber im Grossen und Ganzen die Bedingungen des Kammerbetriebes solche sind, welche eine Bildung von Salpetersäure nicht gestatten, ist doch meine fortwährende Argumentation!

Wo möglich noch weniger, als der eben erwähnte Versuch, beweist Raschig's Behauptung, dass die Atmosphäre der Kammer »relativ trocken« sein müsse, weil sich in ihr »beständig ein so stark Wasser anziehendes Agens, wie es die Kammerchwefelsäure immer

noch ist«, niederschlage. Hier übersieht er den schon früher erwähnten Umstand, dass das Wasser in die Kammer nur an wenigen Stellen eingeführt wird, also nothwendigerweise an diesen Stellen, und noch in ziemlicher Entfernung von denselben, im Ueberschuss sein muss, um auch an den entferntesten Stellen noch in genügender Menge vorhanden zu sein. Nur zwei Seiten darauf wirft mir Raschig gerade das Umgekehrte vor, nämlich dass meine Versuche über die Bildung von Untersalpetersäure aus Stickoxyd und Sauerstoff schon darum hinfällig seien, weil ich mit durch concentrirte Schwefelsäure getrockneten Gasen gearbeitet habe, während in den Kammern so viel Feuchtigkeit vorhanden sei, als »der Dampfspannung der sich niederschlagenden Schwefelsäure« entspricht. Sie ist also doch dort den Umständen nach »mit Dampf gesättigt«, in Wirklichkeit aber weit mehr. Dass der grösste Theil der Feuchtigkeit in den Kammern gar nicht als Dampf, sondern als Nebel vorhanden ist und nach physikalischen Gesetzen sein muss, ist doch allgemein anerkannt. Die Kammeratmosphäre zwischen den Nebeltheilchen kann man genau ebensogut »relativ trocken« wie »relativ feucht« nennen; jedenfalls tritt auch das flüssige Wasser des Nebels fortwährend in die Reactionen des Kammerprocesses ein.

Die wenigen Worte, welche Raschig dieser Frage widmet, haben also wahrlich nicht, wie er meint, die Frage, ob das Stickoxyd in der Kammer mit Beihülfe des Wassers und Sauerstoffs in Salpetersäure übergehen müsste, zu meinen Ungunsten entschieden. Nun geht aber Raschig weiter und bringt eine Behauptung vor, welche, wenn sie wahr wäre, allerdings grosse Wichtigkeit besässe und zwar in keiner Weise seine Theorie erweisen, aber doch meine neue Theorie erschüttern und zu meiner früheren zurückführen müsste. Nach ihm (S. 135) soll nämlich Stickoxyd auch mit einer weit überwiegender Menge von Sauerstoff, wenn derselbe in Form von atmosphärischer Luft mit Stickstoff verdünnt ist, nicht in Untersalpetersäure, sondern ganz überwiegend in salpetrige Säure übergehen. Unter letzterer kann er hier unmöglich das Hydrat  $\text{NO} \cdot \text{OH}$  oder gar das in seiner früheren Abhandlung stets angenommene  $\text{N}(\text{OH})_3$  verstehen, welche ja nur in wässriger Lösung existiren können, sondern nur das Anhydrid,  $\text{N}_2 \text{O}_3$ , da die Verbindung sich in Gasform in einer fast ganz trockenen Atmosphäre bilden und in solcher fortgeleitet werden soll. In wie fern der geringe Feuchtigkeitsgehalt, welchen die bei seinen Versuchen angewendete Kammer Schwefelsäure, dieses »noch immer stark Wasser anziehende Agens« (Raschig S. 133), in den Gasen lassen wird, einen so grossen Unterschied gegenüber meinen früheren Versuchen mit besser getrockneten Gasen machen kann, darüber verliert Raschig kein Wort; vielmehr sei es »besonders« das Moment der Verdünnung mit Stickstoff, »dessen Nichtachtung für Lunge verhäng-

nissvoll gewesen ist.« Erweisen will dies Raschig durch sechs Versuche, bei denen Stickoxyd aus einem mit Wasser abgesperrten Gasometer gleichzeitig mit dem (durch ein anderes Rohr eingeführten) 5 bis 10 fachen Volum atmosphärischer Luft durch eine mit Kammereschwefelsäure gefüllte Waschflasche, und das entstandene Gemisch zur Absorption in concentrirte Schwefelsäure geleitet wurde. Die Analyse der letzteren nach den von mir angegebenen Methoden (Bestimmung des Stickstoffs durch das Nitrometer und des zur Oxydation nothwendigen Sauerstoffs durch Permanganat) ergab ein zwischen 0.951 und 1.208 schwankendes Atomverhältniss für  $\frac{N}{O}$ , während bei der Entstehung von salpetriger Säure  $\frac{N}{O} = 1$ , bei der von Untersalpetersäure  $\frac{N}{O} = 2$  sein würde.

Wären nun wirklich diese Versuche Raschig's für mich »verhängnissvoll«, so befände ich mich wenigstens in guter Gesellschaft. Kein einziger Chemiker, der über diesen Punkt Versuche veröffentlicht hat, hat anders als ich geurtheilt, nämlich dass Stickstoff mit Ueberschuss von Sauerstoff, auch in Form von atmosphärischer Luft, entweder ganz oder doch vorwiegend Untersalpetersäure bildet. Gerade auch Berzelius hat dies in seiner letzten, oben von mir wörtlich angeführten Aeusserung zugestanden. Ja in den letzten Jahren hat sogar eine Anzahl von Chemikern (Witt, Ramsay und Cundall, Armstrong) die Ansicht vertreten und durch Beweise zu stützen gesucht, dass gasförmiges Stickstofftrioxyd gar nicht existire, also selbstverständlich auch nicht beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit weniger als der zur Bildung von Untersalpetersäure nöthigen Menge von Sauerstoff entstehe; vielmehr habe man es dann nur mit einem Gemenge von Stickoxyd und  $NO_2$  bezw.  $N_2O_4$  zu thun. Allerdings habe ich meinerseits zu verschiedenen Malen Belege dafür beizubringen gesucht, dass die Dissociation von  $N_2O_3$  im gasförmigen Zustande nur eine theilweise ist, und dass dasselbe wenigstens eine Zeit lang in diesem Zustande bestehen könne; ich habe jedoch erwiesen<sup>1)</sup>, dass gerade eine grössere Verdünnung mit anderen Gasen die Dissociation von  $N_2O_3$  zu Stickoxyd und  $NO_2$  oder  $N_2O_4$  direct befördert, woraus der Schluss sich von selbst ergibt, dass die Entstehung von  $N_2O_3$  aus Stickoxyd und Sauerstoff (statt der von  $NO_2$ ) um so schwieriger eintreten muss, je grösser die Verdünnung selbst mit indifferenten Gasen ist — geschweige denn bei überschüssigem Sauerstoff.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 357.

Aus meinen vielen Arbeiten über diesen Gegenstand habe ich den (übrigens mit der citirten Aeußerung von Berzelius gut vereinbaren) Schluss gezogen, dass  $N_2O_3$  zwar sowohl in Gasform besteht als auch in dieser entstehen kann, auch aus Stickoxyd und Sauerstoff, aber letzteres in erheblicher Menge nur bei Mangel an Sauerstoff. Bei dem in der Bleikammer stets vorhandenen Ueberschusse von Sauerstoff müsste aus Stickoxyd entschieden Untersalpetersäure, wenn auch nicht ausschliesslich, aber doch weit überwiegend, entstehen.

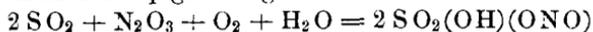
Wie reimt sich das nun mit Raschig's Versuchen? Einfach dadurch, dass diese augenscheinlich unrichtig angestellt waren, indem bei ihnen die Gase, gerade wegen der grossen Verdünnung mit Stickstoff, nicht zu vollständiger Mischung und gegenseitiger Reaction kamen. Dies machte mir, der ich so viele eigene Arbeiten in dieser Richtung angestellt habe, schon Raschig's Beschreibung der Anordnung seiner Versuche wahrscheinlich; zur Gewissheit erhoben wurde es durch folgende von mir neu angestellte Versuche. Ich stellte einen Apparat genau nach Raschig's Beschreibung zusammen, schaltete aber zwischen die mit 50 grädiger Säure beschickte Flasche, in der sich Stickoxyd und atmosphärische Luft mischten, und die mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Absorptionsflasche noch eine trockene, mit Glasstücken gefüllte Literflasche ein, um die Gase gründlicher zu mischen, als dies bei der directen Einleitung in die Absorptionsflasche geschehen konnte. Ohne solche gründliche Mischung muss der Versuch vollständig falsch ausfallen. Wenn nämlich nach der mir und allen früheren Chemikern gemeinsamen Ansicht wesentlich (wenn nicht allein) Untersalpetersäure gebildet wurde, daneben aber, wegen unvollkommener Mischung, noch unverändertes Stickoxyd und Sauerstoff vorhanden war, so musste, wie allbekannt, das Stickoxyd auf die in der Absorptionssäure vorher aus Untersalpetersäure entstandene Salpetersäure reducirend einwirken, und es musste sich Nitrosylschwefelsäure bilden, welche, einmal entstanden, bekanntlich durch den grössten Ueberschuss von freiem Sauerstoff nicht wieder oxydirt wird.

Die Voraussetzung, dass durch Einschaltung einer Mischflasche ein anderes Resultat als in Raschig's Versuchen erhalten werden würde, traf denn auch vollständig ein. Bei meinem ersten Versuche wurde in der Absorptionssäure nach den oben erwähnten Methoden  $\frac{N}{O} = 1.88$ , bei einem zweiten  $= 1.81$  gefunden. Es war also wirklich ganz vorwiegend Untersalpetersäure gebildet worden. Ob bei noch gründlicherer Mischung ein noch günstigeres Verhältniss, also näher an  $\frac{N}{O} = 2$ , erhalten

worden wäre, will ich dahingestellt sein lassen, da dies für meine Theorie unwesentlich ist. Wohl aber muss ich noch folgenden Gegenversuch anführen. Um Raschig's fehlerhafte Versuchsanordnung nachzuahmen, liess ich bei einem dritten Versuche die Mischflasche fort und erhielt in der That diesmal in der Absorptionsflasche nur das Verhältniss  $\frac{N}{O} = 1.206$ , also ganz wie bei mehreren von Raschig's eigenen Versuchen. Zum Schlusse analysirte ich auch noch die 50 grädige Schwefelsäure, durch welche ich das Stickoxyd und den Sauerstoff hatte hindurchstreichen lassen; hier war das Verhältniss  $\frac{N}{O} = 1.80$ . Bei concentrirter Schwefelsäure wäre natürlich nur Nitrosylschwefelsäure entstanden; in der Kammer-säure konnte sich aber nur wenig derselben bilden, und musste viel Salpetersäure entstehen.

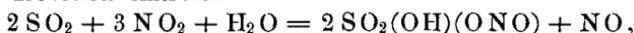
Durch Obiges ist es nun vollkommen klar geworden, dass für Raschig verschiedene Umstände »verhängnissvoll« gewesen sind, nämlich erstens die ungenügende Mischung der Gase bei seinen Versuchen, zweitens die Vernachlässigung der Arbeiten Früherer in diesem Felde, drittens die vollständige Ignorirung der Thatsache, dass Salpetrigsäureanhydrid ein wenig beständiger Körper ist, welcher, selbst wenn er im ersten Augenblicke gebildet worden wäre (was man aber gar nicht wissen könnte), gerade in Folge der Verdünnung mit Luft durch Dissociation und Oxydation grösstentheils wieder verschwinden müsste. Für meine Theorie ist es ganz unerheblich, ob sich wirklich aus Stickoxyd und Luft ein wenig Salpetrigsäureanhydrid bildet oder nicht; wenn, wie jetzt unbestreitbar, dabei sehr viel, in der That ganz vorwiegend, Untersalpetersäure entsteht, so passen alle meine Ausführungen, wonach das Nichtvorhandensein von Untersalpetersäure in der normalen Kammeratmosphäre den Rückschluss erlaubt, dass auch Stickoxyd nicht in der Hauptreaction des Kammerprocesses, sondern nur durch secundäre und locale Nebenreactionen entstehen kann.

Das letzte von Raschig beschriebene Experiment ist ebenfalls der Art, dass man nicht begreifen kann, wie er es nur überhaupt als Moment zur Beurtheilung der vorliegenden Frage anstellen konnte. Er leitet »roines«, aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestelltes salpetrigsäures Gas zusammen mit luftfreier schwefliger Säure und Wasserstoff in eine Gasröhre, findet natürlich reichliche und regelmässige Schwefelsäurebildung unter Entweichen von farblosem Stickoxyd, und meint nun, ich bleibe hierfür eine Erklärung schuldig, weil ja das in meiner Hauptgleichung:



vorkommende Sauerstoffmolekul hier gar nicht vorhanden sei. Unter

den verschiedenen, einfach unerklärlichen Behauptungen in der letzten Arbeit Raschig's gebührt der vorliegenden ein hervorragender Platz. Er ignoriert hier wiederum absolut die nie bestrittene, und gerade in meinen von ihm citirten Abhandlungen näher erwiesene Thatsache, dass »reines« salpetrigsaurer Gas gar nicht existirt, das vielmehr das  $N_2O_3$  im Gaszustande theilweise (nach der Ansicht mancher Chemiker ganz) in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt. Das Stickoxyd entweicht, wie er ja auch bemerkt, am Ende der Röhre; die Untersalpetersäure aber muss in die allbekannte, von Cl. Winkler so genau studirte Reaction eintreten:



worauf die Nitrosylschwefelsäure durch das überschüssige Wasser gleich wieder zersetzt wird. Einfacher wäre es allerdings, in diesem, für den Kammerprocess gar nicht in Betracht kommenden Falle, wo kein freier Sauerstoff vorhanden ist, eine directe Schwefelsäurebildung anzunehmen; man kann auch diese als neben der anderen Reaction einhergehend betrachten. Aber mit der Erklärung des Kammerprocesses, in welchem doch wahrlich Sauerstoff genug vorhanden ist und das Austrittsgas zuletzt noch 6 pCt. Sauerstoff enthält, hat das gar nichts zu thun.

Schliesslich wirft Raschig (S. 138) meiner Theorie eine »geradezu verwirrende Complicirtheit« vor. Abgesehen davon, dass dieser Vorwurf gerade in seinem Munde ein sehr sonderbarer ist, bemerkt man sofort, dass er, in seiner unbegreiflichen Weise, zwei schon bei der oberflächlichsten Betrachtung völlig verschiedene Dinge unter einander wirft, nämlich die Complicirtheit einer Erklärung und die Complicirtheit wirklicher Vorgänge. Meine Erklärung der Hauptreaction in den Bleikammern ist heut noch wörtlich dieselbe wie im Jahre 1885, wo sie nach Raschig selbst noch »einfach« war, was sie eben auch heut ist. Aber schon damals habe ich, was Raschig wiederum zu ignoriren beliebt, darauf hingewiesen, dass diese Hauptreaction »durch locale Umstände in der Bleikammer zum Theil modificirt wird«; ich versprach hierauf später einmal einzugehen, und dies habe ich eben in meiner letzten Arbeit (diese Berichte XXI, 67 ff), gehalten. Gegen elementare Naturgewalten kann man doch nicht ankämpfen; wenn es der Natur ansteht, die vier Körper: Schwefligsäure,  $N_2O_3$ , Sauerstoff und Wasser, wie in unzähligen analogen Fällen, in verschiedener Weise auf einander wirken zu lassen, je nachdem der eine oder der andere derselben vorwiegt, und wenn sie es sich auch nicht nehmen lässt, die entstehenden Reactionsproducte selbst wieder in Mitwirkung zu ziehen, so wird Raschig diese entschieden vorhandene, ihn »geradezu verwirrende«, Complication wirklich nur der Natur der Dinge zur Last legen dürfen, nicht aber mir, der ich mich nach meinen schwachen Kräften bemühe, jene (schon dem oberfläch-

lichsten Blicke sich durch die völlige Verschiedenheit des Aussehens der Kammergase in verschiedenen Theilen des Systems offenbarende) Complicirtheit der Vorgänge einigermassen zu entwirren. Wenn dabei Raschig leugnen will (S. 189), dass dieselben Gase, welche im Gloverthurm »zweifellos« die von mir angegebenen Reactionen vollziehen, nach dem Eintritt in einen angrenzenden Raum, die Bleikammer, noch im Stande sind, dieselben Reactionen einzugehen, so ist irgend weitere Discussion mit ihm zwecklos. Gerade er, welcher wenige Seiten vorher (S. 133) die Kammeratmosphäre eine »relativ trockene« genannt hat, darf wahrlich nicht darauf pochen, dass im Gloverthurm »zu wenig Wasser« vorhanden sei; das ist völlig falsch, denn die Wassermenge reicht dort notorisch aus, um, allerdings unter Beihülfe von Schwefeldioxyd, die Denitrirung der Nitrose zu ermöglichen und noch eine grosse Menge von überschüssigem Wasserdampf an die Kammer abzugeben; jeder Schwefelsäurefabrikant weiss, dass ohne genügende Verdünnung der Nitrose mit Kammersäure die Function des Gloverthurms ganz unvollkommen vor sich geht.

Ich habe nun jeden einzelnen Einwurf Raschig's gegen meine Arbeit vorgenommen und habe sie alle ohne Ausnahme als hinfällig erwiesen. Er erklärt in seinem Schlusssatze, dass er nicht in der Lage sei, auf fernere Entgegnungen einzugehen. Ich würde meines theils in einem anderen Falle nicht die Kritik meiner Ansichten durch ähnliche Erklärungen lahm legen wollen; im vorliegenden Falle aber glaube ich, mehr als genügende Gründe dafür beigebracht zu haben, warum man mir nicht zunuthen solle, irgend welche weitere Polemik mit einem Gegner zu führen, der zwar auf einem benachbarten Felde schöne Erstlingserfolge errungen hat, aber in Bezug auf den Bleikammerprocess so wenig Kenntniss und Verständniss der wirklichen Vorgänge gezeigt hat, dass jede weitere Discussion mit ihm in der That nur verlorene Zeit wäre — um so mehr, als seine »Dihydroxylaminsulfonsäure - Theorie« im Lichte seiner eigenen letzten Arbeit als todt und begraben erscheint. Meine Theorie von 1885 ist, wie man gesehen hat, die Vereinigung der alten Annahme, wonach die Schwefelsäurebildung in der Kammer im wesentlichen durch das Zwischenstadium der Nitrosylschwefelsäure hindurchgeht, mit der (vor Raschig von mir schon ausgesprochenen und consequenter als von ihm durchgeführten) Anschauung, dass die Hauptreaction eine Condensation, nicht eine Reduction ist. Der Schlussstein meiner Theorie ist dieser: dass die Reduction der höheren Stickstoffoxyde bis zum Stickoxyd unnöthig zur Schwefelsäurebildung ist, und nur als secundärer Vorgang im Anfange des Kammersystems, in Folge des dortigen grossen Ueberschusses von Schwefeldioxyd, stattfindet — also nicht, wie nach allen früheren Theorien, durch das ganze Kammersystem hindurch geht. Die von mir für meine Anschauungen gegebenen Gründe sind

bisher auch nicht im leisesten erschüttert worden. Sollte dies aber auch in Zukunft einmal eintreten, so wird man gewiss zu den nächstverwandten, alten, einfachen Theorien, nicht zu dem künstlichen Aufbau von Raschig zurück kommen, welcher, trotz der Erfindung ad hoc von nicht existenzfähigen Körpern, doch nicht eine einzige Erscheinung des Kammerprocesses um ein Härchen besser als früher erklärt.

Zürich, den 31. October 1888.

### 592. C. Krohn: Ueber $\alpha$ -Naphtholbidiazobenzol und $\alpha$ -Naphthylaminbidiazobenzol.

(Eingegangen am 14. November.)

Der erste Bidiazokörper wurde von Griess <sup>1)</sup> durch Combination von Diazobenzolnitrat mit Oxyazobenzol erhalten. In neuester Zeit sind Bidiazoverbindungen in die Technik eingeführt worden. Unter dem Namen Echtbraun ist ein Farbstoff patentirt worden <sup>2)</sup>, welcher durch Combination von 2 Molekülen Diazosulfanilsäure mit einem Molekül  $\alpha$ -Naphthol dargestellt wird. Da über die Eigenschaften und die Constitution dieser Verbindungen bis jetzt Nichts bekannt war, schien es von Interesse, dieselben näher zu untersuchen.

#### 1. $\alpha$ -Naphtholbidiazobenzol (Phenyl-disazo-naphthol).

Man erhält diesen Körper leicht, wenn man die Lösung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid in die schwach alkalisch gehaltene Lösung von 1 Molekül  $\alpha$ -Naphthol einfließen lässt. Nach 12stündigem Stehen hat sich das  $\alpha$ -Naphtholdibiazobenzol als schweres braunschwarzes Pulver abgesetzt, welches zur Entfernung von nebenbei gebildetem Monoazo- $\alpha$ -naphthol mit verdünntem Alkali ausgekocht wird. Es haften dem  $\alpha$ -Naphtholbidiazobenzol jedoch noch Verunreinigungen an, welche seine Krystallisation aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in denen es in unreinem Zustande weit leichter löslich ist, als im reinen, hindern. Zur völligen Reinigung löst man in Anilin. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von feinen dunkelgrünen Nadeln, die aus jedem Lösungsmittel gut krystallisiren. Sehr leicht löslich ist die Verbindung in Chloroform, leicht in Aether, Benzol und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 86; diese Berichte IX, 628.

<sup>2)</sup> Tillmann's ter Meer: G. Schulz und Paul Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe S. 18.