

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 47.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstrasse 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nach G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 23 (Domfreihheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

F. Raschig: Zur Theorie des Bleikammerprozesses II 1777.

A. Kufferath: Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers 1785.

F. Strube: Verwendung der Abwässer von Braunkohleverschmelzereien zu Düngezwecken 1787.

Th. Knösel: Die Begutachtung künstlicher Dünger 1788.

Sitzungsberichte:

Russische Physikalisch-chemische Gesellschaft zu St. Petersburg.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 1792; — Gärungsgewerbe 1795; — Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid 1797; — Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel 1800.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Exporthandel der Vereinigten Staaten 1801; — Neu-York; — Zollentscheidungen 1802; — Die Besteckung von Angestellten durch Lieferanten; — Umlauter Wettbewerb; — Änderung der Anlage B der Eisenbahn-Verkehrsordnung; — Handels-Notizen 1803; — Hauptversammlung des deutschen Vereins Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1805; — Patentlisten 1806.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien; W. Niemand: Kurze Mitteil. aus dem Gebiete der Feuerungstechnik 1808.

Zur Theorie des Bleikammerprozesses II.

Von Dr. F. RASCHIG-Ludwigshafen a. Rh.
(Eingeg. d. 15./10. 1904.)

Auf Seite 1659—1663 dieser Zeitschrift bespricht G. Lunge meinen bei Gelegenheit der diesjährigen Mannheimer Hauptversammlung in Heidelberg gehaltenen Vortrag: Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Ich erkenne gern an, daß zu einer vollständigen Auseinandersetzung meiner Anschauungen über den Bleikammerprozeß auch eine Widerlegung der von Lunge seinerzeit dagegen geäußerten Bedenken gehört hätte. Aber eine derartig ausführliche Be trachtung wollte ich gar nicht geben. Daher änderte ich auch den anfänglich in Aussicht genommenen Titel: „Theorie des Bleikammerprozesses“ in einen Beitrag „zur Theorie usw.“ um. Bestimmend dafür war gerade der Umstand, daß eine eingehendere Darstellung nicht ohne Erörterung von Lunges abweichenden Ansichten hätte stattfinden können. Und da wäre es doch nicht ganz unmöglich gewesen, daß sachliche Gegner schaft zu persönlicher Differenz ausgeartet wäre. Dergleichen mußte aber bei Gelegenheit der Mannheimer Hauptversammlung, wo ich als Vorstand des Oberrheinischen Bezirksvereins Lunge als Ehrenmitglied unseres Vereins einzuladen hatte, unter allen Um-

ständen ausgeschlossen sein. Ich zog daher vor, von unseren Meinungsverschiedenheiten gänzlich zu schweigen.

Aber es war nicht meine Absicht, Lunge's Einwände auf die Dauer vollständig zu übergehen, und ich bin daher froh, daß er mir jetzt Anlaß gibt, auch die genannte Lücke in meinen Erörterungen auszufüllen.

Lunge macht es mir heute, wie schon früher, zum Vorwurf, daß ich mit neuen, in der Bleikammer bisher nicht beobachteten Verbindungen arbeite, aber kein Wort verliere über jene beiden Stickstoffverbindungen, die in jeder Bleikammer massenhaft auftreten, nämlich Stickstoffperoxyd und die Nitrosylschwefelsäure $\text{ONO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HO}$. Ich erwähne, wie früher, daß ich nicht imstande bin, an das massenhafte Vorkommen dieser beiden Körper in der Bleikammer zu glauben. Insbesondere stehe ich gar nicht an, auch heute noch meine ungeheuerliche Behauptung vom Jahre 1888 zu wiederholen, daß in einer normal arbeitenden Kammer Nitrosylschwefelsäure niemals nachgewiesen sei.

Aber man verstehe mich nicht falsch. Selbstverständlich weiß ich, und es war mir auch vor 17 Jahren als in der Praxis unerfahrenem Hochschulchemiker bekannt¹⁾, daß sich in der Kammer eine Schwefelsäure niederschlägt, welche bis zu 0,03% N_2O_3 enthält,

¹⁾ Liebigs Ann. 241, 246.

auf 10000 kg also bis zu 3 kg. Aber was ich bisher in der gesamten Literatur vergebens gesucht habe, das ist der Nachweis, daß hier eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure vorliegt. Ich nehme keinen Anstand zu erklären, daß ich der Ansicht bin, es sei hier eine einfache Lösung von salpetriger Säure in dünner Schwefelsäure vorhanden, gerade so wie man auch in 10000 kg reinem Wasser 3—4 kg N_2O_3 unzersetzt lösen kann²⁾. Und meines Erachtens entsteht diese Lösung auf die allernatürlichste Weise, indem jeder Tropfen sich bildender und niederfallender Schwefelsäure aus der ihn umgebenden salpetrige Säure hältiger Atmosphäre gerade so viel N_2O_3 aufnimmt, wie dem Lösungsvermögen der Säure und dem Nitrosegehalt der Luft entspricht. Würde man in einer Bleikammer durch Abschneiden der Gas-, Wasser- und Salpeterzufuhr die Reaktion er töten, und ließe man dann einen Regen von Schwefelsäure von 50° Bé. durch sie fallen, so kämen die Tropfen genau so nitros unten an wie in der tätigen Kammer.

Aber ich will nicht so weit gehen, daraus, daß etwas nicht bewiesen ist, gleich den Schluß zu ziehen, daß es falsch ist. Ich will die Möglichkeit, daß der Nitrosegehalt der Kammersäure auf einem Gehalt derselben an Nitrosylschwefelsäure beruht, nicht in Abrede stellen; und ich will sogar, um Lunge entgegen zu kommen, meine folgenden Betrachtungen so einrichten, als sei der Beweis dafür geliefert. Aber ich bitte, sie nur unter diesem Gesichtswinkel anzusehen und mir nicht etwa später vorzuhalten, ich hätte das Vorkommen von Nitrosylschwefelsäure in normalen Kammern als feststehend zugegeben.

Also in der Kammer schlägt sich fort dauernd ein Regen von Schwefelsäure nieder, die nach vielen Bestimmungen, welche ich früher schon vorgenommen habe, nie über 0,03% N_2O_3 , also nicht über 0,1% $ONO \cdot SO_2 \cdot OH$ Nitrosylschwefelsäure enthält. Wie kann man aber bei solchen Zahlen von dem Nachweis eines massenhaften Vorkommens reden? Wie kann man sagen, daß dieses massenhafte Vorkommen der Kammer erst ihr eigenständliches Gepräge aufdrücke? Natürlich würde Lunge erwidern, weitaus die Hauptmenge der intermediär entstandenen Nitrosylschwefelsäure zer setze sich sofort wieder in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Aber damit ist doch ihr massenhaftes Auftreten nicht sichergestellt.

²⁾ Auch Sorel, der Lungen Theorie ausgebaut hat, ist nach Angabe von M. Trautz (Z. physikal. Chem. 47, 536) dieser Ansicht.

Die Mengen Nitrosylschwefelsäure, welche man nachweisen kann, sind im Gegenteil abnorm gering; von 1000 Molekülen, welche nach Lunge entstehen sollen, findet man im allergünstigsten Falle eins. Auf die Gefahr hin, daß wirklich jedem Betriebsführer die Haare zu Berge stehen, muß ich also meine Ansicht dahin aussprechen, daß die nitrose Beschaffenheit der Säure in der Tat nur eine unwesentliche Nebenreaktion bedeutet, ja auch eine schädliche, indem dadurch dem Kammerprozeß eine gewisse Menge von salpetriger Säure, die er gut brauchen könnte, entzogen wird. Aber Lungen Relativsatz „schädliche Nebenreaktion, die in einer normal arbeitenden Kammer gar nicht vorkommen sollte“, unterschreibe ich allerdings nicht. Denn der geht mir doch zu weit. Da nämlich normale Kammern nach alter Erfahrung und auch in Übereinstimmung mit allen Theorien, Lungen sowohl wie meiner, Überschüsse von nitroen Gasen enthalten müssen, damit die Zwischenreaktionen, welche wir ja beide annehmen, möglichst vollständig verlaufen, so muß auch die in ihr niederfallende Schwefelsäure nitros werden. Diese nitrose Beschaffenheit der Kammersäure halte ich also mit einem Wort für ein notwendiges Übel.

Wie aber Lunge die Tausende von kg Nitrosylschwefelsäure ausrechnet, die nach seinen Worten in jeder Bleikammer vorhanden sind, bleibt mir ein Rätsel. Im Gegenteil sind die Fälle gar nicht selten, wo das notwendige Übel fortfällt, nämlich in solchen Schwefelsäurefabriken, wo eine Anzahl von Kammern hintereinander geschaltet ist. Da kommt es vor, daß man den Gang der ersten Kammer so regelt, daß die niederfallende Säure nicht nitros ist, sondern sogar schweflige Säure enthält, indem man einfach die Farbe der Gase dieser Kammer so hell hält, daß schon der Augenschein die Abwesenheit erheblicher Mengen von salpetriger Säure und Untersalpetersäure lehrt. Man hat aber noch nie gehört, daß die Chemiker solcher Fabriken stets mit gesträubten Haaren herumlaufen; sie scheinen also die nitrose Beschaffenheit der Kammersäure doch für eine Nebenerscheinung zu halten, die unter Umständen ohne Nachteil auch ausbleiben kann. Jedenfalls funktioniert der Schwefelsäurebildungsprozeß in solchen Kammern ganz gut, trotzdem hier jeder Nachweis von Nitrose und erst recht von Nitrosylschwefelsäure ausgeschlossen ist.

Aber etwas anderes kommt in solchen Kammern vor, dessen Entstehung nur auf Grund von meiner Theorie zu erklären ist: Ammoniak, entstanden aus salpetriger Säure

durch schweflige Säure³⁾). Und zwar ist der Ammoniakgehalt oft so groß, daß er nach Neutralisieren solcher SO₂ haltigen Kammersäuren durch Natronlauge sofort mittels Neßlers Reagens nachgewiesen werden kann. Dieses Auftreten von Ammoniak erklärt sich leicht, wenn man, wie von mir geschehen, Nitrososulfosäure als Zwischenprodukt annimmt. Denn diese geht, wie nachgewiesen, unter dem Druck sehr großer Überschüsse von schwefliger Säure in Hydroxylaminidisulfosäure und dann in Nitrilosulfosäure über, welche bei hydrolytischer Spaltung in Ammoniak und Schwefelsäure zerfällt. Niemand anders hat diese Ammoniakbildung, welche ich auf Grund meiner Anschauungen, ohne von ihr zu wissen, vorher sagen konnte, je erklären können; und ich erblicke in ihr allerdings eine wesentliche Stütze meiner Theorie. Darum spricht man auch nicht von ihr, und in Lunge's sehr ausführlichem Handbuch der Schwefelsäurefabrikation (Braunschweig 1903) findet sich über Ammoniakbildung im Bleikammerprozeß kein Wort.

Könnte man da nicht auch von Totenschweigen reden?

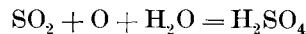
In derartigen Kammern ist also jeder Nachweis von Nitrosylschwefelsäure ausgeschlossen. Trotzdem wird Lunge, was ich ihm gar nicht verübe, sie nach wie vor darin als Zwischenprodukt annehmen. Ich bitte nur um die Erlaubnis, das Gleiche tun zu dürfen und meine Nitrososulfosäure als Zwischenprodukt anzunehmen, auch wenn sie sich nicht nachweisen läßt.

Ja ich möchte sogar noch einen Schritt weiter gehen und dem Gedanken Ausdruck geben, daß man die Zwischenprodukte katalytisch beschleunigter Reaktionen gar nicht suchen soll im Stadium der höchsten technischen Vollendung des Prozesses, weil da die Wahrscheinlichkeit, sie zu finden, am allerkleinsten ist. Denn die höchste technische Vollendung ist gleichbedeutend mit größter Geschwindigkeit der Reaktion, und diese wieder mit größter Zersetzung und geringster Lebensdauer der Zwischenprodukte. Man soll letztere vielmehr suchen bei Varianten des technischen Vollendungsgrades, welche meinetwegen schlechte Ausbeuten liefern, aber lange Reaktionsdauer und daher auch eine zum Nachweis genügende Lebenszeit der Zwischenprodukte gewährleisten. Findet man aber doch Zwischenprodukte in einer Reaktion, welche auf dem Gipfel technischer Vollendung steht, so muß man sie mit ver-

³⁾ Liebigs Ann. 241, 248 und 248, 130. Für weiteres Material über Ammoniakbildung im Kammerprozeß wäre ich jedem Fachgenossen sehr dankbar.

doppeltem Argwohn betrachten; denn es liegt der dringende Verdacht vor, daß es gar keine Zwischenprodukte, sondern relativ beständige Nebenprodukte sind.

Mit anderen Worten habe ich diesen Gedanken schon vor 16 Jahren Lunge gegenüber geäußert⁴⁾. Wendet man ihn auf den vorliegenden Fall an, so sieht man zunächst, daß der Bleikammerprozeß die höchstbekannte technische Vollendung der an sich äußerst langsam verlaufenden Reaktion:



darstellt. Durch Zusatz von nitrosen Gasen als Katalysatoren ist diese Reaktion maßlos beschleunigt worden. Aufgabe der Theorie des Bleikammerprozesses ist es, diese Beschleunigung zu erklären durch Auffindung von Zwischenreaktionen, welche alle zusammen schneller verlaufen, als obige langsam vorgehende Reaktion, und die doch in ihrer Summe letztere Reaktion ergeben. Dabei sind nach Möglichkeit die in den Zwischenreaktionen auftretenden Zwischenkörper festzustellen, und ihr Vorkommen ist nachzuweisen. Aber diese Möglichkeit wird selbstverständlich in dem Maße kleiner, wie die Geschwindigkeit der ganzen Reaktion und damit noch mehr die der Zwischenreaktionen gesteigert wird. Gerade in der normalen Bleikammer ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit im ökonomischen Interesse des Schwefelsäurefabrikanten so hoch getrieben, wie nur irgend erreichbar; in ihr hat man also am allerwenigsten Anlaß, nach den Zwischenkörpern zu fahnden, die hier die allerkürzeste Zeit Bestand haben. Man muß vielmehr, will man sich das Auffinden der Zwischenkörper erleichtern, den Kammerprozeß so ändern, daß er langsamer verläuft, damit die Zwischenreaktionen sich voneinander trennen lassen, und jede für sich analytisch verfolgbar wird. Daher meine Bleikammer im Wasser glase, welche diesen Forderungen nachkommt.

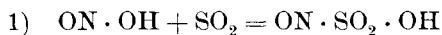
Nun findet man aber doch im normalen Kammerprozeß nach Lunge ein Produkt, die Nitrosylschwefelsäure, welche er als ein Zwischenprodukt ansieht. Ich brauche nach Vorstehendem wohl nicht weiter auszuführen, daß man, gerade weil man es bei der Reaktion zwischen salpetriger und schwefliger Säure im Stadium der höchsten technischen Vollendung, beim normalen Bleikammerprozeß, nach Lunge auffindet, den dringenden Verdacht hegen muß, daß es nur ein Nebenprodukt ist.

Ich mache diese Auseinandersetzungen namentlich in Hinblick auf die Äußerungen

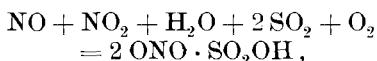
⁴⁾ Liebigs Ann. 248, 125.

von M. Trautz⁵⁾), der alles zurückweist, was Lunge gegen meine Theorie an Gründen beigebracht hat, und nur einen als einigermaßen maßgebend bestehen läßt, daß ich nämlich meine Versuche nicht bei Bleikammerbedingungen, was Schwefelsäurekonzentration und Temperatur betrifft, ausgeführt habe. Aus obigem wird man sehen, warum das nicht anging, weil nämlich unter Bleikammerbedingungen die Reaktion so schnell verläuft, daß die Zwischenreaktionen nicht voneinander zu trennen und die Zwischenkörper nicht zu fassen sind.

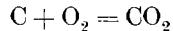
Nach allem bisher Gesagten wird es verständlich erscheinen, daß ich an der Möglichkeit der Entstehung von Nitrososulfosäure im Bleikammerprozeß festhalten muß, wie sie in meiner Gleichung:



ausgedrückt ist. Natürlich ist aber damit nicht die Unmöglichkeit oder auch nur die Unwahrscheinlichkeit der entsprechenden Gleichung von Lunge:



die sich von meiner Gleichung nur durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff auf je ein Molekül schwefliger Säure unterscheidet, bewiesen. Diesen Nachweis kann man aber, da die Gleichung von Lunge die ältere ist, und ich eine Änderung derselben vorschlage, mit Recht von mir verlangen. Man kann es jetzt um so mehr, als Lunge es gerade als den Grundfehler meiner Theorie (soll wohl heißen meiner Gleichung 1) bezeichnet, daß sie die allererste Forderung des Massenwirkungsgesetzes außer acht lasse, indem sie die gleichzeitige Anwesenheit eines enormen Überschusses von Luftsauerstoff vernachlässige. Mir kommt das freilich so vor, als wolle man einem Chemiker, der die Verbrennung der Kohle in Luft durch die Gleichung:



ausdrückt, den Vorwurf machen, er trage der Anwesenheit enormer Mengen von Stickstoff in der Luft keine Rechnung; indes ich gebe gern zu, daß hier Ansicht gegen Ansicht steht, und daß es Geschmackssache ist, welcher man mehr zuneigt. Aber ich behaupte, daß man von einer Gleichung, welche einen chemischen Vorgang erklären soll, mehr verlangen muß, als daß sie rechnerisch richtig sei, und daß sie links den Anfangszustand und rechts den Endzustand nach vollendeter Reaktion gebe. Diesen beiden Forderungen kommt Lunges Gleichung, wenn man die

Entstehung von Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer annehmen will, freilich nach. Aber man muß weiter verlangen, daß sie auch den Reagenzien, welche in ihr auftreten, keine Eigenschaften beilege, die sie nicht besitzen. In diesem Sinne bedeutet z. B. die Gleichung:



welche die Entstehung von Äther aus Alkohol darstellen soll, obwohl sie rechnerisch stimmt und auch Anfang und Ende der Reaktion richtig wiedergibt, keine Erklärung der Ätherbildung. Denn wenn man Alkohol mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so entsteht daraus kein Äther, sondern Athylen; die Gleichung unterlegt also dem Alkohol eine Eigenschaft, welche er nicht besitzt. Und ebenso kann ich in Lunges Gleichung, die ich der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber jetzt einmal:

$2\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ schreiben will, keine Erklärung des Vorgangs finden, den sie darstellt; denn sie schreibt der schwefligen Säure wie auch der salpetrigen Säure die Eigenschaft zu, bei Gegenwart von Wasser durch Sauerstoff schnell oxydiert zu werden; und diese Eigenschaft hat schweflige Säure bekanntlich nicht; daß auch salpetrige Säure sie nicht hat, werden wir nachher noch sehen.

Lunges Gleichung bedeutet nach meinem Gefühl keine Erklärung, sondern sie nimmt den Prozeß schon als erklärt vorweg. Wie der Sauerstoff, welcher sonst schweflige Säure sehr langsam angreift, sie bei Gegenwart von nitrosen Gasen sehr schnell oxydiert, das ist ja gerade die große Frage; Lungen Gleichung sagt, meinem Gefühl nach, nicht, wie das geschieht, sondern nur, daß es geschieht; sie gibt Anfang und Ende, aber die Mitte, auf die es uns gerade ankommt, fehlt.

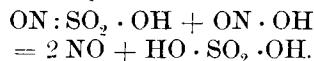
Diesem Mangel suchte ich durch Aufstellung meiner Gleichungen 1 und 2 abzuheben; sie bauen sich auf unter Annahme einer Eigenschaft, welche der schwefligen Säure wirklich zukommt, nämlich sich im Hydratzustande mit Stickstoffverbindungen, die Hydroxylgruppen enthalten, zu Schwefelstickstoffverbindungen zu vereinigen, und auf die allgemeine Eigenschaft dieser Schwefelstickstoffverbindungen, sich bei Gegenwart von Säure und Bildung von Schwefelsäure zu spalten. Ich kann den Gedankengang, den ich dabei im Sinn hatte, nicht so gut in Worte fassen, als dies Trautz⁶⁾ gelungen ist, aus dessen Feder hier, wenn mich mein Gefühl nicht sehr täuscht, Ostwald spricht:

⁵⁾ Z. physikal. Chem. 47, 534.

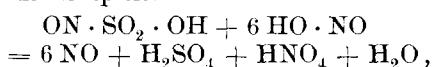
⁶⁾ Z. physikal. Chem. 47, 537.

„Während Raschig mit Hilfe zweier empirisch gut gestützter Prinzipien eine Theorie entwickelte, der freilich noch die Hauptsache, die Anwendung auf den behandelten Vorgang selbst, fehlte, gaben Lunge und Sorel nahezu ebensoviel Einzelgleichungen an, als Einzelseitigkeiten zu beschreiben waren, wie man sieht, ein formales Verfahren. Solchen Theorien mangelt auch noch eine weitere, für eine brauchbare Theorie äußerst notwendige Eigenschaft, die Fruchtbarkeit. Gibt man nur die formale Beschreibung jedes Einzelseitigkeiten ohne Benutzung einer die Einzelseitigkeiten verbindenden Beziehung, so ist das der notwendige erste Schritt zur Erforschung des Ganzen, aber auch nur das. Erst die Zurückführung auf weniger oder nur eine Beziehung gewährt uns diejenige Ökonomie des Denkens, der wir zustreben.“ Mir ist, als sollte in diesen Darlegungen eine direkte Anspielung liegen auf meine Diskussion mit Lunge, vom Jahre 1888⁷⁾, wo ich ihm die große Kompliziertheit seiner Bleikammertheorie vorwarf, und er mir entgegnete, nicht seine Theorie, sondern die Vorgänge in der Kammer seien so kompliziert, und die Natur der Dinge könne man doch nicht ihm zur Last legen. Ja wenn es nur so wäre! Aber in der Regel findet man, daß die Natur der Dinge eine größere Einfachheit besitzt als auf den ersten Anblick erscheint. Man muß aber nach ihr suchen, sonst findet man sie nicht.

Ich komme jetzt zu meiner Gleichung 2:



Lunge macht sich den Umstand zunutze, daß ich selbst ihr eine gewisse Unsicherheit zugeschrieben habe. Aber man darf doch nicht übersehen, daß ich Unsicherheit nur in dem Sinne meine, daß die Gleichung möglicherweise ersetzt werden muß, durch eine andere, in welcher die Übersalpetersäure eine Rolle spielt:



und daß der ganze praktische Unterschied darin liegt, daß die erste Gleichung allen vorhandenen Stickstoff in Stickoxyd übergeführt ausweist, die zweite dagegen nur $\frac{6}{7}$ davon: das letzte Siebentel ist in der Übersalpetersäure gedacht. Im Wesen, d. h. in der Überführung der salpetrigen Säure durch Nitrosulfosäure hindurch zu Stickoxyd kommen beide Gleichungen auf daselbe heraus; und darauf kommt es doch hier ausschließlich an.

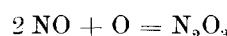
⁷⁾ Liebigs Ann. 248, 138; Berl. Berichte 21, 3238.

Ich habe mir bei Aufstellung meiner Gleichung 2 die einfache Frage vorgelegt: Welches Stickstoffoxyd kann es sein, das in meiner Bleikammer im Wasserglase die Regeneration der salpetrigen Säure vermittelt? Sauerstoffärmer als salpetrige Säure selbst mußte es natürlich sein, da doch der Sauerstoff, den die schweflige Säure zur Überführung in Schwefelsäure gebraucht, der salpetrigen Säure entnommen ist. Stickoxydul kann es nicht sein; denn dieses ist ein chemisch ganz indifferenter Körper. Also bleibt bei dem heutigen Stand der Wissenschaft nur das Stickoxyd übrig. Sollte einmal, was ja nicht ganz undenkbar ist, ein anderes Stickstoffoxyd entdeckt werden, das zwischen N_2O und N_2O_3 steht, und bei Bleikammertemperatur chemischer Einwirkungen fähig ist, dann könnte die Frage diskutiert werden, ob meine Gleichung 2 falsch oder auch nur zweifelhaft ist. Vorher nicht.

Und nun kommen wir zu meiner Gleichung 3:



die man natürlich auch:



oder, wie ich es früher tat:



schreiben kann, ohne daß dadurch im Wesen der Gleichung ein Unterschied ausgedrückt würde.

Sie sagt aus, daß aus Stickoxyd durch Sauerstoff unter den Bedingungen der Bleikammer, also bei Verdünnung mit sehr viel Stickstoff, die nächst höhere Oxydationsstufe, die salpetrige Säure entsteht. Lunge⁸⁾ meint, nachgewiesen zu haben, daß bei dieser Oxydation die übernächste Stufe, die Untersalpetersäure NO_2 entstehe, und macht mir den Vorwurf, daß ich mich um seine Widerlegung nicht kümmere. Ich verkenne die Berechtigung dieses Vorwurfs nicht, und kann darauf nur erwidern, daß, wenn ich in meinem Vortrage überhaupt von Lunge's Ansichten gesprochen hätte, sicher gerade dieser Punkt die größte Beachtung hätte finden müssen. Da dies aber nicht geschehen ist, so muß ich natürlich heute nachholen, woher ich den Anlaß nahm, unter meine Gleichung 3 den Satz zu schreiben: „Das steht fest.“

Nämlich aus Lunge's Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kammergase. Lunge hat mit Sicherheit festgestellt, daß die Zusammensetzung der Stickstoffoxyde im weitaus größten Teile einer normalen

⁸⁾ Berl. Berichte 21, 3236.

Kammer der Formel N_2O_3 entspricht. Setzen wir nun den Fall, die Richtigkeit meiner Gleichungen 1 und 2 sei erwiesen, im Bleikammerprozeß entstehe also wirklich Stickoxyd, so bleibt für die salpetrige Säure, welche durch die Analyse der Kammergefäße tatsächlich nachgewiesen wird, gar keine andere Herkunft möglich, als daß sie durch Oxydation dieses Stickoxydes entstanden ist. Mit anderen Worten: für denjenigen, der die Gleichungen 1 und 2 für sicher gestellt hält, steht auch die Gleichung 3, die Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure fest.

Daran ändert auch der Umstand nichts, daß Lunge heute, im Gegensatz zu früher, nicht mehr an die Existenz von N_2O_3 im Gaszustande glaubt, sondern meint, es lägen molekulare Gemische von NO mit NO_2 vor. Denn er gibt ja selbst zu, daß dieses Gemisch sich gegenüber alkalischen und sauren Reagenzien, wie das Anhydrid der salpetrigen Säure verhalte. Und mehr brauche ich für meine Theorie nicht. Ob man das gelbe Gas, welches die Bleikammern erfüllt, und das die Zusammensetzung N_2O_3 hat, für einen einheitlichen Körper oder für ein molekulares Gemisch von NO und NO_2 hält, das ist von dem Augenblick an nebensächlich, wo Einigkeit darüber herrscht, daß es wie N_2O_3 wirkt.

Allein Lunge wird jedenfalls einwenden, für ihn stehe Gleichung 1 wie auch 2 nicht fest; er könne daher auch Gleichung 3 nicht für bewiesen erachten. Es liegt mir daher ob, die Richtigkeit der Gleichung:



auch für den Fall zu beweisen, daß das Stickoxyd gänzlich losgelöst von der Bleikammer mit Sauerstoff behandelt wird; geht es auch unter diesen Umständen in salpetrige Säure über, so wird man nicht länger in Abrede stellen können, daß es auch innerhalb der Bleikammer die gleiche Oxydation erleide. Nun hat Lunge⁹⁾ freilich gezeigt, daß Stickoxyd mit Überschüssen von reinem Sauerstoff gemischt, so gut wie quantitativ NO_2 liefert, aber ich habe dem gegenüber schon im Jahre 1888 betont¹⁰⁾, daß ein Versuch mit reinem Sauerstoff nicht maßgebend sein könne für die Verhältnisse in der Bleikammer, wo ein mit mehr als 90% Stickstoff verdünnter Sauerstoff in Reaktion tritt. Ich stellte damals sechs Versuche an, um zu erforschen, was aus Stickoxyd wird, wenn man es mit Überschüssen von Luft mischt, und zwar bei einem Feuchtigkeitsgrade, wie er in der Blei-

kammer herrscht. In dreien davon ließ ich einen Strom von Stickoxydgas durch eine mit Kammerschwefelsäure gefüllte Waschflasche gehen, durch ein zweites Rohr trat ein fünfmal so schneller Luftstrom ein, und durch ein drittes Rohr wurde das entstandene Gasgemisch abgeleitet, um sogleich in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst zu werden. Diese Schwefelsäure wurde alsdann analysiert; indem man nach einer von Lunge angegebenen Vorschrift in einem bestimmten Volumen derselben den Gesamtstickstoff vermittelst des Nitrometers, und in einem anderen Volumen die Menge Sauerstoff, welche die Nitrose gebraucht, um in Salpetersäure übergeführt zu werden, vermittelst Permanganat bestimmte, wurde festgestellt, daß die Schwefelsäure N_2O_3 enthielt, und daraus der Schluß gezogen, daß auch das Gasgemisch N_2O_3 enthalten habe, obwohl es viermal so viel Sauerstoff hatte, als zur Bildung von salpetriger Säure nötig war. Ja in drei ferner Versuchen mit einem Volumen Stickoxyd auf zehn Volumina Luft, also achtmal so viel Sauerstoff, als die Theorie verlangt, wurde doch wieder Bildung von fast reiner salpetriger Säure gefunden. Lunge¹¹⁾ hat den Versuch wiederholt mit dem gleichen Ergebnis. Aber, sagt er, „der Versuch ist augenscheinlich unrichtig angestellt, indem die Gase, gerade wegen zu großer Verdünnung mit Stickstoff, nicht zu vollständiger Mischung und gegenseitiger Reaktion kamen. Wenn nämlich wesentlich (wenn nicht allein) Übersalpetersäure 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 Übersalpetersäure entstandene Salpetersäure reduzierend einwirken, und es mußte sich Nitrosylschwefelsäure bilden, welche, einmal entstanden, bekanntlich durch den größten Überschuß von freiem Sauerstoff nicht wieder oxydiert wird.“

Lunge meint also, wenn Stickoxyd wegen ungenügender Mischung mit Luft nur zur Hälfte, aber zu NO_2 oxydiert sei, so finde man bei Absorption der Gase in konzentrierter Schwefelsäure doch N_2O_3 , indem das NO_2 mit der Schwefelsäure zusammen, wie zweifellos richtig, Nitrosylschwefelsäure, also einen Abkömmling der salpetrigen Säure, und Salpetersäure liefere und letztere durch das unangegriffene NO sofort wieder zu salpetriger Säure reduziert werde. Er schaltete also, um vollständige Mischung des Stickoxyds mit Luft und vollständige Oxy-

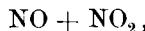
⁹⁾ Berl. Berichte 18, 1385.

¹⁰⁾ Liebigs Ann. 248, 135.

¹¹⁾ Berl. Berichte 21, 3227.

dation des ersteren zu gewährleisten, eine mit Glasstücken gefüllte, trockene Literflasche zwischen Mischgefäß und Absorptionsflasche und erhielt dann in der Tat eine nitrose Schwefelsäure, die der Analyse nach wesentlich NO_2 und nur noch wenig N_2O_3 enthielt. Ich habe seinen Versuch wiederholt, so wie er den meinigen, und kann seine Resultate nur bestätigen, wie er auch bei meiner Versuchsanordnung meine Zahlen erhielt; und es handelt sich jetzt um die Frage: Habe ich wirklich, wie Lunge damals schon meinte und heute wiederholt, einen experimentellen Fehler gemacht und die Gase, ungenügend gemischt, untersucht? Oder kann man den Unterschied in den Ergebnissen nicht auch so erklären, daß ich, der ich die Gase wenige Sekunden nach dem Zusammenbringen untersuchte, das erste Oxydationsprodukt des Stickoxyds, nämlich N_2O_3 , auffand, daß Lunge aber, der die Gase schätzungsweise 15 Minuten lang durch eine Literflasche gehen ließ, ein zweites, später entstehendes Oxydationsprodukt, NO_2 , bekam?

Welche dieser beiden Auffassungen richtig ist, das mußte sich herausstellen, wenn man das Gemenge von Stickoxyd und Luft statt in konzentrierter Schwefelsäure in dünner Natronlauge auffing. Enthielt es:



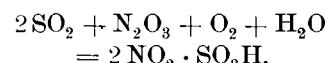
so mußte letzteres mit der Natronlauge Nitrit und Nitrat zu gleichen Molekülen bilden, ersteres mußte unverändert durchgehen. Enthielt es N_2O_3 , so mußte sich ausschließlich Nitrit bilden.

Ich habe also die Versuche mit Stickoxyd und einem fünffach, in anderen Fällen auch zehnfach schnellerem Luftstrom genau wie früher, nochmals angestellt, mit dem einzigen Unterschied, daß die Gase in einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge aufgefangen wurden. Die Menge der aufgefangenen Gase wurde durch Rücktitration der unveränderten Natronlauge mittels $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure bestimmt, ihr Oxydationsgrad durch Titration mit Permanganat. Und da stellte sich in einer großen Anzahl miteinander übereinstimmender Versuche wieder genau dasselbe wie früher heraus: Wenige Sekunden nach dem Zusammenbringen aufgefangen, enthielt das Gemenge von 1 Vol. NO mit 5 Vol. Luft, wie auch das von 1 Vol. NO mit 10 Vol. Luft, ausschließlich N_2O_3 ; 15 Minuten später, nachdem die Gase eine trockene Literflasche passiert hatten, war beinahe ausschließlich NO_2 vorhanden.

Stickoxyd geht also, mit Überschüssen von Luft gemischt, beinahe

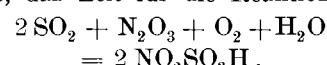
augenblicklich in N_2O_3 über und oxydiert sich nachher langsam weiter zu NO_2 . Die Oxydation des Stickoxyds wird also doch durch Verdünnung des Sauerstoffs mit Stickstoff beeinflußt insofern, daß dasselbe Endprodukt, NO_2 , welches aus Stickoxyd und Sauerstoff schnell gebildet wird, aus Stickoxyd und Luft nur sehr langsam entsteht. Daß aber auch bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd zuerst N_2O_3 als Zwischenprodukt entsteht, das wird schlagend bewiesen durch einen Versuch Lungen¹²⁾, bei dem er Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zusammentreten ließ. Er erhielt ausschließlich Nitrosylschwefelsäure, die Lösung von N_2O_3 in Schwefelsäure. Es gibt gar keine andere Erklärung für diesen Versuch, als die, daß zuerst N_2O_3 entstanden ist, und daß sich dieses durch sofortige Bindung an Schwefelsäure der weiteren Oxydation entzog.

Man wird nun verstehen, weshalb ich oben sagte, N_2O_3 habe gerade so wenig wie SO_2 die Eigenschaft, sich mit Sauerstoff (in Form von Luft, wie in der Bleikammer) schnell zu oxydieren, und Lungen Gleichung 1:

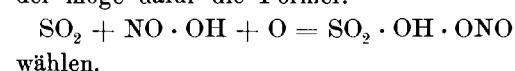


widerspreche also meinem chemischen Gefühl.

Und man wird ferner begreifen, daß ich eingangs sagte, ich könne an das massenhafte Vorkommen von Stickstoffperoxyd, NO_2 in der Kammer nicht glauben. Lunge hat ja früher auch nicht daran geglaubt, und erst seit er sich in dem dreißigjährigen Krieg um die Frage, ob N_2O_3 im Gaszustande besteht, oder ob es als ein Gemisch von NO mit NO_2 anzusehen ist, von der Richtigkeit der letzteren Anschauung glaubt überzeugt zu haben, nimmt er an, daß auch das N_2O_3 , welches er selbst als Hauptbestandteil der Kammergefäße nachgewiesen hat, nichts weiter als $\text{NO} + \text{NO}_2$ sei. Aber noch in seinem Handbuch der Schwefelsäurefabrikation vom Jahre 1903 betrachtet er auf Seite 673 das Salpetrigsäureanhydrid als mindestens so lange existenzfähig im Gaszustande, daß Zeit für die Reaktion:

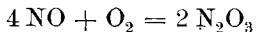


gegeben ist. Wem es aber besser gefällt, der möge dafür die Formel:



¹²⁾ Berl. Berichte 18, 1388.

So sagt Lunge im Jahre 1903. Wenn aber Raschig im Jahre 1904 eine Gleichung aufstellt, in welcher das Hydrat der salpetrigen Säure $\text{HO} \cdot \text{NO}$ eine Rolle spielt, so „involviert das einen schlimmen Irrtum. Wie allbekannt geht NO mit überschüssigem O und H_2O quantitativ in Salpetersäure über, was absolut nicht in Raschigs Theorie paßt.“ Ich vermag jedoch absolut nicht einzusehen, was diese Frage mit meiner Theorie des Bleikammerprozesses zu tun hat. Denn, wenn auch in den Gleichungen H_2O vorkommt, so finden sich doch nirgends in der Kammer diejenigen Wasserüberschüsse, welche zum Bestehen dieses allbekannten Überganges notwendig sind; ebensowenig auch der reine Sauerstoff, mit dessen Hilfe Lunge¹³⁾ diesen Übergang nachgewiesen hat. Aber meine Bleikammer im Wasserglase wird dadurch berührt; und deswegen habe ich Dutzende von Versuchen angestellt, um festzulegen, was aus Stickoxyd, Luft und Wasser entsteht. Es wurden in einem mit Wasser gefüllten Literkolben, der umgekehrt in der pneumatischen Wanne stand, 40 ccm Stickoxyd gebracht, und dann ließ man wechselnde Mengen Luft hinzu, von 50 ccm an, was genau der Gleichung:



entspricht, bis zu 500 ccm, also zehnfachen Überschuß. Dann wurde der Kolben sofort zugestopft und bis zur völligen Absorption der entstehenden roten Dämpfe geschüttelt. Das Wasser wurde darauf, wie schon oben dargelegt, auf seinen Gehalt an Salpetersäure und salpetriger Säure untersucht. Das Ergebnis war folgendes: 40 ccm und 50 ccm Luft gaben reine salpetrige Säure; hier ist also wiederum der Nachweis geliefert, daß N_2O_3 entstanden ist. Wurden größere Luftmengen angewandt, so entstanden Gemische von salpetriger Säure und Salpetersäure, doch wurde niemals so viel Salpetersäure gefunden, als dem Sauerstoffgehalt der Luft entsprach. Und vor allen Dingen ging auch bei den größten Luftüberschüssen das Molekularverhältnis zwischen HNO_2 und HNO_3 niemals über 1:1 hinaus. Mit anderen Worten, Stickoxyd bei Gegenwart von viel Wasser wird auch durch den größten Luftüberschuß niemals quantitativ zu Salpetersäure oxydiert, sondern die Oxydation geht nur bis NO_2 , und dies löst sich im Wasser zu einem molekularen Gemisch von HNO_2 und HNO_3 auf¹⁴⁾.

¹³⁾ Berl. Berichte 18, 1387.

¹⁴⁾ Man sieht hier, weshalb keine Salpetersäureregeneration, welche mit wasserbeschickten Rieseltürmen arbeitet, jemals Ausbeuten geben kann, welche der Theorie nur

Wir haben also gesehen, daß Stickoxyd selbst bei Gegenwart von viel Wasser, wenn ihm die Luft spärlich bemessen wird, ausschließlich in salpetrige Säure übergeht; und es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß in meiner Bleikammer im Wasserglase, wo das sich stetig entwickelnde Stickoxyd sofort Luftmangel mit sich bringen muß, die gleiche Reaktion stattfindet. Man kann daher die Bleikammer, welche, wie nachgewiesen, mit der gleichen Oxydation arbeitet, sehr wohl im Wasserglase nachahmen und in diesem die einzelnen Stadien studieren. Und wir haben ferner gesehen, daß die Gleichung 3:



gerade unter Bleikammerverhältnissen nicht nur nicht falsch, sondern sogar so richtig ist, daß jede andere als falsch erscheinen muß. Wir haben erkannt, daß Nitrosylschwefelsäure in der Kammer nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, daß ebensowenig das Vorkommen von NO_2 , außer in den allerletzten Teilen der Kammer, wo die Reaktion schon erlahmt, zu beweisen ist.

Und so erlaube ich mir, im Gegensatz zu Lungen Schlüßbemerkung, die Gegenfrage: Was bleibt übrig von den Verbindungen, die massenhaft in jeder Bleikammer vorkommen sollen und ihr erst ihr eigentümliches Gepräge aufdrücken, was von der Theorie, die sich auf ihre Existenz aufbaut? Wo bleibt die Berechtigung seines Satzes¹⁵⁾: „Man kann keine Theorie als richtig betrachten, welche auf die Reduktion der Salpetergase bis auf Stickoxyd, NO, gepründet ist; denn dies zieht die Bildung von freiem N_2O_4 und hierauf diejenige von HNO_3 nach sich“. Einer Behauptung, die gerade den Anlaß gab, daß Lunge die früher von ihm verfochtene Theorie von Berzelius, welche er jetzt R. Weber und Hasenclever zuschreibt, verließ und seine Kraft dem Aufbau und der Varierung von Davys Anschauungen widmete.

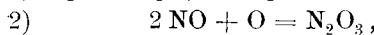
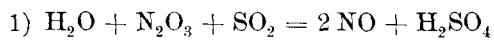
Wir können im Gegenteil sagen: Die einzigen Stickstoffverbindungen, welche massenhaft in der Kammer vorkommen, sind NO und N_2O_3 , und zwar verdanken wir den Nachweis gerade Lungen Arbeiten. Leider aber müssen wir sehen, daß der eigene Vater sein erstes Kind, das NO, verstößt und ihm nur eine Nebenrolle zuerteilen will, und sein zweites, das N_2O_3 , erkennt er nicht einmal wieder, sondern meint, es habe sich

einigermaßen nahe kommen. Nur der Gay-Lussac-Turm, welcher mit Schwefelsäure gespeist wird, tut dies, weil er gar keine Salpetersäure liefern will, sondern nur salpetrige Säure.

¹⁵⁾ Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1903, 637.

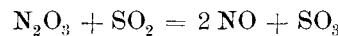
zu NO und NO_2 aufgelöst. Es ist aber nicht richtig, aus dem Umstand, daß N_2O_3 auf die Dauer im Gaszustande nicht bestehen kann, den Schluß zu ziehen, daß es auch die kurze Frist, welche ihm in der Bleikammer geschenkt wird, bis es dem Anstoß eines Moleküls schwefliger Säure unterliegt, nicht bestehen könne; wir können im Gegenteil aus den oben mitgeteilten Versuchen schließen, daß seine Lebenszeit mit einigen Minuten nicht zu hoch bemessen ist. Und gerade Stickoxyd und salpetrige Säure sind es auch, die, um mit Lunges Worten zu reden, der Kammer erst ihr eigentümliches Gepräge verleihen. Niemand, ob er nun als Chemiker oder Vorarbeiter nur einen Tag lang eine Bleikammer geführt hat, oder ob er jahrelang einer Schwefelsäurefabrik vorgestanden hat, kann sich dem Eindruck entziehen, daß gerade in dem vordersten Teil der Kammer, wo die Reaktion am stärksten, die Temperatur am höchsten, die Schwefelsäurebildung am größten ist, das Stickoxyd die Hauptrolle spielt; denn die Farbe der Kammergase ist da auch am hellsten. Und ebenso geht, wieder aus Lunges Arbeiten, für den Hauptteil der Kammer, wo sich die Reaktion in ruhigeren Bahnen bewegt, N_2O_3 als charakteristische Stickstoffverbindung hervor. Ganz am Ende aber, wo die Kammer kalt wird, die Reaktion erschläft und nur noch spärliche Tropfen einer dünnen Schwefelsäure liefert, da findet man schließlich auch eine geringe Menge NO_2 als ein Zeichen von Altersschwäche. Und dieses Stickstoffperoxyd will Lunge jetzt als typisch für die ganze Kammerinstellung. Das kann und wird er auf die Dauer nicht aufrecht halten. Es kann gar nicht ausbleiben, daß er über kurz oder lang zu seiner ersten Liebe, der Theorie von Berzelius, Weber und Hassen clever zurückkehrt, die er nur verstoßen hat, weil er sich in irrgen Ansichten über die Aufführung ihres ersten Abkömlings, des Stickoxyds, bewegte.

Und wenn er zu der Annahme zurückgekehrt sein wird, daß der ganze Bleikammerprozeß sich schematisch durch die beiden einfachen Gleichungen:



ausdrückt, dann wird er sich vielleicht die Frage vorlegen: Ist salpetrige Säure wirklich ein Oxydationsmittel? Ist schweflige Säure eine reduzierende Substanz? Kann man annehmen, daß die salpetrige Säure, welche soeben erst unter großer Wärmeentwicklung und in geradezu verblüffend schnell

verlaufender Reaktion aus Stickoxyd entstanden ist, so wenig innere Festigkeit besitzt, daß sie schleunigst ihren Sauerstoff unter Rückbildung von Stickoxyd an schweflige Säure weitergibt, also an einen Körper, für welchen die Trägheit, mit der er Sauerstoff aufnimmt, gerade die charakteristische Eigenschaft ist? Und warum findet diese scheinbare Sauerstoffübertragung nur statt bei Gegenwart von Wasser? Warum besteht die Reaktion:



nicht?

Und dann wird er sich vielleicht erinnern, daß auch in wässriger Lösung salpetrige Säure kein typisches Oxydationsmittel, und schweflige Säure keine hervorragend reduzierende Substanz ist, daß aber doch, wenn die beiden zusammengebracht werden, in auffallend schnell verlaufender Reaktion ein Zwischenkörper, die Nitrososulfösäure gebildet wird, welche bald wieder zerfällt und dabei Schwefelsäure abspaltet, so daß der Schein erweckt wird, als habe die salpetrige Säure die schweflige Säure oxydiert. Und anscheinend dieselbe Oxydation findet auch in der Bleikammer statt. Kann nicht auch dieser Schein trügen?

Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers.

Mitteilungen aus dem wissenschaftl. Labor. der chem. Fabrik von Dr. L. C. Marquart, Beuel-Bonn.

Von Dr. A. KUFFERATH.

(Eingeg. d. 15.10. 1904.)

Bei einer Reihe elektrolytischer Kupferbestimmungen machte Verf. die Beobachtung, daß es möglich ist, brauchbare Zahlen zu erhalten, wenn man der zu analysierenden Kupferlösung Formaldehyd, und zwar als die reine 38—40%ige Formollösung des Handels zusetzt. Die Genauigkeit, mit welchen die Analysenresultate übereinstimmen, ist, wie von vornherein betont werden möge, keine so große, wie bei dem vorzüglichen Verfahren nach Classen¹⁾, dürfte aber für diejenigen technischen Bestimmungen, bei welchen es auf Bruchteile von Prozenten nicht ankommt, genügen. Eine Abnutzung der Elektroden²⁾ tritt, wie Verf. bei einer großen

¹⁾ Classen, Quantit. Elektrolyse IV. Aufl.

²⁾ Bei Zusatz von Harnstoff tritt geringe Auflösung von Platin an der Anode ein (Verfahren nach Engels).

Als Verf. einmal zu Versuchszwecken etwas mehr als 8 g Nickelammoniumsulfat puriss. cryst. Marquart mit 4 g reiner Borsäure elektrolysierte (Vgl. Hager, Handbuch d. pharm. Praxis 2, 476), nahm die Kathode, die Platinschale, um 2 mg ab; es wurde nur 13,89 % Nickel abgeschieden gegen 15,10 % ohne Borsäurezusatz bei sonst gleicher Versuchsanordnung.