

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-

stoffgehalt der nitrosen Gase. Die von uns an diese Zeitschrift eingesandten Kurven waren in demselben Maßstabe gezeichnet worden, den Raschig angewendet hat.

Die Verkleinerung ist ohne unser Zutun bei der Drucklegung unseres Aufsatzes, jedenfalls zur Raumersparnis, vorgenommen worden. Aber abgesehen davon, daß mithin jede böse Absicht von unserer Seite als wegfallend erwiesen ist, zeigen selbst die verkleinerten Bilder ganz deutlich, daß von einem Knick nicht die Rede sein kann.

Die Widerlegung unserer Darstellung der Vorgänge in der Bleikammer selbst (Abschnitt III unserer letzten Arbeit, S. 1718) unternimmt Raschig überhaupt gar nicht, weil er sie zu seinem Leidwesen gar nicht verstanden habe. Das ist ja recht bequem für ihn; aber wir meinen noch heute, uns vollkommen deutlich ausgedrückt zu haben, und werden uns gern damit begnügen, wenn die anderen Chemiker uns besser als Raschig verstehen, woran zu zweifeln wir bisher nicht den mindesten Grund haben. In den übrigen Sätzen des betreffenden Absatzes steht eben Raschigs Behauptung gegen die unserige, und er hat nicht den mindesten Beweis für die Unrichtigkeit der unserigen gegeben.

Eine doppelte Beschuldigung gegen uns findet sich im Schlußsatze von Raschigs „Entgegnung“. Sie bezieht sich auf den Schlußsatz unserer Arbeit vom Juli d. J., wo es heißt: „Alle dem entgegenstehenden Behauptungen Raschigs sind als unrichtig nachgewiesen worden; weiterhin auch die, daß die Salpetersäure im Kammerprozeß mit dem Schwefeldioxyd nicht reagiere.“

Darin hat Raschig recht, daß wir die mit „weiterhin“ eingeführte Behauptung ihm zugeschrieben haben. Wenn er jetzt sagt, das gerade Gegenteil sei der Fall; nicht von ihm, sondern von einem von uns (Lunge) stamme diese Behauptung, über das Verhalten von SO_2 zu Salpetersäure, so ist das in doppelter Beziehung unrichtig. Erstens nämlich folgt aus seinem Aufsätze in Heft 17 dieser Zeitschrift, daß auch er die Reduktion der Salpetersäure durch SO_2 in der Kammer nicht annehmen dürfte; denn er sagt dort (S. 700, Sp. 1 unten): „Das Nachprodukt (der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff) bildet im Wasser halb Salpetersäure und halb salpetrige Säure; nur die letztere Hälfte wirkt auf die schweflige Säure ein, während die Salpetersäure unangegriffen in der Flüssigkeit bleibt.“ Da ja nach Einwirkung der SO_2 auf die salpetrige Säure jetzt Schwefelsäure vorhanden ist, so haben wir doch ähnliche Verhältnisse wie in der Bleikammer, d. h. Schwefelsäure, Salpetersäure und SO_2 nebeneinander, und die SO_2 soll also nach Raschig in diesem Falle nicht auf die HNO_3 wirken!

Zweitens soll also umgekehrt von Lunge die Angabe stammen, daß die Salpetersäure im Kammerprozeß mit SO_2 nicht reagiere, wofür Raschig als Beleg aus Lunges Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 3. Aufl., 4 Stellen anführt: S. 189, 612, 667, 673. Es wird dem Leser mehr als überraschend sein, wenn wir ihm sagen, daß nicht an einer der von Raschig zitierten Stellen auch nur ein Wort steht, das seine Behauptung recht-

fertigen würde. S. 189 finden wir, daß SO_2 auf ein Gemenge von konz. Schwefelsäure mit wenig konz. Salpetersäure in der Art wirkt, daß salpetrige Säure entsteht, die nun mit der Schwefelsäure verbunden bleibt. „Dagegen werden verdünntere Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure unter 1,7 spez. Gew. nach Maßgabe ihrer Verdünnung mehr oder weniger leicht von schwefliger Säure zersetzt“. Ist das keine „Reaktion“? S. 612 heißt es: „Solange die Bodensäure noch ziemlich stark ist (bis 45°Bé.), wird sie die Salpetersäure nicht lange behalten, sondern bei Einwirkung der schwefligen Säure wieder als niedere Stickstoffsäuren abgeben.“ Ist das keine „Reaktion“? S. 667 findet man nur die Ansichten von Weber und Winkler und auch in diesen kein Wort darüber, daß die SO_2 in der Kammer nicht auf HNO_3 einwirke. S. 673 endlich heißt es: „Da sie (d. h. die Salpetersäure) genügend beständig in jenem Teile der Kammer ist, und viel zu wenig SO_2 vorhanden und die Temperatur zu niedrig ist, um viel HNO_3 zu reduzieren.“ Also selbst dort, d. h. im hintersten Teile des Kammer-systems, wird immerhin etwas, wenn auch nicht viel, HNO_3 durch SO_2 reduziert, aber für den größten Teil des Systems fällt ja diese Einschränkung überhaupt fort!

Alle von Raschig zitierten Stellen des „Handbuches“ sagen also das Umgekehrte von dem, was nach seiner Behauptung darin stehen soll. Lunge und Berl haben also nicht jetzt gefunden, daß Lunge sich in jenem Punkte geirrt habe, sondern das gerade Gegenteil davon ist der Fall, und seine spöttische Glosse ist hier ebenso unbedingt unsachlich, ja einfach falsch, wie in den verschiedenen anderen von uns berührten Fällen.

Wir haben im obigen alle in Raschigs „Entgegnung“ enthaltenen Punkte durchgenommen und in allen Fällen seine Anschuldigungen gegen uns bündig widerlegen können. Nach unserem Ermessen hat das chemische Publikum jetzt genug von bloßen Streitigkeiten in diesem Felde. Wenn neue Arbeit darin getan wird, und zwar am besten von einer wirklich unparteiischen dritten Seite, so wird es an der Zeit sein, die Diskussion wieder zu eröffnen.

Zürich, 24. Oktober 1907.

Nachwort.

Viele Leser dieser Zeitschrift wissen jedenfalls schon, daß mich meine Gesundheitsverhältnisse zum Rücktritt vom Lehramte genötigt haben. Dies wird es verständlich machen, wenn ich mich einer weiteren Polemik mit Herrn Dr. Raschig, die (nicht durch meine und meines Mitarbeiters Schuld!) so schroffe Formen angenommen hat, in Zukunft enthalte. Herr Dr. Berl wird auch weiterhin sich mit diesen Fragen beschäftigen. G. Lunge.

Berichtigung.

In der Zusammenstellung über „Methoden und Apparate der Praxis für schnelle und kontinuierliche Gasanalysen“ (S. 1581) hatte ich angegeben, daß das Arndtsche Ökonometer, wie mir der Erfinder mitteilt, seit mehreren Jahren nicht mehr angefertigt wird. Die Firma Wwe. Joh. Schu-