

alkohol die Hydrolyse deswegen nicht vor sich geht, weil Esterbildung anzunehmen sei. Ich bin der Ansicht, daß J e n t g e n zur Stütze seiner Theorie den Nachweis zu führen hat, daß die so nahe liegende Vermutung der Esterbildung ausgeschlossen sei. Aus J e n t g e n s erster Mitteilung war ein solcher Nachweis nicht zu ersehen, aus der vorstehenden Mitteilung könnte man fast den Schluß ziehen, daß J e n t g e n sich nunmehr durch Titration der Säurekonzentration von der Esterbildung überzeugen wollte. Da aber kleine Estermengen bei Alkalizusatz leicht verseift werden, ist die Gefahr groß, daß die Säurekonzentrationen höher gefunden werden, als sie in Wirklichkeit sind. Die Ester m e n g e hat J e n t g e n jedenfalls nicht bestimmt; „Spuren von Ester will er ja auch nicht abstreiten.“

Bezüglich der Spaltung von Neutralsalzen durch Baumwolle gibt J e n t g e n jetzt zu, daß tatsächlich Spaltung vorkommt; in der ersten Mitteilung vertrat J e n t g e n noch die gegenteilige Ansicht. Ich habe in verschiedenen Veröffentlichungen, abgesehen von meinen Versuchen über Hydrolyse bei Acetylierung mit Neutralsalzen hervorgehoben, daß schon R u n g e die Spaltung des Alauns durch Baumwolle beobachtet hat; auffällig bleibt jedenfalls, daß nicht die Salze starker Basen, sondern nur die Salze leicht dissozierbarer Metallsalze zur Hydrolyse Anlaß geben.

Wenn J e n t g e n schließlich meine Anschauung, daß verd. Säuren hydrolysierend wirken, für ganz unhaltbar erklärt, wie will er diese Behauptung aufrecht erhalten gegenüber der oben schon erwähnten G i r a r d s c h e n Feststellung, daß  $\frac{1}{1000}\%$  Säure zur Hydrolyse genügt? Da in 100 g Baumwolle 5–7% Wasser sind, kommen 0,001 g Säure auf 5 g Wasser, die Säure ist also 0,02%ig. Also auch hier müßte nach J e n t g e n die Baumwollfaser die Schwefelsäure aus der Lösung herausholen! Der Beweis fehlt.

J e n t g e n konstatiert, daß die mit starker Schwefelsäure entstehende Hydratcellulose nicht ganz identisch zu sein scheint mit mercerisierter Cellulose, eine Tatsache, die ich mehrfach durch quantitative Bestimmungen belegt habe. Erst jüngst habe ich mit S c h u l z <sup>1)</sup> wieder Zahlen gegeben, die dartun, daß bei der Pergamentisierung usw. stets sehr deutliche Hydrolyse auftritt.

J e n t g e n meint, bei der Acetylierung sei die Hydrolyse ein tertiärer Vorgang, weil sonst Hydrocellulose in Essigsäureanhydrid löslich sein müsse. Tatsächlich löst sich, wie schon G i r a r d festgestellt hat, Hydrocellulose in siedendem Essigsäureanhydrid. Aber ganz abgesehen davon ist nicht recht einzusehen, warum die Hydrolyse ein tertiärer Vorgang sein muß. Ich behaupte auf Grund eines größeren, zum Teil noch unveröffentlichten Versuchsmaterials, daß vielmehr die Hydrolyse der Acetylierung vorausgeht.

Endlich nochmals der Rührer! J e n t g e n meint, die Kosten scheuenden Praktikanten machen den geringen Verbrauch an Rührern (1) in drei Jahren erklärlich. Ich glaube, in den Fabriklaboratorien wird das durch Geschicklichkeit und Routine ausgeglichen, die Amortisation aber

für einen Zentrifugalrührer in drei Jahren (Kosten 3,50 M) kann jedes Fabriklaboratorium tragen, auch kann man sich mit einem aus Glasstab für wenige Pfennige herstellbaren Rührer begnügen. Ein solcher ist sogar für die Untersuchung der losen Baumwolle im Fabriklaboratorium, wenn genügend langsam laufend, dem Zentrifugalrührer vorzuziehen. Letzterer bewährt sich bei der übrigens auch im Fabriklaboratorium vorkommenden Untersuchung der schleimigen, sich aus Acetaten abscheidenden Cellulose. Wenn Herr J e n t g e n ohne Rührer auskommt, um so besser; am Wesen der Methode ist ja damit nichts geändert.

[A. 252.]

## Über die „blaue Säure“ (Raschigs Nitrosisulfosäure). Erwiderung an Herrn Raschig.

Von Prof. Dr. WILHELM MANCHOT (Würzburg).

(Eingeg. 13./12. 1910.)

Kürzlich habe ich in dieser Z.<sup>1)</sup> auseinandergesetzt, daß die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupfer- und Eisensalzen nicht Salze der „blauen Säure“ sind, sowie ferner, daß die Natur der letzteren, welche R a s c h i g als Nitrosisulfosäure bezeichnet, nach Zusammensetzung und Konstitution durchaus unaufgeklärt ist.

In seiner Erwiderung<sup>2)</sup> gibt nun R a s c h i g zunächst zu, daß ich bezüglich der Zusammensetzung der blauen Säure recht habe. Das ist schon eine wesentliche Konzession. Er schränkt dieselbe allerdings gleich wieder ein, indem er sagt, daß man „bezüglich der Zusammensetzung auf Vermutungen angewiesen war,“ aber „diese Vermutungen . . . verdichteten sich zusammen zu einem Grade der Gewißheit,“ dem gegenüber meine Darstellung, daß für die Zusammensetzung von R a s c h i g s Nitrosisulfosäure nur seine Untersuchung der Stickoxydverbindung des Kupfersulfats die Basis bilde, nicht zutreffe. Da aber R a s c h i g doch gewiß selbst nicht behaupten will, daß qualitative Vermutungen sich zu einer quantitativen Analyse verdichten können, so bleibt tatsächlich dennoch seine Untersuchung dieses Kupfersalzes die einzige quantitative Angabe, welche R a s c h i g mitgeteilt hat, wenigstens ist weder in seiner Erwiderung, noch in seinen früheren Publikationen eine andere quantitative Bestimmung aufzufinden. Aber auch für den qualitativen Zweck tritt in R a s c h i g s Publikationen dieses Kupfersalz überall als Universalmittel für den Nachweis von „Nitrosisulfosäure“ auf.

Dieses Kupfersalz scheidet nun als Beweismittel deshalb aus, weil die Fähigkeit, Stickoxydverbindungen zu bilden, auch anderen Salzen des Kupfers, z. B. dem Chlorid, eigen ist, ganz analog wie sowohl Ferrochlorid als -sulfat Stickoxyd binden.

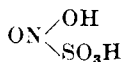
R a s c h i g sucht in seiner Erwiderung diesen ihm sehr unbequemen Einwand dadurch zu umgehen, daß er wenigstens die Stickoxydverbindungen

<sup>1)</sup> Berl. Berichte **43**, 913–917 (1910).

<sup>1)</sup> Diese Z. **23**, 2113 (1910).

<sup>2)</sup> Diese Z. **23**, 2248 (1910).

der Sulfate von Eisen und Kupfer in seine Theorie hineinzuzwängen sucht. Aber er hat keine glückliche Hand dabei. So wird die Stickoxydverbindung des Ferrisulfats flugs zum „Ferrisalz der Nitrosisulfosäure“ gestempelt. In der Eile bemerkt aber Raschig nicht, daß das Ferrisalz seiner Nitrosisulfosäure



1½ Mol. NO auf 1 Atom Eisen enthalten müßte, während in Wirklichkeit in der genannten Verbindung 2 Mol. NO auf 1 Fe gebunden sind<sup>3)</sup>. Hier liegt also ein weiterer, für sich allein schon sehr erheblicher Einwand gegen Raschigs Hypothese vor.

Weiter sollen nach Raschig die Verbindungen der Sulfate von Kupfer und Eisen mit dem Stickoxyd dadurch zustande kommen, daß sowohl Schwefelsäure wie auch Kupfer die Fähigkeit haben, sich mit Stickoxyd zu vereinigen. Es ist kaum nötig, zu zeigen, daß dies ein Zerrbild des wirklichen Sachverhaltes ist, denn beim Kupfer und Eisen sind sowohl für Chlorid wie Sulfat die Stickoxydverbindungen bekannt. Hinsichtlich der Schwefelsäure dagegen ist nichts, aber auch absolut gar nichts bekannt, was dafür spräche, daß eine blaue Verbindung durch Anlagerung des intakten Mol. NO an das intakte Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehe. Ja, es ist sogar nicht einmal bekannt, ob wenigstens ein farbloses Additionsprodukt von NO an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> überhaupt existiert<sup>4)</sup>.

In der Tat tritt Raschig am Schlusse seiner Erwiderung hinsichtlich seiner früheren, durch eisenhaltige Schwefelsäure verursachten Angaben über die Addition von NO an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bereits den Rückzug an, nicht ohne bei dem Bemühen, diesen Rückzug zu decken, sich in allerhand Widersprüche zu verwickeln, auf deren nähere Diskussion jedoch zunächst verzichtet werden kann. Es sei nur bemerkt, daß auch hier wieder das unvermeidliche Kupfersalz als ultima ratio auftritt, um in der Schwefelsäurelösung des Stickoxyds „Nitrosisulfosäure“ nachzuweisen.

Ebenso kann unerörtert bleiben, was Raschig „in erster Linie“ als einen Beweis für die angebliche Entstehung der blauen Säure aus den Komponenten Stickoxyd und Schwefelsäure anführt: „In erster Linie kommt die Blaufärbung der Lösung von salpetriger Säure in konz. Schwefelsäure beim Schütteln mit Quecksilber in Betracht.“ Hier scheint ein Lapsus calami vorzuliegen, da es sich ja gerade darum handelt, was diese blaue Säure ist. Alles, was weiterhin über den Verlauf der letztgenannten Reaktion gesagt wird, hat aber mit der Addition von NO an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gar nichts zu tun und ist übrigens, auch für sich betrachtet, nicht zwingend.

Es bleibt noch der Konstitutions-„Beweis“ durch Oxydation von „Hydroxylaminmonosulfosäure“ zu erwähnen<sup>5)</sup>. Derselbe besteht darin, daß diese Substanz, in konz. Schwefelsäure mit

Kaliumpersulfat behandelt, — wieder bei Gegenwart von Kupfersulfat — eine vorübergehende Blaufärbung hervorruft. Die Flüssigkeit enthält nachher Salpetersäure. Die Färbung des Kupfersulfats zeigt für Raschig auch hier wieder Nitrosisulfosäure an!

Nach den früheren Angaben von Raschig mußte die „blaue Säure“ ein „mineralisches Chamaeleon“ sein, indem er sie bald blau, bald, wenn durch Einleiten von Stickoxyd in Schwefelsäure erhalten, rötlich, oder, wenn aus dem Gay-Lussacurm abfließend, rot nannte. Eine solche rote purple acid verdankt aber ihre Farbe den Eisenverbindungen des Stickoxyds. In der Praxis sind solche rote Schwefelsäuren, als in Zwischenstadien des Bleikanmerprozesses auftretend und durch Ferrosulfat-Stickoxyd gefärbt, längst bekannt<sup>6)</sup>. Da nun Raschig seine Erwiderung zu diesem Punkte damit beginnt, die purple acid jetzt violett zu nennen, so wird eben damit diese Frage überhaupt gegenstandslos, denn ich lasse es dahingestellt, ob im Gay-Lussac wirklich eine Säure von der tiefindigoblauen Färbung der „blauen Säure“ auftritt. Sicher ist aber, daß rote Säure vorkommt, und nur von dieser habe ich gesprochen. Aber das, was Raschig über den Anteil der Eisensalze an der Färbung sagt, ist irrtümlich und irreführend, denn natürlich kommt es auf die speziellen Umstände an, ob die Färbung durch Ferri- oder Ferrosalz verursacht ist. Es ist aber ganz selbstverständlich, daß eisenhaltige Schwefelsäure, bei Gegenwart von überschüssigem Schwefeldioxyd aus den Kammern tretend, Eisen im Oxydulzustande enthalten muß. Raschig spricht ja selbst davon, daß Schwefeldioxyd durch fehlerhaften Kammerbetrieb bis in den Gay-Lussac gelangt. Dann kann sich natürlich die auch in verdünnten Säuren entstehende rote Ferrosulfatverbindung des Stickoxyds bilden. Dies stimmt auch mit Nörrembergs Beobachtungen aus der Praxis überein (a. a. O.) und wird im Gegensatz zu Raschigs Behauptungen durch Laboratoriumsversuche leicht bestätigt.

Endlich habe ich bezüglich der Stickoxydverbindung des Kupfersulfats, welche Raschig nitrosisulfosaures Kupfer nennt, noch eine persönliche Bemerkung zu machen. Raschig sagt nämlich: „Manchot schreibt den Nachweis, daß das Kupfersalz der Formel CuNSO<sub>3</sub> entspricht, sich selbst 1910 zu, während ich diesen Beweis in einer Manchot bekannten Abhandlung schon im Jahre 1905 geführt habe.“ Diese Bemerkungen von Raschig nötigen mich daher, festzustellen, was ich bisher unterlassen habe, daß Raschig einen wirklichen Beweis dafür, wieviel Stickoxyd das Kupfersulfat zu binden vermag, eben nicht erbracht hat, anderenfalls hätte ich mir gewiß auch nicht die Mühe einer besonderen Untersuchung gemacht<sup>7)</sup>. Raschig hat den Dissoziationerscheinungen dieser leicht dissoziierenden Verbindung durchaus nicht genügend Rechnung getragen<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> Nörremberg, die chem. Industrie **13**, 363 (1890).

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. **375**, 308 (1910).

<sup>8)</sup> Wie wenig Raschig dem Typus dieser dissoziablen Verbindungen Rechnung trägt, zeigt auch seine neuerliche Bemerkung, daß die „Lösun-

<sup>3)</sup> Manchot, Liebigs Ann. **372**, 179 (1910).

<sup>4)</sup> Vgl. meine frühere Mitteilung, diese Z. **23**, 2113 (1910).

<sup>5)</sup> Raschig, diese Z. **23**, 2249; **18**, 1309.

Er hat namentlich, von allem anderen abgesehen, das Kupfersulfat nur mit einem Molekül NO zusammengebracht, indem er 1 Mol. Salpetersäure bei Gegenwart von 1 Mol. Kupfersulfat in Schwefelsäure durch Quecksilber zu 1 Mol NO reduzierte<sup>9)</sup>. Raschig hätte also auch dann nichts anderes wie 1 NO auf 1 Cu finden können, wenn — was er doch nicht wissen konnte — das Bindungsvermögen des Kupfersulfats größer wäre, wenn es z. B. 2 Mol. NO auf 1 Atom Metall betrüge, wie es beim Ferrisulfat der Fall ist. Tatsächlich ist denn auch von anderer Seite, solange nur Raschigs Arbeit über diesen Gegenstand bekannt war, eine Formel mit 2 NO in Betracht gezogen worden<sup>10)</sup>.

Aus alledem geht hervor, daß Raschig keinen einzigen meiner Einwände gegen seine Hypothese zu entkräften vermocht hat. Es liegt nicht

gen von Stickoxyd in Ferrosulfat und Ferrisulfat einmal gebildet ihr Stickoxyd auch festhalten,“ während diese Verbindungen in Wirklichkeit schon beim Durchleiten von Wasserstoff und beim Evakuieren ihr NO abspalten.

<sup>9)</sup> Diese Z. 18, 1308 (1905).

<sup>10)</sup> Wentzki, diese Z. 23, 1707 (1910). Vgl. 23, 2247.

die geringste Veranlassung vor, die Verbindungen des Stickoxyds mit Eisen- und Kupfersalzen als Salze der blauen Säure zu betrachten. Dies klar zu stellen, war der Zweck meiner früheren Auseinandersetzung, da meines Erachtens ein allgemeineres Interesse vorlag, der Verwirrung vorzubeugen, welche diesem Gebiet durch Raschigs Hypothesen drohte. Gehört hierher doch z. B. der altbekannte Nachweis der Salpetersäure mit Ferrosulfat<sup>11)</sup>.

Sobald aber Raschig die Möglichkeit genommen ist, mit diesen Kupfer- und Eisenverbindungen des Stickoxyds als mit „Salzen der blauen Säure“ zu argumentieren, bleiben von seinem ganzen Konstitutionsbeweis für die blaue Säure nur einige, ziemlich willkürliche qualitative Vermutungen übrig, zu deren Bestätigung erst neue, von den genannten Stickoxydverbindungen unabhängige Experimentalergebnisse gewonnen werden müssen, ehe die Existenz einer Nitrosulfosäure als begründet betrachtet werden kann. Bis dahin hat eine weitere Debatte über Zusammensetzung und Konstitution der blauen Säure keinen Zweck.

[A. 260.]

<sup>11)</sup> Vgl. Manchot und Huttner, Liebigs Ann. 372, 176 (1910).

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Der deutsche Drogen- und Chemikalienhandel 1910.** Nach dem Bericht der Firma Brückner, Lampe & Co. in Berlin haben sich die guten Erwartungen, die man Ende 1909 bezüglich der Gestaltung des Geschäftes im Jahre 1910 aussprechen durfte, im allgemeinen erfüllt. Obgleich das Verlangen nach technischen und pharmazeutischen Drogen und Chemikalien in den ersten Monaten des Jahres zu wünschen übrig ließ, so entwickelte sich doch später eine gute und regelmäßige Bedarfsfrage sowohl seitens der Industrie als auch der Apotheken. Die lange fehlenden Anregungen zu spekulativen Einkäufen hatten eine starke Lichtung der Läger herbeigeführt, der abzuhelpen man sich nach und nach genötigt sah. Viele technische Betriebe, die sonst wegen Frostes unterbrochen werden müssen, konnten in diesem milden Winter weiter arbeiten und waren regelmäßige Abnehmer von technischen Hilfsstoffen. Trotz des fast das ganze Jahr anhaltenden guten Gesundheitszustandes, des Ausbleibens von Epidemien und nur geringen Auftretens von Erkältungskrankheiten war doch nach Arznei- und kosmetischen Mitteln gute Nachfrage. Der günstigen Entwicklung des Geschäftes entsprach auch die Haltung der Märkte. Abgesehen von einigen durch Ernteverhältnisse bedingten außergewöhnlichen Konjunkturen, herrschte sich die Preislage langsam und stetig. Die Verbraucher bewilligten die keineswegs hoch zu nennenden Preise und stützten damit den Preisgang, der von Übertreibungen fernblieb. Ganz besonders gut hat sich für diesen Handelszweig die Ausfuhr entwickelt.

Immer mehr nimmt die Produktion der deutschen chemischen Industrie und der deutsche Handel mit Drogen und Chemikalien auf dem Weltmarkte eine führende Stellung ein. Das europäische Ausland, besonders der Orient, war ein guter Abnehmer, und auch die Ausfuhr nach Übersee stieg bedeutend. Ungünstige Einflüsse standen der Entwicklung des Geschäftes weder seitens der Politik, noch der Geldmärkte entgegen. Trotzdem wird der Ertrag der gewerblichen Tätigkeit auch in diesem Jahre sehr geschmälert durch die außergewöhnliche Steigerung der Lasten, welche Handel und Industrie in Deutschland zu tragen haben. Die Ernte von Vegetabilien zu medizinischen Zwecken war im allgemeinen durch das Wetter begünstigt und lieferte genügend Erträge von guter Beschaffenheit. Der deutsche Verbrauch wird immer mehr angewiesen auf ausländische Erzeugnisse, da im Inlande durch fortschreitende Bebauung, durch die höheren Arbeitslöhne, durch vermehrten Forst- und Feldschutz die Möglichkeit zur Einsammlung von Vegetabilien erschwert wird. So liefern uns jetzt Rußland, Ungarn, die nordischen und Balkanländer, Italien und Nordamerika die Hauptmasse der zum Verbrauch kommenden Vegetabilien. Der Arzneischatz wurde auch in diesem Jahre durch Einführung vieler Heilmittel bereichert.

dn.

Von den vom Reichsamte des Innern für das Jahr 1908 veranstalteten **Produktionserhebungen in der Montanindustrie** liegen nunmehr auch die Ergebnisse für die Erzbergbaubetriebe vor. Um einen genauen Einblick in die wirtschaftliche Bedeutung des deutschen Erzbergbaues zu erhalten, sind nicht wie bisher lediglich Menge und Wert der gewonnenen