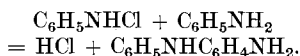
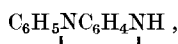


Geht kein Azobenzol mehr über, so filtriert man die wässrige helle Destillationsflüssigkeit von einer ziemlichen Menge in ihr schwimmenden dunklen Harzes ab. Dieses Harz liefert beim Auskochen mit Schwefelsäure ein zweites Produkt der Reaktion von Hypochlorit auf Anilin: p-Amidodiphenylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Auch wie dieser Körper entsteht, ist leicht einzusehen; es hat ein Mol. Phenylchloramin in Parastellung in ein Mol. Anilin eingegriffen:

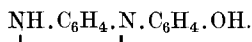


Diese Substanz ist allerdings in der blauen Reaktionslösung nicht als solche vorhanden, sondern in Gestalt ihres gelben Oxydationsproduktes, des Phenylchinondiimids



einer Verbindung, die schon oft bei Oxydationen des Anilins beobachtet worden ist und eine wichtige Stufe auf der Reaktionsleiter bildet, die zum Anilinschwarz führt.

Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure entzint und dann sehr stark eingedampft, wobei man Luftzutritt vermeiden muß; denn es oxydiert sich an der Luft immer noch schnell zu einem blauen Farbstoff, enthält also noch den unveränderten Leukokörper. Schließlich fällt man ihn durch Säurezusatz aus und erhält so weiße, bei  $157-159^\circ$  schmelzende Krystallnadeln, die sich nach Stickstoffgehalt und Eigenschaften als eine altbekannte Verbindung erwiesen, als Paraamidooxydiphenylamin  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , der Leukokörper des Indophenols



Die Chlorkalkreaktion des Anilins beruht also auf der Entstehung des blauen Indophenols; neben ihm entstehen gelbes Azobenzol und gelbes Phenylchinondiimid. Sie bewirken, daß die Reaktionsflüssigkeit kein reines Blau, sondern eine violette Mischfarbe zeigt. Wie aber dieses Indophenol aus Anilin entsteht, läßt sich vorläufig nur vermuten. Der naheliegende Gedanke, daß es sich durch Weiteroxydieren des Phenylchinondiimids bildet, das ja zum Übergang in Indophenol nur 1 Atom Sauerstoff aufzunehmen hätte, muß abgewiesen werden. Eine solche Oxydation ist mir nicht gelungen. Es bleibt also nichts übrig als die Annahme, daß das Indophenol direkt aus dem Phenylchloramin entsteht; und ich vermute, daß dieses zuerst unter dem Einflusse des Alkalis in Phenylhydroxylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ , übergeht, das sich dann im Entstehungszustande zum Paramidophenol,  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , umlagert, eine Reaktion, die — allerdings nur in saurer Lösung — bereits sicher gestellt ist. Und das Paramidophenol oxydiert sich dann, wie bekannt, mit Anilin zusammen, zum Indophenol.

Ob allerdings diese Vermutungen zutreffen, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

## Ein Besuch im Laboratorium der Geological Survey in Washington.

Von WILHELM BILTZ.

(Eingeg. den 12./10. 1907.)

In der Unruhe und dem Geschäftstrubel amerikanischer Städte bildet der Platz der Universität, „der campus“, eine Art Oase. In seinem prachtvollen Parke mit wunderschönen alten Bäumen liegt Harvard, abgeschlossen in stillem Frieden, zwischen dem Straßenbahngewirr von Cambridge. Führt man aus der unteren Stadt Neu-Yorks mit der Untergrundbahn nach der im nordwestlichen Teile gelegenen Columbia-Universität, so glaubt man sich an einen ganz fremden Ort versetzt; so weltenfern scheint, beinahe an einen antiken Tempelkomplex erinnernd, die Universität mit ihren Instituten auf dem grünen Hügel über dem Hudson zu liegen. Wie die Universitätsviertel zu den Geschäftsvierteln, ähnlich, glaube ich, verhält sich Washington, als ganze Stadt, zu den übrigen der Union. Wer aus Neu-York über Philadelphia und Baltimore anlangt, dem tritt die Stadt entgegen mit der Ruhe eines Monuments. Ist es doch wohl auch die einzige Nordamerikas, die ihren Ursprung nicht einem Zusammenreffen von Bedingungen verdankt, die eine Ansiedlung besonders günstig und erfolversprechend erscheinen ließen; sondern die mit Absichtlichkeit, aus nationalen Erwägungen heraus, hier zwischen Nord- und Südstaaten als ein Denkmal der Freiheit und Zentrum der Verwaltung gegründet ist. Zwischen dem Hügel mit seinem majestätischen, weißschimmernden Kapitol und dem in seiner schlichten Größe vielleicht noch eindrucksvolleren Washingtonobelisken erstrecken sich die breiten Straßen und die Parks mit ihren Ministerien und Instituten. Weiter schließen sich schöne, baumbeschattete Avenuen und Plätze mit den Gesandtschaftshotels, Villen und Wohnhäusern an. Im Norden bildet der Rock-Creek-Park mit seinen Vororten, im Süden der breitströmende Potómac die Grenze, über dessen anderem Ufer der prächtige Laubwald des Arlington National Kirchhofs mit seinen historischen Erinnerungen sich hügelan erhebt. Weiterhin grüßen die Hügel von Virginia, die mit ihren verstreuten Cypressen der Landschaft einen südlichen Charakter verleihen, während Potómac aufwärts die dichten Uferwälder in ihrer ursprünglichen Schönheit und die sykomorenbestandenen Inseln zwischen den Stromschnellen noch mehr als Typus einer kälteren Zone anmuten.

Washington besitzt drei Universitäten, die aber in naturwissenschaftlicher Hinsicht kaum in Betracht kommen gegenüber den Regierungsanstalten, die sich teilweise unmittelbar an die Ministerien angliedern. Die große Bedeutung, die Washington für die Chemie besitzt, verleihen ihm das National Bureau of Standards, das Laboratorium des Bureau of Soils und die Laboratorien der Geological Survey. Das Bureau of Standards unter dem Präsidenten S. W. Stratton verfolgt die Zwecke unserer physikalisch-technischen Reichsanstalt, enthält daneben aber auch eine ziemlich umfangreiche Abteilung, die dem, was gegenwärtig bei uns als che-

mische Reichsanstalt erstrebt wird, in kleinem Maßstabe entspricht. Das Bureau of Soils ist dem Ackerbauministerium unterstellt; sein Laboratorium unter der Leitung F. K. Camerons wäre vielleicht mit einem chemischen Forschungslaboratorium einer landwirtschaftlichen Hochschule zu vergleichen. Die Geological Survey würde in ihren Zielen unserer geologischen Landesanstalt an die Seite zu setzen sein. Dem chemischen Laboratorium der Survey, das von F. W. Clarke und W. F. Hillebrand geleitet wird, galt als dem Orte, an welchem die Mineral- und im speziellen die Gesteinsanalyse gegenwärtig wohl am besten gepflegt wird, mein besonderer Besuch.

Am meisten fällt an diesen Staatslaboratorien, die doch der Natur der Sache nach zunächst den Bedürfnissen der Praxis entgegenzukommen verpflichtet sind, auf, wie anscheinend abstrakt und rein akademisch die dort behandelten Themata und ihre Bearbeitung ist; und das umsomehr, als die chemischen Laboratorien der meisten Universitäten der Vereinigten Staaten in viel einseitigerem Maße, wie bei uns, Unterrichts- als Forschungsinstitute sind. Dort ist noch keineswegs in dem in Deutschland gewohnten Maße die Überzeugung zum Ausdrucke gelangt, daß zur Ausbildung der Chemiker für die Praxis der Weg über eine von praktischen Beziehungen und Zielen zunächst freie Bearbeitung eines Themas der beste ist. Die Menge der wissenschaftlichen Produktion, so bedeutend sie an sich ist, steht, von berühmten Ausnahmen abgesehen, in vielen Laboratorien der Union in keiner Relation zu der häufig sehr großen Anzahl der Studenten.

Die Staatslaboratorien Washingtons sind weit davon entfernt, Untersuchungsämter für das Bedürfnis des Tages vorzustellen; ihre Leiter scheinen durchaus die Stellung freier Forscher auf einem in großen Zügen abgegrenzten Arbeitsgebiet zu haben. So gehen aus dem landwirtschaftlichen Laboratorium Studien über die Konstitution der Phosphate, Arbeiten über Absorption und Adsorption, phasentheoretische Untersuchungen über Bildung und Spaltung von Salzhydraten hervor. Im analytischen Laboratorium der Survey hat Hillebrand die Gesteinsanalyse reformiert. Der weite Blick, mit dem die Gesteinssynthese in der physikalisch-chemischen Abteilung der Survey in Angriff genommen wurde, kennzeichnet sich in der Einführung, die G. E. Becker der Arbeit Days und Allens über die isomorphe Reihe der Feldspate vorausschickt: „Dem Feldgeologen treten die Erscheinungen in ihrer außerordentlichen und ungeordneten Mannigfaltigkeit wie eine unangreifbare Festung gegenüber, und, wenn er es trotzdem bisweilen versucht, die Stellung zu nehmen, wie er sie findet, so zeigt eine kleine Betrachtung, daß ein Frontangriff unter solchen Umständen scheitern muß. Die Außenposten müssen einer nach dem andern genommen werden. Wir müssen mit der denkbar einfachsten Aufgabe anfangen und sie mit den besten Hilfsmitteln der Gegenwart erschöpfend studieren, ehe wir zu schwierigeren und komplizierteren Fällen vordringen.“ „So sind zunächst die Fundamentaluntersuchungen der Geophysik auszuführen, die, obwohl sie sicherlich zur Lösung bestimmter, wohldefinierter, wirtschaftlicher Aufgaben ersten Ranges

überleiten, etwas abseits von technischer Verwertbarkeit stehen.“

Das Gebäude der Geological Survey macht äußerlich den Eindruck eines Geschäftshauses. Eine ziemlich schmale, hohe Front; im Innern natürlich der Fahrstuhl; die unteren Räume in verschiedene Bureaus eingeteilt, in denen die kartographischen, statistischen und die eigentlich mineralogischen und geologischen Arbeiten vorgenommen werden. In einem der oberen Stockwerke war zur Zeit meines Besuches noch das physikalisch-chemische Laboratorium einquartiert; doch war bereits draußen im Rock Creek Park, unweit des Bureau of Standards, der Grundstein zu einem neuen, großartigen, lediglich der Gesteinssynthese gewidmeten Institute gelegt, das jetzt vollendet ist. Die Mittel hat die Carnegie Institution bewilligt; und auch in dem alten Laboratorium fand man schon eine Reihe besonders kostspieliger Apparate aus demselben Fonds; ähnlich, wie wenn bei uns in einem staatlichen Laboratorium mit Mitteln der Jubiläumstiftung gearbeitet wird. A. L. Day hat in einer sehr vielversprechenden Weise der Arbeitskonzentration sich seines Themas mit einer ganzen Reihe von Mitarbeitern angenommen. Er selbst ist uns durch seine in unserer Reichsanstalt ausgeführten pyrometrischen Arbeiten als Physiker wohl bekannt. Die analytische Chemie, die Mineralogie, die physikalische Chemie, speziell die Phasenlehre, ist jeweils durch eigens zuständige Mitarbeiter vertreten, von denen ich E. T. Allen, E. S. Shepherd, J. P. Iddings, F. E. Wright, W. P. White und J. K. Clement nennen kann. Die beiden bisher in Angriff genommenen und mit großem Erfolge durchgearbeiteten Themata betreffen die isomorphe Mischungsreihe zwischen Albit und Anorthit und das System  $\text{CaO/SiO}_2$ , ein Beispiel einer eutektischen Reihe.

Das Reich Clarkes, Hillebrands und seiner Mitarbeiter G. Steiger und W. T. Schaller liegt im obersten Stockwerke. Zwar sehr zweckmäßig insofern, als die übrigen nicht durch chemische Gerüche belästigt werden; aber, da es so der Sonnenbestrahlung — Washington liegt auf der Breite Calabriens — fast unmittelbar ausgesetzt ist, entwickelt sich darin selbst im September noch leicht eine Blutwärme übersteigende Temperatur — es ist der heißeste Ort Washingtons, meinte der langjährige Arbeitsgenosse Hillebrands H. N. Stokes, jetzt im Bureau of Standards — so daß ein leichter Tennisdress der geeignetste Laboratoriumsanzug ist, die mehrfach aufgestellten, elektrisch angetriebenen Fächerventilatoren, ein durchaus notwendiges und vielbenutztes Laboratoriumsmöbel bilden und eine lukullische Einrichtung im Bureau of Standards sehr verlockend erscheint: dort fließt in einem, wie eine Gasleitung weitverzweigten Röhrensystem an jeden Arbeitsplatz das Nationalgetränk Amerikas: herrliches Eiswasser. Ich mußte an die Geschichte des alten getreuen Institutswärters Mahlmann denken, nach der Wöhler die Einführung der Gasheizung im Laboratorium als solche Verwöhnung des Chemikers empfunden habe, daß er meinte, es fehle nun nur noch ein Zapfhahn für Bier an jedem Platze.

Das Laboratorium ist verhältnismäßig schlicht. Ein größerer und ein kleinerer Arbeitsraum für

etwa 6—4 Plätze; die nötigen Nebenräumlichkeiten und ein mit Zeitschriften gut ausgestattetes, recht behagliches Schreibzimmer für gemeinsame Benutzung. Der Amerikaner ist im geschäftlichen Leben so wenig an Alleinsein gewöhnt, daß er auch bei der Schreibtischarbeit nicht das Bedürfnis einer Isolierung empfindet.

Der eigentliche Wert des Laboratoriums und seiner Leistungen beruht in der Finesse, mit der die Methodik der Analyse von der Anlage des Ganzen bis zu den kleinsten unscheinbar aussehenden Kunstgriffen gehandhabt wird. Beim Wägen wird Rücksicht darauf genommen, daß die Glassachen durch Abwischen mit einem Tuche elektrische Ladung erhalten können. Die Kohlensäure des Marmors in den Kippischen Apparaten kann Spuren von Schwefelwasserstoff aus den Sulfiden enthalten. Die Gebläseflamme beim Aufschluß in Platintiegeln darf nicht von unten her den Tiegelumhüllen, weil sonst Reduktion und Bildung von Eisenplatinlegierungen eintreten kann. Die Reagenzien sind, wenn möglich, in festem Zustande aufzubewahren und erst zu dem jedesmaligen Gebrauche zu lösen; ihre Lösungen würden durch das Glas der Vorratsflaschen verunreinigt werden. Kaliumbisulfat kann durch Kieselsäure, Ammoniumchlorid durch Mangan, Natriumcarbonat durch Fluor verunreinigt sein usw.

Die Feinheit der Analyse selbst hat zunächst das Augenmerk darauf gelenkt, daß die Silicate eine ganze Reihe früher nicht bestimmter, aber, wenn auch in kleiner Menge, ständig wiederkehrender Elemente enthalten. Berühmt ist der Nachweis des allgemeinen Vorkommens von Titan- und Phosphorsäure; und Clark hat auf Grund Hunderter von Analysen berechnet, daß sie zu nicht weniger als 0,8% an der Gesteinsbildung der zugänglichen Erdkruste beteiligt sind. In den älteren Analysen erscheinen diese Bestandteile teils bei der Kieselsäure, teils beim Aluminium, wodurch ein ganz unzutreffendes Bild gewonnen wird. Dabei ist die Bestimmung nach der Hillebrand'schen Methode, besonders die colorimetrische Messung des Titans im Gange der Analyse, so einfach, daß sie bei keiner Silicatanalyse fehlen darf. Ähnlich liegt es mit Vanadin, an dessen regelmäßige Bestimmung in Gesteinen kein Chemiker gedacht hatte. Doch findet es sich in basischen Gesteinen oft so reichlich, daß seine Vernachlässigung einen manchmal gar nicht unbedeutenden Fehler der Eisenbestimmung bedingt. Barium und Strontium fehlt fast in keinem der untersuchten Gesteine Nordamerikas. Auch Zirkon ist viel weiter verbreitet, als man glaubte; ziemlich häufig finden sich auch die seltenen Erden, die nach der schönen Methode Hillebrands leicht genau bestimmt werden können. Durchaus wünschenswert ist es, den Schwefel, der meist als Sulfid vorliegt, zu bestimmen. Erst durch Hillebrand ist endgültig auf seine Anwesenheit der auffallende Fehler zurückgeführt worden, der der Bestimmung des Eisenoxyduls nach Mitscherlich durch Schwefelsäure unter Druck gegenüber der Flußsäuremethode anhaftet. Von großem Interesse sind schließlich noch die in minimalen Mengen vorkommenden Schwermetalle, wie Kupfer, Zink, Blei, die möglicherweise im Urgestein das Objekt der Auslaugung und späteren Anreicherung zu Erz-

lagerstätten geworden sind. Doch liegen über diese geringen Vorkommnisse noch keine genauen Erfahrungen der Survey ver.

Wenn man die Liste der zu bestimmenden Bestandteile überblickt:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{N}$ , dann wird man freilich Hillebrand durchaus beipflichten müssen, daß die wissenschaftliche Kritik, Erfahrung und Übung, die eine Gesteinsanalyse erfordert, sehr unterschätzt wird, wenn man sie etwa einem häufig geübten Studenten anvertraut und „publikationsfähige“ Resultate erwartet.

Man lernt in der Survey aber sehr bald die Schwierigkeiten nicht etwa nur in der Reichhaltigkeit der Gesteine erkennen, sondern vor allem auch in der Ausführung der ganz landläufigen Arbeiten, und sieht mit Überraschung, wie verbesserungsfähig z. B. die Kieselsäure-, die Eisen-, die Magnesium-, die Wasserbestimmung nach altem Rezepte waren. Hillebrand selbst, dessen analytischer Scharfblick lange als chemische Kuriositäten betrachtete seltene Elemente als weit verbreitet kennen lehrte, dessen Ansprüche an Genauigkeit so weit gehen, daß er den Ausdruck „Spuren“ — ein sehr beliebtes Wort für den, der eine Messung scheut — im Resultate nur auf Mengen unter 0,02—0,01% beschränkt, gibt zu, daß seine eignen Kieselsäurebestimmungen aus früheren Jahren um 0,1—0,2% zu niedrig sein können. Denn sie versteckt sich bis in die Eisen-Gruppe herein so sorgfältig, daß nur nach der jetzt in der Survey üblichen Methode — Erhitzen mit konz. Schwefelsäure — der letzte Rest gefällt werden kann. Das Zusammensuchen der einzelnen Elemente aus mehreren Fällungen, das mehrmalige Reinigen eines Niederschlages durch Umfällen, bildet für die genaue Analyse fast die Regel. Früher sagte man, daß die seltenen Erden analytische Unica darstellen, weil ihre Trennung nur durch Wiederholung der Operationen glückt. Doch ist das, wie man sieht, für anspruchsvolle Analytiker keineswegs die Ausnahme.

Ähnlich, wie Kieselsäure, verteilt sich leicht das Mangan; z. B. ist es empfehlenswert, sein Magnesium darauf zu prüfen, eben so wie auf Calcium, das wahrscheinlich niemals dort fehlt.

Ausgezeichnet, doch in Deutschland noch wenig verwandt, ist die in der Survey ausschließlich benutzte Methode der Alkalibestimmung nach Lawrence Smith. Man erhitzt das Gestein mit einem Teile Ammoniumchlorid und acht Teilen reinen Calciumcarbonats; der wässrige Auszug der zusammengefritzten Masse enthält das gesamte Alkali und ist frei von Magnesium.

Dies nur einige Beispiele.

Der Wert der Hillebrand'schen Arbeit wird nicht leicht überschätzt werden können. Handelt es sich doch gewissermaßen um eine neue und genauere „Inventur“ der uns zugänglichen Mineralwelt, und der Erfolg hat bisher bewiesen, daß die Anschauungen, die man auf Grund jener ersten analytischen Durchforschung der Erdoberfläche durch unsere Klassiker erhalten hatte, durchaus revisionsfähig waren. Sehr bedeutend ist natürlich der rein chemische Gewinn methodisch und sachlich. Sehr bedeutend ist der Gewinn für die Praxis.

Dies gilt besonders für die Carbonatgesteine, deren genaue analytische Kenntnis von großem technischen und wirtschaftlichen Wert ist. Auch hier hat **Hillebrand** reformierend gewirkt.

Schließlich darf man heutzutage, wo der Gedanke an eine künftige Lehre von einer Paragenese der Elemente nicht mehr ganz absurd erscheint, vielleicht daran erinnern, daß in den Analysen der Survey ein ungeheures, zuverlässiges Material vorliegt für die Prüfung der Frage, nach welchen relativen Verhältnissen die Elemente, besonders auch homologe Elemente, *nebeneinander* in der Natur vorkommen.

**Hillebrand** hat seine Erfahrungen in mehreren Bulletins niedergelegt. Eines davon ist 1899, wenn auch unvollkommen, ins Deutsche übersetzt worden. Gegenwärtig wird eine Übersetzung der gegen die früheren sehr erweiterten und korrigierten neuesten Publikation **Hillebrands** mit Unterstützung des Autors vorbereitet, die hoffentlich dazu beiträgt, auch in unseren Laboratorien seinen Methoden allerwärts Eingang zu verschaffen. Freilich sind es keine „Anfängeraufgaben“.

Amerikanische Gastfreundschaft rühmt jeder, der lernbegierig und unbefangen zum Besuch über den Ozean kam. Die deutsche Chemie genießt in der Union ein hohes Ansehen, von dem auch auf einen daran ganz unschuldigen Repräsentanten etwas abfällt, so daß er doppelt herzlichen Empfanges sicher sein kann. Durch die Liebenswürdigkeit der Direktion der Survey wurde es mir gestattet, soweit dies die kurze Zeit einer eiligen Studienreise erlaubte, selbst ein wenig Hand anzulegen, und im Laboratorium schließt man schnell Freundschaft. Die gemeinsamen Arbeits- und Erholungsstunden mit den Fachgenossen in Washington werde ich „immer vermissen und nimmer vergessen“.

## Entgegnung an F. Raschig.

Von G. LUNGE und E. BERL.

(Eingeg. d. 28/10. 1907.)

In seiner an uns gerichteten, vom 30./9. 1907 datierten Entgegnung (diese Z. **20**, 1809 [1907]) auf unsere im Juli dieser Zeitschrift eingesendete und am 4./10. 1907 abgedruckte Arbeit (S. 1713 ff.) sagt **Raschig**, er könne seine Antwort kurz halten, da wir den größten Teil seiner Ausführungen mit Stillschweigen übergangen hätten. Dies müssen wir entschieden in Abrede stellen. Alle sachlichen Einwendungen **Raschigs** sind von uns berücksichtigt worden, und er hat auch in seiner letzten Entgegnung keinerlei Gegenbeweis dafür führen können. Seine Untersuchungen über die von ihm angenommenen Isostickstoffverbindungen haben mit unseren Arbeiten nichts zu tun und werden weiter unten noch erwähnt werden.

Unsere mit allen wissenschaftlichen Vorichtsmaßregeln ausgeführten und mit allen nötigen Einzelheiten beschriebenen Versuchen, durch welche die Verschiedenheit des Verhaltens von Stickstoffperoxyd enthaltenden Gasmengen gegenüber konz. Schwefelsäure und Natronlauge als Absorptionsmittel erwiesen worden ist, stellt er

keine ähnliche Beschreibung seiner Versuche, sondern nur die Angabe entgegen, er habe Hunderte von solchen Versuchen angestellt, und niemals in Natronlauge mehr Nitrat als Nitrit gefunden. Ob einer derartigen allgemeinen Behauptung irgend welche Beweiskraft zuzuweisen ist, das überlassen wir allen unparteiischen Fachgenossen zur Entscheidung.

Nach **Raschig** sollen wir angeblich „verschweigen“, daß auch wir früher einmal (Chem.-Ztg. **28**, 1245 [1904]) in Natronlauge genau gleich viel Nitrat und Nitrit, in Schwefelsäure mehr salpetrige Säure als Salpetersäure gefunden hätten. Er aber verschweigt, daß wir gleich damals am Schlusse unserer Mitteilung darauf hingewiesen haben, daß gerade in dem betreffenden Falle die Durchmischung der Gase vor der Absorption noch nicht vollständig war; ferner daß wir damals eine vollständig ausreichende Erklärung für das in diesem besonderen Falle eingetretene Verhalten gegeben haben.

**Raschig** fordert uns auf, ihm einen dritten Ort zu bestimmen, wo er vor einem unparteiischen Sachverständigen die Richtigkeit seiner Angaben durch den Versuch beweisen könne. Hierauf können wir nicht eingehen. Analytische Fragen dieser Art lassen sich nicht durch einfache Demonstration vor einem Dritten, sondern nur durch sorgfältigstes eigenes Durcharbeiten von dessen Seite lösen. Hoffentlich wird das bald von diesem oder jenem „unparteiischen“, d. h. einfach gewissenhaften und kompetenten Chemiker an die Hand genommen werden.

Erfreulich ist **Raschigs** Zugeständnis, daß bei der Oxydation des Stickoxyds durch Luft kein Stickstofftrioxyd entstehe. Über diese, früher von ihm gehegte Anschauung sei er längst hinweggekommen und habe gefunden, daß die erste Oxydation schnell zum Isostickstofftetraoxyd,  $N_2O_4$ , und die zweite von da langsam zum Isostickstoffpentoxyd,  $N_2O_5$ , führe. Wir haben uns enthalten, über die von **Raschig** in die Chemie neu eingeführten Isostickstoffoxyde zu reden, und werden dies auch jetzt nicht tun, da es jedenfalls wünschenswert ist, daß noch andere Chemiker über diesen Gegenstand arbeiten, um zu entscheiden, ob hier wirklich eine Bereicherung unserer chemischen Kenntnisse vorliegt, oder das Gegenteil. Obwohl nun **Raschig** ja die Bildung des  $N_2O_3$  im Gaszustande preisgibt, hält er doch an dem früher von ihm behaupteten, von uns geleugneten „Knick“ in der Oxydationskurve fest, der also nach Vollendung der Bildung des Isostickstofftetraoxyds eintreten soll. Bei dieser Gelegenheit macht er uns den Vorwurf, wir hätten trotz unseres Versprechens in unserer letzten Arbeit S. 1717 die Kurven doch nicht in dem von ihm bevorzugten, sondern in einem kleineren Maßstabe gegeben, und nur dadurch den Knick zum Verschwinden gebracht. Hierüber könne er nichts sagen, „ohne beleidigend zu werden“. Er sieht also diesen Vorwurf als einen ungemein schweren an, und doch ist er leicht zu entkräften. Unsere auf S. 1717 zu findenden Kurven zeigen nicht nur (B) nach der von uns für rationeller gehaltenen Weise den prozentischen Verlauf der Umwandlung von Stickoxyd zu Peroxyd, sondern auch (A) nach der von **Raschig** bevorzugten Weise das Verhältnis des Oxydationssauerstoffs zum Stick-