

kann, und es ist auch in der absehbaren nächsten Zukunft wahrscheinlich, daß die Säurehebungs-kosten eine beträchtliche Verminderung erreichen werden, wodurch die Turmverfahren eine neue Stütze gewinnen werden.

Ich will nun noch ganz kurz im Anschluß an meine Ausführungen über das Intensivverfahren, der Apparate und einiger Neuerungen Erwähnung tun, die während der letzten Jahre aufkamen. Im Ofenbetrieb nimmt die Verbreitung der mechanischen Röstöfen immer mehr zu, es sind die bewährtesten Systeme, die von *Herrshoff*, *Wedge* und *Kaufmann*, welche mancherlei Modifikationen unter anderen Namen aufweisen. Die Nachteile sind bekannterweise das Zusammenbacken der Erze, die Staubentwicklung und der Verschleiß und Bruch der Arme. Alle diese Fragen, sowie die Lösung des Problems der Blenderöstung im mechanischen Ofen ist das Feld, auf dem am regsten gearbeitet wird. Bezüglich Staubkammern soll eine neue Konstruktion, auf die Oberflächenanziehung basiert, Einführung finden; es ist mir jedoch momentan aus Patent-rücksichten versagt, näheres darüber zu berichten. Die Wassereinspritzung, die fast überall Einführung fand, zeigt gute Ergebnisse, nur ist es wünschenswert, auch diese Neuerung, wie so manche andere, mit Maß und Ziel anzuwenden. So wurde ich z. B. in eine Fabrik, die ziemlich nordöstlich in Ungarn liegt, berufen, die von einer großen Installationsfirma gebaut wurde und nicht tadellos funktionierte. Anfang Dezember bei -20° Kälte waren natürlich sämtliche Wasserleitungen eingefroren, deshalb läßt sich in solchen, wie anderen Spezial-fällen der Kessel nicht ohne weiteres entbehren. Es ist nicht genug zu empfehlen, sich den speziellen lokalen Verhältnissen möglichst anzupassen, was nur leider oft versäumt wird. Der Ventilatorbetrieb ist auch stark verbreitet. Hinter den Öfen wird mit gutem Erfolg der neue Ventilator *K. K. K. System Rateau*, verwendet, welcher in seinen Details aufs beste durchgearbeitet wurde und es gestattet, die Gasquantitäten, die er liefert, in großen Grenzen zu ändern, ohne daß dadurch der Wirkungsgrad erheblich schwanken würde. Siehe *Bontes* Artikel (*Z. Ver. d. Ing.* 1910, 1661). Am Ende der Systeme werden Blei oder Steinzeugventilatoren verwendet. Die Lebensdauer der ersteren kann auf 3—5 Jahre gesetzt werden, während die Steinzeugexhaustoren viel länger tadellos funktionieren. Vielfach sind Ventilatoren auch stillgelegt worden, besonders in Frankreich, da bei Anlagen, wo ein solcher vorn arbeitete, das Abreißen der Bleilaschen durch die Vibration hervorgerufen wurde. Im ganzen besteht nach wie vor der Anspruch *G. Delplaces* und *G. Schliebs'* nur zu Recht, daß es ganz ohne Belang ist, ob der Zug mit einem Ventilator oder Kamin und Regulator erreicht wird, die Hauptsache ist, daß überhaupt genügend Zug vorhanden ist.

Die *Lunge-Rohrmannschen* Plattentürme werden scheinbar weniger verwendet. Das Verfahren von *H. Niedenführ*, *D. R. P. Nr. 140 825*, ist von ihm selbst als unzulänglich verlassen worden, da die Zerteilung der Gloverfunktion eine schlechte Denitrifikation und schlechte Konzentration zur Folge hat. Um diesem Übelstande abzuweichen, wollte *Niedenführ* die Zerteilung in einem einzigen Turme ausführen, *D. R. P. Nr. 207 760*; über diesen wurde jedoch nichts näheres bekannt.

Das Tangentialsystem von *Dr. Th. Meyer*, *D. R. P. Nr. 101 376* und *226 792*, hat gute Resultate aufzuweisen, es sind bislang 39 Fabriken nach diesem Prinzip erbaut worden. Diese Konstruktionsart ist die einzige, die bisher bei intensivem Betrieb gute praktische Erfolge aufzuweisen hat, sie ist teils in Eisen ausgeführt, was im allgemeinen teurer in der Konstruktion ist, aber demgegenüber Vorteile bietet.

Das Patent *Nr. 208 028* von *H. Petersen* hat, insoweit es die Forcierung des Betriebes erstrebt, keine Bedeutung aus den oben angeführten Gründen. Die Wirkung des Doppelringes als Absorptionsturm kann nicht bezweifelt werden; die Regenerativwirkung, die dem Turm von *Petersen* zugeschrieben wird, kann kein Praktiker befürworten, vielmehr wird jeder darauf sehen, daß die Absorptionsanlagen keine größeren Mengen schwefeliger Säure bekommen, die hier nur Unheil anstellen würden.

Bezüglich der Konzentration der Schwefelsäure hat *Stolzenwald* vor kurzem (diese *Z.* **23**, 1975 [1910]) die Verhältnisse geschildert, die seither von *Duron* (*ibid.* **23**, 2307 [1910]) ergänzt worden sind. An diese Ausführungen anknüpfend, würde ich noch die Wichtigkeit der neuen Quarzschalen hervorheben, die zweifelsohne in der nächsten Zukunft viel Verwendung finden werden. Es gehört natürlich besondere Erfahrung dazu, die Quarzschalenkonzentration rationell zu gestalten, aber mit Spezialfeuerung und anderen Dispositionen wird eine billige Quarzkonzentration dem verhältnismäßig teureren *Gaillard-* und *Keßlerapparat* einen gehörigen Raum abstreiten können.

[A. 9.]

Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von *O. WENTZKI*.

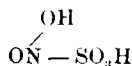
(Eingeg. 23./I. 1911.)

Wie vorauszusehen war, haben meine Ausführungen¹⁾ über die Vorgänge beim Bleikammerprozeß die Zustimmung von *Raschig* und *Berl* nicht gefunden. Sie bestreiten²⁾ zwar im allgemeinen nicht die Richtigkeit meiner Beobachtungen, wohl aber die daraus gezogenen Schlüsse. *Raschig* wendet sich im Eingange seiner Publikation gegen die neue Nomenklatur, „die sowohl *Jurisch* als auch *Wentzki* einzuführen suchen“, und legt dagegen Verwahrung ein. Mich selbst betrifft sein Protest nur, soweit der von *Raschig* als Nitrosulfosäure benannte Körper in Betracht kommt, den ich als nitrosylige Schwefelsäure angesprochen habe. In bezug hierauf sagt *Raschig*: „Ich denke, jeder Vater hat ein Recht, zu verlangen, daß man sein Kind so nenne, wie er es getauft hat.“ *Raschig* hat seinen Protest an die verkehrte Adresse gerichtet. *Lunge* und *Berl* gegenüber

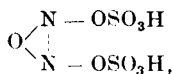
¹⁾ Diese *Z.* **23**, 1707 (1910).

²⁾ Diese *Z.* **23**, 2241 (1910).

wäre derselbe eher berechtigt gewesen, denn diese haben, obwohl sie der Formulierung der blauen Säure durch Raschig zugestimmt haben, trotzdem dafür den Namen Sulfonitronsäure in die Literatur eingeführt. Ich selbst habe lediglich das getan, was Raschig vor mir Sabatier gegenüber getan hat, als er dessen Nitrosodisulfosäure in Nitrosulfosäure umtaufte. Zweifellos war er von seinem Standpunkte aus dazu berechtigt, denn der strittige Körper kann nicht Nitrosodisulfosäure sein. Das gleiche Recht beanspruche ich aber auch für mich. Die blaue Säure ist nicht Nitrosulfosäure

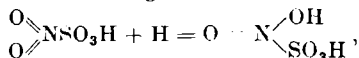


wie Raschig glaubt. Nach meiner Ansicht entspricht ihre Konstitution dem Schema

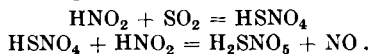


weshalb ich mir erlaubt habe, den Körper als nitrosylige Schwefelsäure anzusprechen. Sobald Raschig jedoch den schlüssigen Beweis liefert, daß seine Auffassung die richtige ist, werde ich nicht zögern, die Nitrosulfosäure als sein legitimes Kind anzuerkennen.

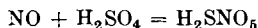
Gegen die Richtigkeit der von Raschig angegebenen Zusammensetzung der blauen Säure sprechen aber sehr gewichtige Gründe. Auf einen habe ich bereits in meiner ersten Publikation hingewiesen. Die Ausführungen, welche Raschig zu dem von mir erhobenen Einwand gemacht hat, zwingen mich, nochmals auf denselben zurückzukommen. Die sog. Nitrosulfosäure entsteht nach Raschig erstens bei der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfosäure) durch gewisse Reduktionsmittel, wie Hg und Cu nach der Gleichung



dann durch Kondensation von HNO_2 mit schwefeliger Säure über die Nitrososulfosäure entsprechend den Gleichungen:



Endlich soll die Nitrosulfosäure beim Einleiten von NO in konz. Schwefelsäure nach dem Schema



entstehen. Wie Raschig glaubt, bildet sich das Kupfersalz der Nitrosulfosäure beim Zusammentreffen der freien Säure mit CuSO_4 in stark schwefelsaurer Lösung nach der Gleichung $\text{H}_2\text{SNO}_5 + \text{CuSO}_4 = \text{CuSNO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Er ist der Meinung, die blaue Säure, auch wenn sie nur in minimalen Mengen vorhanden ist, sei imstande, aus Kupfersulfat Schwefelsäure frei zu machen. Da der als Nitrosulfosäure angesprochene Körper notorisch äußerst labil ist, so hatte ich diese Reaktion für unwahrscheinlich und als mit der Affinitätslehre in Widerspruch stehend erklärt. Ist diese Auffassung richtig, so kann die blaue Säure die von Raschig behauptete Konstitution nicht besitzen. Zu diesem Einwand sagt nun Raschig: „Eine derartige Affinitätslehre ist mir nicht bekannt. Wentzki weiß ja gar nicht, ob die Nitrosulfosäure eine

starke oder eine schwache Säure ist. Aber er sollte wissen, daß konz. Schwefelsäure wirklich eine schwache Säure ist, da sie den elektrischen Strom fast gar nicht leitet, also kaum Ionen abgespalten hat.“ Ich verstehe nicht, wie Raschig aus meinen Ausführungen folgern kann, ich wisse nicht, daß konz. Schwefelsäure eine schwache Säure sei. Für einen derartigen Schluß fehlt jede Berechtigung, und muß ich gegen seine Unterstellung protestieren. Ich habe lediglich behauptet, die sog. Nitrosulfosäure sei eine schwächere Säure wie die Schwefelsäure. Durch Bestimmung ihrer Leitfähigkeit kann ich das allerdings nicht beweisen, ebensowenig wird Raschig auf diese Weise das Gegenteil nachzuweisen imstande sein. Das ganze Verhalten der blauen Säure läßt aber darauf schließen, daß meine Auffassung die richtige ist. Übrigens entsteht die blaue Kupferverbindung, die nach der Ansicht Raschigs nitrosulfosaures Kupfer ist, nicht allein bei Anwendung von konz. Schwefelsäure, sondern man kann sie auch mit Schwefelsäure mittlerer Konzentration erhalten, z. B., wenn man in einem Reagensglase nitrose Säure vom spez. Gew. 1,6 mit etwas konz. Kupfersulfatlösung, sowie einigen Tropfen Weingeist überschichtet und dann vorsichtig schüttelt. Falls Raschig hier wieder einwenden sollte, daß die auf diese Weise erhaltene blaue Lösung gar keine Nitrosulfosäure enthalte, sondern ein Kupferderivat des Salpetrigsäureäthers, so würde ich ihn auf seine eigenen Versuche verweisen. Er selbst hat die Bildung der blauen Kupferverbindung bei Anwendung einer noch schwächeren Schwefelsäure konstatiert, nämlich als er schweflige Säure über kupferhaltige nitrose Säure vom spez. Gew. 1,55 leitete. Nach Raschig wäre demnach die Nitrosulfosäure sogar eine stärkere Säure wie 65%ige Schwefelsäure.

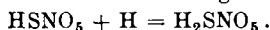
Raschigs Ansicht, die blaue Lösung, die man aus CuSO_4 , H_2SO_4 , Nitrit und Weingeist erhält, enthalte keine blaue Säure, sondern ein Kupferderivat des Salpetrigsäureäthers, ist durchaus irrig. Bei der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure mit Alkohol entsteht tatsächlich die blaue Säure, was sich dadurch nachweisen läßt, daß man bei der Reduktion das Kupfersulfat wegläßt. Beim Einhalten der richtigen Konzentrations- und Mengenverhältnisse der reagierenden Körper, tritt bei der Reduktion eine violette Färbung der Schwefelsäure ein, die aber sehr schnell unter NO-Entwicklung verschwindet. Ähnliche Beobachtungen sind ja auch von Berl und Jurissen³⁾, sowie E. Scandola gemacht worden. Letzterer hat, wie mir erst jetzt bekannt wurde, diese Reaktion eingehender studiert und auch schon vor mir darüber eine Mitteilung⁴⁾ gebracht.

Die blaue Säure kann die von Raschig angegebene Zusammensetzung aber auch aus einem anderen Grunde nicht besitzen. Ich vergaß, denselben in meinem Vortrage anzuführen, und hole es, nachdem ich durch Raschigs Bemerkungen über die Stärke der konz. Schwefelsäure daran erinnert wurde, hier nach. Raschig nimmt an,

³⁾ Diese Z. 23, 2251 (1910).

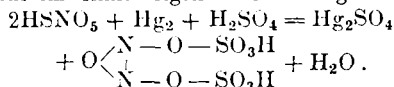
⁴⁾ E. Scandola, Sull'acido ossinitrosilsolfonico. Dal Bollettino della Società Medico-Chirurgica di Pavia 1910. Vgl. diese Z. 24, 160/61 (1911).

bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure durch Metalle, z. B. durch Hg, erfolge die Bildung der blauen Säure nach der Gleichung:



Woher der Wasserstoff stammt, sagt Raschig nicht. Offenbar ist er der Meinung, es werde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hg Wasserstoff frei. Da nun aber bei der angewendeten Reaktionstemperatur Hg und H_2SO_4 nicht reagieren, so ist die Annahme von nascerendem Wasserstoff durchaus unzulässig, es kann daher auch die Reduktion der Nitrosylschwefelsäure unmöglich nach obigem Schema vorstatten gehen resp. die blaue Säure die von Raschig angegebene Zusammensetzung nicht besitzen.

Die Reduktion der HSNO_5 durch Hg erfolgt vielmehr im Sinne folgender Gleichung



Die blaue Säure bildet sich aus HSNO_5 nicht durch Eintritt von H, sondern durch Abspaltung von O. Wie man sieht, entspricht meine Formulierung der blauen Säure vollkommen der vorstehenden Gleichung. Ihrem Kupfersalze habe ich die Formel $\text{CuS}_2\text{N}_2\text{O}_9$ zugeschrieben. Nun hatte Raschig zwar gefunden, daß bei der Reduktion von 1 Mol. HNO_3 durch Hg genau 1 Mol CuSO_4 erforderlich ist, um das dabei entstehende NO zu binden. Daraus mußte aber nicht notwendigerweise gefolgert werden, daß das Kupfersulfat restlos zur Bildung des Kupfersalzes der blauen Säure verbraucht wird. Mir scheint dies auch wenig wahrscheinlich. Ich selbst nahm daher die Bildung eines Doppelsalzes an und habe dem in meinem Vortrage auch Ausdruck gegeben. Manchot, dessen Versuche das Verhältnis 1 Mol. Cu : 1 Mol NO bestätigen, ist der Ansicht⁵⁾, daß die blaue Lösung, welche man beim Auflösen von NO in Kupfersulfatschwefelsäure erhält, nicht das Salz der blauen Säure darstelle. Das ist möglich, und ich habe schon, ehe mir die Arbeiten Manchots bekannt waren, eine solche Auffassung für zulässig erklärt. Eine Entscheidung der Frage der Zusammensetzung der blauen Kupferverbindung scheinen mir aber auch die Arbeiten Manchots nicht zu enthalten.

Beim Einleiten von SO_2 in diese blaue Lösung tritt allmählich Entfärbung ein, und ich habe in der Voraussetzung, die Lösung enthalte das Kupfersalz der blauen Säure, die Entfärbung auf eine Reduktion derselben zurückgeführt. Raschig und Berl haben beide eine Reduktion bestritten, und zwar ersterer deshalb, weil die Entfärbung auch beim Einleiten eines indifferenten Gases eintritt. Berl führt die bei meinem Versuche beobachtete Entfärbung auf eine Oxydation der blauen Säure und Bildung von Nitrosylschwefelsäure zurück. Daß die blaue Kupferverbindung beim Durchleiten indifferenten Gases in Kupfersulfat und NO zerfällt, war mir wohl bekannt gewesen, ich habe trotzdem an einer Reduktion durch SO_2 festgehalten, weil ich in dem entweichenden Gase NO nicht nachweisen konnte. Eine Nachprüfung hat aber ergeben, daß die von mir angewendete Methode nicht einwandfrei war. Tatsächlich vermag SO_2 die blaue Kupferverbindung

nicht zu reduzieren. Es ergibt sich dies aus den im nachstehenden mitgeteilten Versuchen.

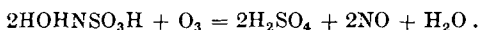
In einer mit Stöpsel versehenen 50 ccm-Flasche wurden 20 ccm der aus konz. H_2SO_4 , CuSO_4 , Nitrit und Hg erhaltenen blauen Kupferlösung mit 20 ccm H_2SO_4 (spez. Gew. 1,71), die mit SO_2 gesättigt war, kräftig geschüttelt. Die anfangs dunkelblaue Flüssigkeit wurde dabei entfärbt. Sie blieb auch farblos. Beim Öffnen der Flasche und Einblasen von Luft trat eine Braunfärbung des Gasraumes nicht ein; es war somit NO beim Schütteln nicht entbunden worden. Als ich aber die farblose Flüssigkeit mit etwas Hg schüttelte, trat wieder die ursprüngliche Blaufärbung ein. Zweifellos war beim Schütteln die in der Lösung enthaltene blaue Säure durch den Sauerstoff der Luft in HSNO_5 übergeführt worden oder aus NO, H_2SO_4 und O Nitrosylschwefelsäure entstanden, trotzdem reichlich SO_2 vorhanden war. Bei einem zweiten Versuche wurden 40 ccm der mit SO_2 gesättigten Schwefelsäure mit 0,5 ccm Kupfersulfatlösung, sowie etwas Nitrit versetzt und dann kräftig geschüttelt. Hierbei trat ebenfalls Entfärbung der anfangs blauen Lösung ein, jedoch kehrte die blaue Farbe allmählich wieder zurück. Schütteln mit Hg rief die Bläuung sofort zurück. Aus beiden Versuchen ergibt sich, daß SO_2 in Schwefelsäure von 60° Bè., sowie höherer Konzentration die Oxydation der blauen Säure resp. des NO nicht zu hindern vermag. In 60grädiger Schwefelsäure erfolgt diese Oxydation schneller wie die Reduktion der Nitrosylschwefelsäure. Diese Feststellung ist schon darum bemerkenswert, weil sie einen Schluß auf das Verhalten der blauen Säure in der Bleikammer, vorausgesetzt, daß sie überhaupt dort entsteht, zuläßt. Als notwendige Konsequenz müßte in diesem Falle, wenigstens nach Verbrauch des SO_2 , dort die Bildung von Nitrosylschwefelsäure angenommen werden. Lunge und Berl nehmen nach ihrer Theorie ja auch einen derartigen Verlauf des Prozesses an. Diese Versuche zeigen aber auch, daß die Fiktion einer Reduktion der blauen Säure durch SO_2 unhaltbar ist.

Raschig versteht nicht, wie ich mich den Gründen, die er für die direkte Bindung des Stickstoffs an Schwefel in der blauen Säure beigebracht habe, so hartnäckig verschließen kann: „Erstens steht doch für die Nitrososulfosäure die direkte Bindung ONSO_3H fest, denn man kann sie in Hydroxylamindisulfosäure, $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$, und in Nitrosulfosäure, $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_2$, überführen. Aus der Nitrososulfosäure geht aber in glatter Oxydation die Nitrosulfosäure hervor. Gibt es etwas näherliegendes als die Annahme, daß auch sie den Stickstoff noch an Schwefel gebunden enthielt? Zweitens habe ich gezeigt, daß man Nitrosulfosäure auch durch Oxydation der Hydroxylaminmonosulfosäure HOHNSO_3H in konz. Schwefelsäure erhalten kann. Und dem Einwand, daß hier etwa eine Abspaltung von Hydroxylamin, seine Oxydation zu Stickoxyd und dessen Lösung in der Schwefelsäure zu Nitrosulfosäure vorgelegen habe, bin ich begegnet, indem ich nachwies, daß man aus Hydroxylamin auf gleiche Art keine Nitrosulfosäure erhält.“ Bewiesen hat Raschig⁶⁾ lediglich, daß bei der Oxydation von Hydroxylaminmonosulfosäure in $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$

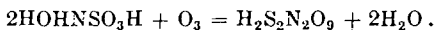
⁵⁾ Diese Z. 23, 2113 (1910).

⁶⁾ Diese Z. 18, 1308—1309 (1905).

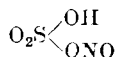
mit Caroscher Säure, nicht aber auch bei der Oxydation von Hydroxylamin eine vorübergehende Blaufärbung der Lösung eintritt, woraus folgt, daß im letzteren Falle NO nicht entsteht, was vorauszusehen war. Nicht bewiesen ist von Raschig die Existenz der Nitrososulfosäure, noch weniger die Bildung der blauen Säure aus derselben. Ebenfalls ist nicht bewiesen von ihm die Bindung des Stickstoffs an Schwefel in der blauen Säure. Auf die hypothetische Nitrososulfosäure werde ich noch zurückkommen. Die bei der Oxydation der Hydroxylaminmonosulfosäure von Raschig erhaltene Färbung ist möglicherweise auf eine intermediäre Bildung der blauen Säure zurückzuführen, vielleicht aber auch auf die Bildung von NO. Aus dem Umstande nämlich, daß Hydroxylamin bei der Oxydation kein NO gibt, kann durchaus nicht gefolgert werden, im gleichen Falle gebe Hydroxylaminmonosulfosäure ebenfalls kein NO. Die Bildung von NO läßt sich hier nicht ohne weiteres von der Hand weisen bzw. durch folgende Gleichung ungezwungen erklären.



Man kann jedoch ebenso gut annehmen, es entstehe bei der Oxydation die blaue Säure. Wenn man sie, wie ich es tue, als nitrosylige Schwefelsäure auffaßt, erklärt sich der Reaktionsverlauf nach dem Schema:



Die Ansicht Raschigs, es sei die Bindung des N an S in der blauen Säure und der Nitrosylschwefelsäure durch den eben zitierten Versuch bewiesen worden, kann ich nicht teilen. Es liegt für mich um so weniger Veranlassung vor, die Michalische Auffassung der Kammerkryalle zu akzeptieren, als die von Berl⁷⁾ zitierte Bildung der Nitrosylschwefelsäure aus Nitrosylchlorid und saurem Silbersulfat die Lunge'sche Formulierung

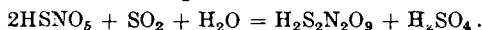


doch recht wahrscheinlich machen.

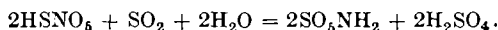
Im Gegensatz zu Raschig, sowie Lunge-Berl bin ich der Ansicht, daß die blaue Säure beim Bleikammerprozeß als Zwischenstufe nicht in Betracht kommen kann. Den von mir erhobenen Einwand, die Bildung der Nitrosisulfosäure sei weder von Raschig, noch von Lunge-Berl in der Bleikammer oder unter Bleikammerbedingungen nachgewiesen, glaubt Raschig abtun zu können, indem er sagt: „Erstens habe ich in der Tat in einer Kammer Säure Nitrosisulfosäure gefunden und auch genau beschrieben, wie man sie nachweist. Zweitens sagt Wentzki selbst zu Eingang seiner Abhandlung: „Diese blaue Verbindung, von den Engländern Purple acid genannt, ist beim Bleikammerbetrieb öfters beobachtet worden.“ Und schließlich hat ja Wentzki sie . . . entstehen sehen.“ Der ganze Nachweis der Nitrosisulfosäure durch Raschig bestand darin, daß er einmal beim Überschichten von koppersulfathaltiger Schwefelsäure mit einer Tropfsäure aus der letzten Kammer die Bildung eines blauen Ringes an der Grenzschicht der Flüssigkeiten wahrnehmen konnte. Die Reaktion war zwar schwach, aber

deutlich wahrnehmbar. Ich führe die Reaktion in diesem Falle, wie auch bei den anderen von Raschig gleichzeitig beschriebenen Versuchen⁸⁾ auf die Anwesenheit von NO zurück, welches ja ebenfalls mit $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ die bekannte blaue Färbung gibt. Der von Raschig zitierte Versuch kann nicht als Beweis für die Bildung von Nitrosisulfosäure in der Bleikammer gelten, und ebenso wenig die von mir selbst angeführte Tatsache, daß beim Bleikammerbetrieb zuweilen die Bildung der Purple acid beobachtet wird. Diese Bildung tritt dann ein, wenn nitrose Säure in der Lage ist, SO_2 zu absorbieren; z. B., wenn durch fehlerhaften Betrieb SO_2 in den Gay-Lussac-Turm gelangt. Auf dieselbe Weise kann sogar in der Kammer die blaue Säure entstehen, wenn SO_2 mit einer nitrosen Kammer Säure in Berührung kommt, und es wird der letztere Fall durch meinen von Raschig als Beweis angeführten Versuch illustriert.

Berl behauptet, er habe mit Lunge die Nitrosisulfosäure unter Bleikammerbedingungen erhalten⁹⁾. Tatsächlich waren die Bedingungen wesentlich von denen in der Bleikammer verschieden. Bei ihren Versuchen ließen Lunge und Berl auf 60grädige Nitrose bei 65° ein stöchiometrisches Gemenge von SO_2 und O einwirken, und es wurde besonders der Einfluß der Verteilung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase beobachtet, indem bei intensivem Schütteln eine Färbung der Flüssigkeit und des Gasraumes verhindert werden konnte. Die Blaufärbung der Flüssigkeit trat sofort auf, als mit dem Schütteln aufgehört wurde, und sie war naturgemäß mit einer Braunfärbung des Gasraumes verbunden. Die Vereinigung der Gase SO_2 und O zu H_2SO_4 erfolgt augenscheinlich durch Oxydation der gefärbten Nitrosisulfosäure zu einer farblosen Säure, welche ihrerseits durch Kondensation mit SO_2 Nitrosisulfosäure rückbildet. Das Oxydationsprodukt ist aber HSNO_5 . Der Versuch ist von Berl nicht ganz richtig gedeutet worden. Läßt man auf 60grädige Nitrose ein Gemisch von SO_2 und O einwirken, ohne zu schütteln, so wird SO_2 absorbiert und HSNO_5 zur blauen Säure reduziert nach der Gleichung



Lunge und Berl nehmen an, die blaue Säure entstehe durch Kondensation nach dem Schema:



Diese Erklärung des Vorganges ist aber falsch, schon darum, weil die blaue Säure gar nicht die Formel SO_5NH_2 besitzt. In der Ruhe zerfällt die blaue Säure allmählich in H_2SO_4 und NO, welches durch Sauerstoffaufnahme in NO_2 übergeht. Daher trat auch bei dem von Berl zitierten Versuche eine Braunfärbung des Gasraumes ein, wenn das $\text{SO}_2 - \text{O}$ -Gemisch in der Ruhe auf HSNO_5 einwirken konnte. Beim Schütteln trat eine Braunfärbung des Gasraumes nicht ein, weil die durch Reduktion der HSNO_5 gebildete blaue Säure sich sofort wieder zu HSNO_5 oxydierte. In der Bleikammer liegen die Verhältnisse wesentlich anders, wie bei dem soeben zitierten Versuche von Lunge und Berl. Dort schlägt sich permanent eine ca.

⁸⁾ Diese Z. 18, 1314—1315 (1905).

⁹⁾ Diese Z. 19, 888 (1906).

⁷⁾ Diese Z. 23, 2252 (1910).

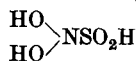
50grädige Schwefelsäure nieder, und es kann angenommen werden, daß die Säure in der Gasphase die gleiche Konzentration besitzt. Wollten Lunge und Berl ihren Versuch den Verhältnissen in der Bleikammer anpassen — in der Originalabhandlung ist darüber nichts gesagt — so mußten sie vor allem mit 50—52grädiger Nitrose arbeiten. Dann hätten sie die Bildung der blauen Säure ganz gewiß nicht beobachtet. Dazu kommt noch, daß in der Bleikammer nicht Nitrosylschwefelsäure, sondern NO_2 als Katalysator angewendet wird. Von einer Bildung der blauen Säure unter annähernden Bleikammerbedingungen kann also bei dem von Berl zitierten Versuche absolut nicht die Rede sein. Raschig und Berl sind den Beweis für die Bildung der blauen Säure in der Bleikammer oder deren Bedingungen immer noch schuldig. Der Körper ist nur unter Verhältnissen erhalten worden, wie sie beim normal verlaufenden Bleikammerprozeß nicht bestehen. Daher halte ich es für unzulässig, diesen Körper hier als Zwischenstufe anzunehmen, selbst dann, wenn seine Zusammensetzung absolut feststeht.

Raschig nimmt noch eine zweite Zwischenstufe an, die Nitrososulfosäure, die nach folgender Gleichung entstehen soll:



In meinem Vortrage habe ich die Existenz dieser rein hypothetischen Verbindung bestritten, jedoch Gründe für meine Auffassung nicht angegeben, weil es mir die Zeit nicht gestattete, darauf einzugehen. Ich hole dies hier nach, auch darum, weil Raschigs Kritik ein Eingehen darauf nötig macht. Raschig ist der Meinung, es sei ihm gelungen, die mehrfach bestrittene Existenz der freien Nitrososulfosäure, sowie ihres Natriumsalzes einwandfrei festzustellen. Ob der Nachweis im zweiten Falle erbracht ist, entzieht sich meiner Beurteilung, denn ich habe die diesbezüglichen Versuche Raschigs, da sie sehr umständlich und zeitraubend sind, nicht nachprüfen können. Auf eine Nachprüfung konnte ich verzichten, da für den Bleikammerprozeß nur die Existenz der freien Säure interessiert.

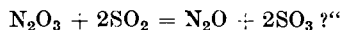
Nach Raschig¹⁰⁾ vermögen HNO_2 und SO_2 drei Kondensationsprodukte: Nitrososulfosäure, Hydroxylamindisulfosäure und Nitrilosulfosäure zu bilden: „Freie schweflige und salpetrige Säure treten so gut wie ausschließlich im Molekularverhältnis 1:1 zur Verbindung



Dihydroxylaminsulfosäure oder, was auf dasselbe herauskommt, ONSO_3H , Nitrososulfosäure zusammen. Nur sehr große Überschüsse bewirken die Entstehung der zweiten Stufe $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ oder gar der dritten Stufe $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$.“ Die Nitrososulfosäure ist das Produkt theoretischer Spekulation, jedoch glaubt Raschig, ihre Existenz durch zwei Versuche nachgewiesen zu haben. Bei dem einen Versuche mischte er 100 ccm einer $1/100$ -n. Lösung von salpetriger Säure mit 20 ccm $1/20$ -n. Schwefligsäurelösung. Raschig konstatierte dann, daß dabei salpetrige und schweflige

Säure vollständig verschwinden. „Dieser Versuch“, sagt Raschig, „zeigt uns genau das Verhältnis, in dem die beiden Körper einwirken: Ein Molekül salpetrige Säure auf ein Molekül schweflige Säure.“

Raschig legte sich nun die Frage vor: „Was ist in dieser Reaktionsflüssigkeit enthalten? Ist die Reaktion wirklich nach der Gleichung $\text{ONOH} + \text{SO}_2 = \text{ONSO}_3\text{H}$ verlaufen, haben wir hier eine Lösung von ONSO_3H , oder sollte vielleicht die salpetrige Säure nur als Oxydationsmittel gewirkt haben, etwa im Sinne der Gleichung:

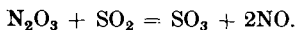


Ein Versuch Raschigs, die Frage durch acidimetrische oder gewichtsanalytische Bestimmung zu lösen, schlug fehl. Stets verhielt sich die Lösung als eine solche von Schwefelsäure. Nun wurde das aus 100 ccm Salpetrigsäurelösung und 20 ccm $1/20$ -n. Schwefligsäurelösung erhaltene Reaktionsgemisch, welches keine der beiden Komponenten mehr enthielt, nochmals mit 20 ccm Schwefligsäurelösung gemischt, in der Voraussetzung, daß, wenn Nitrososulfosäure vorhanden sei, diese sich mit dem zweiten Molekül kondensieren würde. „Aber auch davon war nichts zu bemerken, die zweiten 20 ccm schweflicher Säure wurden durch nachfolgende Jodtitration in Gestalt von 20 ccm $1/10$ -n. Jodlösung wiedergefunden. Nun wurde in der Annahme, die primär gebildete Nitrososulfosäure zerfiel dermaßen schnell, daß das zweite hinterher gegebene Molekül SO_2 schon zu spät komme, um sie wieder zu finden, 100 ccm Salpetrigsäurelösung mit 40 ccm SO_2 -Lösung gemischt. Bei der folgenden Titration mit Jod wurden diesmal nicht 20 ccm SO_2 wiedergefunden, sondern nur 15 ccm, und beim Zusatz von 100 und 400 ccm Schwefligsäurelösung nur 60 bzw. 340 ccm. Hieraus folgert Raschig, die Bildung der zweiten Stufe $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ trete schon ein, wenn HNO_2 und SO_2 im Verhältnis 1:2 zusammentreffen, ist das Verhältnis 1:5, so entsteht nur die zweite Stufe, und ist das Verhältnis 1:50, so bildet sich nur die dritte Stufe $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$. Da nach den Mitteilungen von Raschig die Bildung von $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ und $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ oder deren Spaltungsprodukte bei der Einwirkung von viel SO_2 auf HNO_2 beobachtet worden ist, so kann auch im vorliegenden Falle deren Bildung angenommen werden, um so mehr, als auch die Existenz der Salze dieser Säuren feststeht. Der Nitrososulfosäure fehlen diese Stützen, man ist hier lediglich auf Vermutungen angewiesen. Möglicherweise bildet diese Säure die erste Stufe zur $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ und $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$, wie Raschig glaubt, ebenso ist aber auch möglich, daß die beiden Körper bei der Kondensation von SO_2 und HNO_2 direkt entstehen.

Aber selbst wenn die Reaktion im Sinne Raschigs verlaufen und wirklich beim Zusammentreffen von HNO_2 mit SO_2 in wässriger Lösung Nitrososulfosäure entstehen sollte, was wäre damit für den Bleikammerprozeß bewiesen? Hier muß der Reaktionsverlauf ein ganz anderer sein, wie der nachstehend beschriebene Versuch schon beweist. In einer Stöpselflasche von 300 ccm wurden 50 ccm 25%ige Schwefelsäure, 20 ccm $1/20$ -n. Schwefligsäurelösung, sowie etwas Jodkaliumstärkelösung gemischt und dann 100 ccm $1/100$ -n. Salpetrigsäurelösung zugefügt. Nach kurzem, kräftigem Schütteln

¹⁰⁾ Diese Z. 17, 1398—1420 (1904).

färbte sich die Mischung tiefblau. Der Gasraum erschien schwach braun gefärbt und hatte also NO_2 aus dem bei der Reaktion entbundenen NO gebildet. Es muß relativ viel NO_2 vorhanden gewesen sein, denn es konnten damit noch beträchtliche Mengen SO_2 oxydiert werden. Nach meiner Ansicht erfolgt die Reaktion in diesem Falle wenigstens teilweise im Sinne der Gleichung



Raschig glaubt, auch bei Gegenwart von Schwefelsäure entstehe Nitrososulfosäure, nur zerfalle dieselbe nicht, wie in wässriger Lösung; in H_2SO_4 und N_2O , sondern sie gehe unter Aufnahme eines zweiten Moleküls HNO_2 in Nitrosisulfosäure (H_2SNO_5) über. Die Schwefelsäure soll hier konservierend wirken, d. h., die Nitrososulfosäure vor dem Zerfall schützen. Ein derartiger Reaktionsverlauf läßt sich, sofern die Existenz der Nitrososulfosäure sicher gestellt wäre, bei Überschuß von HNO_2 auf diese Weise zwanglos erklären. — Früher war Raschig auch der Meinung, die Bleikammer enthalte HNO_2 im Überschuß. — Nach seiner Ansicht tritt die Reaktion $\text{HSNO}_4 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SNO}_5 + \text{NO}$ aber auch bei Überschuß von SO_2 ein, und es wäre also bei der Reaktion zwischen SO_2 und HNO_2 folgendes recht merkwürdiges Verhalten zu konstatieren: In wässriger Lösung treten 1 Mol. SO_2 und 1 Mol. HNO_2 zu 1 Mol. HSNO_4 zusammen, die sich schnell in N_2O und H_2SO_4 spaltet, sofern nicht SO_2 im Überschuß vorhanden ist. In diesem Falle geht HSNO_4 in $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ oder $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ über. Treffen SO_2 und HNO_2 in schwefelsaurer Lösung, z. B. im Verhältnis 2 Mol. HNO_2 und 2 Mol. SO_2 zusammen, dann bildet 1 Mol. SO_2 mit 1 Mol. HNO_2 zunächst HSNO_4 , die sich mit dem zweiten Mol. HNO_2 zu Nitrosisulfosäure kondensiert. Das zweite Mol. SO_2 verhält sich zunächst gegen HNO_2 passiv, es wartet ruhig ab, bis wiederum 2 Mol. HNO_2 vorhanden sind, mit denen es dann seinerseits die Triole bilden kann. Mir erscheint ein solches Verhalten der schwefligen Säure gegenüber der salpetrigen Säure mehr wie unwahrscheinlich, und habe ich dem in meinem Vortrage auch Ausdruck gegeben, indem ich sagte, in der Kammer könne Nitrosisulfosäure dort nicht entstehen, wo SO_2 im Überschuß vorhanden sei, weil nach der Bildung von HSNO_4 kein zweites Mol. HNO_2 mehr disponibel sei. Raschig meint, dieser Einwand sei nicht ernst zu nehmen, weil ich dabei voraussetze, daß HSNO_4 weniger leicht mit HNO_2 in Reaktion trete wie SO_2 . Da ich aber nicht wisse, wie HSNO_4 sich unter Bleikammerbedingungen verhalte, so stehe gar nichts im Wege, gerade das Gegenteil anzunehmen, zumal alle Beobachtungen im Laboratorium, sowie an der Kammer damit übereinstimmen. Zunächst habe ich gar nicht vorausgesetzt, HSNO_4 reagiere weniger leicht mit HNO_2 wie SO_2 , sondern vielmehr angenommen, daß unter gleichen Bedingungen die Verwandtschaft der SO_2 -Moleküle zu der salpetrigen Säure gleich groß sei. Wie sich die Nitrososulfosäure unter Bleikammerbedingungen verhält, weiß ich aus eigener Erfahrung nicht, wie sollte ich auch das Verhalten eines Körpers kennen, dessen Existenz von mir angezweifelt wird. Ich vermag aber unter der Voraussetzung ihrer Existenz das Ver-

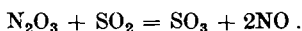
halten der Nitrososulfosäure nach dem zu beurteilen, was Raschig darüber mitgeteilt hat. Hiernach entsteht beim Zusammentreffen von HNO_2 mit überschüssigem SO_2 nicht die Nitrosisulfosäure, sondern $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ und $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ oder sollte etwa durch die konservierende Wirkung der Schwefelsäure auch die Bildung dieser beiden Stufen verhindert werden? Dann wäre noch eine weitere Eigentümlichkeit der Nitrososulfosäure zu konstatieren.

Wenn Raschig, um meinen Einwand, es könne die HSNO_4 in der Kammer bei Überschuß von SO_2 nicht entstehen, zu widerlegen, darauf hinweist, daß beim Erwärmen von viel Natriumnitrit mit ganz wenig Bisulfit schließlich nitrosulfosaures Natrium entstehe, so bin ich durch diesen Einwurf etwas überrascht, denn diese Reaktion spricht doch nur für die Richtigkeit meiner Auffassung. Wie Raschig aus dieser Reaktion folgern kann, daß umgekehrt viel Schwefeldioxyd mit wenig salpetriger Säure im Sinne seiner Bleikammertheorie reagieren müsse, dafür fehlt mir jedes Verständnis. Raschig behauptet, durch seine Versuche und Beobachtungen an der Kammer die Gültigkeit der Gleichung $\text{HSNO}_4 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SNO}_5 + \text{NO}$ bewiesen zu haben, er gibt aber gleich hinterher zu, daß sich in der Kammer die Bildung der Nitrososulfosäure nicht nachweisen läßt. Dasselbe gilt aber auch, wie schon früher ausgeführt, für die sog. Nitrosisulfosäure, soweit dieselbe als Zwischenstufe in Betracht kommt.

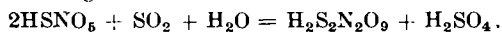
Raschig meint, ich habe seine Ausführungen über die Entstehung der Nitrosisulfosäure nicht begriffen, ich werfe die drei Bildungsweisen beständig durcheinander. Was ihn zu einer derartigen Kritik veranlaßt hat, weiß ich nicht. Jedenfalls ist sie unberechtigt, und weise ich sie als solche zurück. Die Ausführungen Raschigs über die Nitrosisulfosäure habe ich sehr gut verstanden, aber ich kann mich seinen Ansichten über die Bildungsweisen der blauen Säure nicht anschließen, weil sie in mehrfacher Beziehung falsch sind. Seine irrige Auffassung ist hauptsächlich auf drei Ursachen zurückzuführen. Erstens ist Raschigs Meinung, SO_2 sei nicht in der Lage, Nitrosylschwefelsäure zu reduzieren, ein großer Irrtum. Sein zweiter, ebenfalls prinzipieller Irrtum besteht darin, daß er die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung verkennt. Drittens nimmt er mehrfach die Bildung der blauen Säure auch dort an, wo sie gar nicht entsteht. Es rührt dies daher, weil er die Bildung der blauen Säure nicht mit den Augen, sondern mit Hilfe von Kupfersulfat feststellt. Die Anwendung von CuSO_4 als Indicator für die blaue Säure ist aber unzulässig, weil CuSO_4 kein Indicator für die blaue Säure, sondern für Stickoxyd ist. Ich halte die Bildung der blauen Säure nur dort für erwiesen, wo sie ohne Anwendung von Kupfersulfat in Erscheinung tritt. Beim Bleikammerprozeß entsteht sie lediglich aus HSNO_4 durch Reduktion mittels schwefliger Säure. Raschig will von einer solchen Reduktion nichts wissen, weil SO_2 auf HSNO_5 in konz. Schwefelsäure nicht einwirkt. Ich habe festzustellen versucht, bei welcher Schwefelsäurekonzentration die Bildung der blauen Säure noch erfolgt, und übereinstimmend mit anderen Autoren beobachtet, daß sie nicht

mehr eintritt, wenn das spez. Gew. der Nitrose über 1,8 liegt.

Aus dem Versagen des SO_2 gegenüber einer Nitrose mit sehr hoher H_2SO_4 -Konzentration läßt sich aber nicht folgern, daß SO_2 überhaupt nicht auf HSNO_5 einwirke. Mit gleichem Rechte könnte man auch behaupten, Salpetersäure werde durch Alkohol nicht reduziert, denn in konz. Schwefelsäure wirkt Alkohol auf HNO_3 nicht ein. Das passive Verhalten der schwefligen Säure erklärt sich in obigem Falle einfach durch das ganze übrige Verhalten der schwefligen Säure gegenüber den Stickstoffoxyden. SO_2 reduziert HNO_2 am besten in wässriger Lösung; bei Überschuß von SO_2 kann HNO_2 hier bis zum Stickstoffoxydul, vielleicht sogar bis zum Ammoniak reduziert werden. Enthält die Salpetrigsäurelösung nur 5% Schwefelsäure, so ist die reduzierende Wirkung des Schwefeldioxyds schon beträchtlich geringer; die Reaktion verläuft dann teilweise nach dem Schema



Je mehr die H_2SO_4 -Konzentration gesteigert wird, desto mehr NO entsteht, und schließlich verläuft die Reaktion vollständig im Sinne vorstehender Gleichung, d. h., solange noch freie salpetrige Säure in der Nitrose enthalten ist. Eine nitrose Säure von 50°Bé. ist noch als eine Lösung von HNO_2 aufzufassen, denn aus einer solchen Säure läßt sich durch den Luftstrom die salpetrige Säure so gut wie vollständig bei normaler Temperatur verjagen. Nitrose von 53° enthält bereits Nitrosylschwefelsäure, ihre vollständige Denitrierung durch den Luftstrom gelingt nicht. Behandelt man schwach nitrose 53grädige Schwefelsäure in meinem Schwefelsäureapparat in früher beschriebener Weise mit SO_2 , so kann man gegen das Ende der Denitrierung eine Blaufärbung und Entwicklung von Stickstoffoxyd in der Säure beobachten. Tritt beides ein, so ist in der Nitrose nur noch HSNO_5 enthalten, auf welche das SO_2 jetzt einwirkt im Sinne der Gleichung



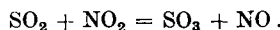
Eine Nitrose von 60°Bé. enthält nur wenig freie salpetrige Säure, daher erfolgt die Bildung der blauen Säure fast momentan, wenn man SO_2 in meinem Apparate auf eine Nitrose von 60°Bé. einwirken läßt. Leitet man die schweflige Säure direkt in 60grädige nitrose Säure ein, so tritt jedoch keine Blaufärbung ein, es entsteht hier die blaue Säure somit nicht. Entweder weil die Nitrosylschwefelsäure in diesem Falle direkt zu H_2SO_4 und Stickstoffoxyd reduziert wird, oder weil infolge mechanischer Wirkung des Gasstromes die primär gebildete blaue Säure sofort zerfällt, was ja auf dasselbe herauskommt. Mit steigender H_2SO_4 -Konzentration wird die Nitrosylschwefelsäure gegen SO_2 immer beständiger, und bei einer H_2SO_4 -Konzentration von 88% vermag SO_2 die Nitrosylschwefelsäure überhaupt nicht mehr zu reduzieren.

Eine Bildung der blauen Säure durch Reduktion von HSNO_5 mittels SO_2 läßt sich mit der Theorie Raschigs nicht in Einklang bringen, daher nimmt dieser an, daß eine Nitrose, die mit SO_2 reagiert, freie salpetrige Säure enthalte. In 75%iger Schwefelsäure soll HSNO_5 schon vollständig in salpetrige Säure zerfallen; er schließt

dies daraus, weil eine solche Lösung, mit Hg geschüttelt, sich nicht mehr blau färbt. Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Wirkung des Quecksilbers und der schwefligen Säure gegenüber der HSNO_5 besteht aber nicht, wie Raschig glaubt, es ist nur insofern ein Unterschied vorhanden, als Hg auch in konz. Schwefelsäure die Nitrosylschwefelsäure reduziert, SO_2 aber nur bei einer Schwefelsäurekonzentration von 88% abwärts.

Wird Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure, z. B. bei Nitrometerbestimmungen durch Hg reduziert, so entsteht zwar die blaue Säure, aber sie spaltet sich beim Schütteln rasch in H_2SO_4 und NO . Verdünnt man die Nitrose mit Wasser, so wie dies Raschig bei seinen Versuchen getan hat, so muß der Verdünnung entsprechend der Zerfall der blauen Säure beim Schütteln mit Hg immer schneller erfolgen. Bei einer Schwefelsäurekonzentration von 75% zerfällt sie ebenso wie beim Einleiten von SO_2 momentan, es ist darum eine Blaufärbung hier nicht mehr zu beobachten. Die Auffassung Raschigs über den Zerfall der Nitrosylschwefelsäure ist ebensowenig haltbar, wie seine Ansicht über die Reduktionswirkung der schwefligen Säure.

In meinem Vortrage habe ich einige von mir ausgeführte Versuche im Sinne der Theorie von Berzelius gedeutet und gesagt, die Oxydation des Schwefeldioxyds sei in meinem Apparate erfolgt nach der Gleichung

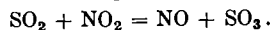


Gegen die Richtigkeit der Berzelius'schen Theorie führt Raschig zunächst die gegenteiligen Ansichten von Davy, R. Weber, C. Winkler und Lunge ins Treffen. Dieser Einwand erledigt sich durch den Hinweis darauf, daß trotz der Arbeiten der genannten Autoren der Bleikammerprozeß in den chemischen Lehrbüchern in erster Linie nach der Theorie von Berzelius erklärt wird. Davy, R. Weber usw. haben Raschig selbst auch nicht überzeugen können, denn er verwirft ja deren Theorie und ersetzt den von jenen angenommenen Zwischenkörper durch zwei andere.

Gegen die Gültigkeit obiger Reaktionsgleichung zitiert Raschig dann den bekannten Versuch Davys, demzufolge NO_2 und SO_2 nur bei Gegenwart von Wasser reagieren, und er führt, um die Richtigkeit der Davy'schen Auffassung zu bekräftigen, eigene Versuche an. Zweifellos ist die Durchführung obiger Reaktion nur bei Gegenwart von Wasser möglich, und ich habe keineswegs, wie Raschig es hinstellt, behauptet oder behaupten wollen, die Oxydation der schwefligen Säure durch NO_2 lasse sich ohne die Anwesenheit von Wasser durchführen. Für eine derartige Annahme lag um so weniger Veranlassung vor, als ich in meinem Vortrage den Versuch Davys erwähnt hatte. Zur Durchführung der Reaktion $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$ ist selbstredend Wasser erforderlich, nur dient das Wasser nicht, wie Raschig annimmt, zur Bildung von Zwischenstufen, sondern um das in der ersten Phase entstehende SO_3 zu binden. Ich habe absichtlich in der Reaktionsgleichung H_2O fortgelassen, um meine Ansicht

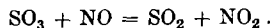
über den Verlauf des Prozesses besser zum Ausdruck zu bringen. Ich halte den durch die Gleichung ausgedrückten Vorgang für einen umkehrbaren Prozeß. Die Oxydation des Schwefeldioxyds erfolgt viel langsamer wie die Reduktion des Schwefeltrioxyds, und es tritt daher keine Reaktion in Erscheinung, wenn SO_2 und NO_2 trocken zusammengebracht werden. Bringt man aber das Gasgemisch in Berührung mit Wasser, so wird das in geringer Menge gebildete Schwefeltrioxyd sofort von dem Wasser absorbiert, und die Reaktion verläuft dann sehr rasch im Sinne jener Gleichung. Ist die Menge des Wassers ungenügend, so bleibt der Prozeß nach Verbrauch des Wassers stehen, und es bildet sich durch Auflösen von $\text{NO}_2 + \text{NO}$ in der gebildeten Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure. Früher hielt ich letztere ebenfalls für eine Zwischenstufe, nachdem ich aber die Schwefelsäurebildung in meinem Apparate dutzendmale beobachten konnte, bin ich zu meiner jetzigen Auffassung gelangt. Raschig sagt: „Es ist schade, daß Wentzki nicht noch einen kleinen Schritt weiter gegangen ist und versucht hat, seine Auffassung dadurch zu bestätigen, daß er in seinen Apparat eine nitrose Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,82 also eine konz. Schwefelsäure füllte. Er würde dann gesehen haben, daß keine Reaktion eintritt, und seine Abhandlung wäre wahrscheinlich ungeschrieben geblieben.“ Das ist eine ganz schiefe Ansicht. Um zu wissen, wie sich eine Nitrose vom spez. Gew. 1,82 bei der Denitrierung in meinem Apparate verhält, brauche ich den von Raschig vorgeschlagenen Versuch nicht erst anzustellen. Schon eine Säure vom spez. Gew. 1,7 läßt sich sehr schlecht denitrieren, und sie eignet sich zur Schwefelsäurebildung nicht, weil sie fast gar keine freie salpetrige Säure enthält, sondern fast nur Nitrosylschwefelsäure. Darum tritt, wie ich früher gezeigt habe, beim Überleiten von SO_2 über Nitrose vom spez. Gew. 1,7 sofort die Bildung der blauen Säure ein. Daß sich mit Nitrosen von hoher Schwefelsäurekonzentration keine Schwefelsäure darstellen läßt, ist doch eine altbekannte Sache, und ich verstehe absolut nicht, warum ich mit Rücksicht darauf meine Ansichten über die Bildung der Schwefelsäure ändern mußte. Raschig meint, die Bildung von Schwefelsäure in meinem Apparate sei darauf zurückzuführen, daß die von mir benutzte Nitrose beim Schütteln des Apparates Wasserdampf abgegeben habe. Das ist bis zu einem gewissen Grade richtig. Schon in meinem Vortrage hatte ich aber darauf hingewiesen, daß die Menge des verdampfenden Wassers dort nicht erheblich sein kann. Ein blinder Versuch hat meine Ansicht bestätigt. Dabei wurden an den mit 800 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 gefüllten Denitrierzylinder zwei Chlorcalciumröhren angeschlossen, und dann trockene Luft eine Stunde lang unter Schütteln des Apparates durch den Zylinder geleitet, und zwar in demselben Tempo wie bei der Denitrierung von Nitrose. Die Menge des in den Chlorcalciumröhren absorbierten Wassers betrug 0,3764 bzw. 0,018 g. Bei der Denitrierung einer Nitrose von 50° Bé. durch ein SO_2 -Luftgemisch wurden in der gleichen Zeit in dem Apparate 120 g Schwefelsäure (Monohydrat) erzeugt. Diese beanspruchen zur Bildung 22 g Wasser. Wie der blinde Versuch beweist, kann diese Wassermenge jedoch

unmöglich von der Nitrose durch Verdampfung abgegeben worden sein. Die Oxydation der schwefligen Säure erfolgt in beschränktem Maße durch die nitrose Säure unmittelbar, in der Hauptsache aber durch die nitrosen Gase im Gasraume des Apparates. Da hier nachgewiesenermaßen ganz wenig Wasser vorhanden ist, so kann die Oxydation der schwefligen Säure nicht auf Zwischenstufen, deren Bildung die Anwesenheit von Wasser bedingt, zurückgeführt werden. Es bleibt nichts übrig, als eine direkte Oxydation der schwefligen Säure anzunehmen. Beim Bleikammerprozeß sind die Verhältnisse insofern andere wie in meinem Apparate, als das zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wasser in der Kammer in Dampfform vorhanden ist. Aber auch hier verläuft der Prozeß nach meiner Ansicht zunächst entsprechend der Gleichung



Ein Unterschied besteht hier gegenüber der H_2SO_4 -Bildung in meinem Apparate insofern, als in letzterem SO_2 von der Bodensäure absorbiert wird, während sich in der Kammer die SO_3 - und H_2O -Moleküle gegenseitig anziehen.

Ebenso wie Raschig verwirft auch Berl die von mir angenommene direkte Oxydation der schwefligen Säure; er kritisiert, zum Teil mit denselben Gründen, die Reaktionsgleichung $\text{SO}_2 + \text{NO} = \text{SO}_3 + \text{NO}$. Um die Ungültigkeit der rechten Seite der Gleichung zu beweisen, zitiert er die Arbeiten von Rose und Brüning, sowie eigene mit Jurissen ausgeführte Versuche, wonach SO_3 und NO unter Bildung von Dinitrosylpyroschwefelsäure ($2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$) resp. Dinitrosylschwefelsäureanhydrid ($4\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$) miteinander reagieren. Berl übersieht aber ebenfalls, daß ich einen Reaktionsverlauf entsprechend jener Gleichung nur für den Fall behaupte, daß das System in Berührung mit Wasser oder verd. Schwefelsäure ist. Berl will also etwas beweisen, was gar nicht zur Diskussion steht. Im übrigen hat er aber in seinen Ausführungen die Gültigkeit der rechten Seite der Reaktionsgleichung bewiesen. Berl und Jurissen haben durch Versuche festgestellt, daß bei der Einwirkung von NO auf SO_3 sich SO_3 bildet. Die Reaktion erfolgt also im Sinne meiner Reaktionsgleichung von rechts nach links. Ebenso beweist die gleichzeitige Bildung der $4\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ die Richtigkeit meiner Auffassung. Offenbar vollzieht sich die Bildung der Säure in zwei Phasen. In der ersten Phase entsteht SO_2 und NO_2 nach der Gleichung



Dann reagieren NO_2 , NO und SO_3 zusammen nach dem Schema



Auch die von Berl angeführten Nitrometerversuche bestätigen die Richtigkeit meiner Auffassung.

Gegen die direkte Oxydation der schwefligen Säure durch die höheren Oxyde des Stickstoffs bzw. als Beweis für die Richtigkeit seiner Zwischenkörpertheorie führt Raschig gewisse Beobachtungen an, die von Sauerschnig an einem Kammersystem gemacht worden sind. Hiernach soll ein anormaler Sauerstoffüberschuß eine Verlangsamung des Prozesses dadurch herbeiführen, daß durch den Sauerstoffüberschuß sich N_2O_4 bildet,

„das dann zur Hälfte als N_2O_3 wieder an dem Prozesse teilnimmt und zur anderen Hälfte sich in HNO_3 verwandelt, die von der Bodensäure aufgelöst wird und so aus dem Prozesse austritt.“ Sauer schnig schließt dies daraus, weil die Kammersäure HNO_3 enthielt; wieviel HNO_3 vorhanden war, sagt er nicht. Es ist mir absolut unverständlich, wie Raschig diese Beobachtung Sauer schnigs zugunsten seiner Theorie verwerten konnte. Angenommen, die Bildung von Salpetersäure wäre wirklich die Ursache der schlechten Funktion der Kammer gewesen, so spricht dies weder gegen die direkte Oxydation der schwefligen Säure, noch für die Bildung von Zwischenstufen. Es wäre dadurch lediglich bewiesen, daß die Oxydation des Stickstoffoxyds zu Stickstoffdioxid in der Kammer infolge des Sauerstoffüberschusses schneller verläuft, wie die Reduktion des NO_2 durch SO_2 . Raschig kann sich noch immer nicht mit der Tatsache abfinden, daß in der Bleikammer nicht N_2O_3 , sondern NO_2 vorhanden ist. Hieraus, sowie aus seiner Annahme, die Salpetersäure sei für den Bleikammerprozeß ziemlich wertlos, resultiert seine ganze falsche Auffassung des Verlaufs des Bleikammerprozesses. Die Salpetersäure ist ein vorzügliches Oxydationsmittel für SO_2 , und ihre Bedeutung als solches für den Bleikammerprozeß unbestreitbar. Allerdings paßt sie in die Theorie Raschigs nicht hinein. Dieser ist der Meinung, N_2O_3 und N_2O_4 lösten in sich in der Kammer im Schwefelsäurenebel zu salpetriger Säure und Salpetersäure auf. Wäre das im vollen Umfange richtig, dann müßte sich mindestens nach der Oxydation der schwefligen Säure in der Kammer eine stark nitrose Säure niederschlagen, im Gay-Lussac aber würde nur eine schwache Nitroso entstehen. Das entspricht den Tatsachen nicht. Daraus ergibt sich schon klar, daß eine Theorie der Zwischenstufen, mag sie Nitrosisulfosäure oder Nitrosylschwefelsäure als Zwischenkörper annehmen, unhaltbar ist.

Ich halte es für ein unfruchtbares Unternehmen, nach einer Erklärung für die Beobachtungen Sauer schnigs zu suchen, solange die örtlichen Verhältnisse des betreffenden Systems nicht genau bekannt sind. Nur ein Studium an Ort und Stelle kann hier Aufklärung schaffen. Durch vorstehendes glaube ich, die von Raschig und Berlegen meine ersten Ausführungen zur Theorie des Bleikammerprozesses erhobenen Einwendungen widerlegt zu haben. Ihre Kritik kann ich nur in einem einzigen Falle als berechtigt anerkennen, insoweit, als die von mir behauptete Reduktion der blauen Säure durch SO_2 in Betracht kommt. Im übrigen halte ich meine früheren Ausführungen in allen Teilen aufrecht. [A. 16.]

Zur Darstellung von Bleiweiß nach dem „Wulzesehen“ Verfahren.

Von Dr. KALKOW.

(Eingeg. 11./2. 1911.)

Das deutsche Bleiweißkartell greift in Heft 5 dieser Zeitschrift den Artikel von O. Wentzki (d. Z. 23, 2253 [1910]) über Wulzesehenes Blei-

weiß an. Da W. seinen Bericht als Referent, s. Heft 45 u. 51, über den Besuch des Frankfurter Bezirksvereins bei dem Westdeutschen Bleifarbenwerke, Dr. Kalkow, G. m. b. H., Offenbach a. M., geschrieben hat, und der Angriff mehr uns als Vertreter des Wulzesehen Verfahrens als der Person des Herrn W. gilt, so haben wir die Erlaubnis von ihm erbeten und erhalten, die Abwehr zu übernehmen. —

Das Kartell greift in der Form der sachlichen Berichtigung das Produkt eines unbequemen Outsiders an und versucht, durch Anführung angeblich maßgebender Versuche das vorhandene Interesse weiterer Kreise von dem Wulzesehen Verfahren abzulenken.

Das Kammerv Verfahren wird in Deutschland in einigen 30 Fabriken ausgeübt, die auf ein recht verschiedenes Alter und somit auf recht verschiedene Erfahrungen zurückblicken, und es wird keineswegs in Schlesien oder Thüringen oder Harz oder Rheinland unter genau denselben Bedingungen gearbeitet, ebensowenig wie an allen Orten ein gleiches Resultat an Qualität und Quantität erzielt wird. Es ist dies ausdrücklich hier festzustellen, denn die Berichtigungen sind derart pointiert, als ob es sich bei der Bleiweißfabrikation um exakt uniforme Verhältnisse handle, wie etwa bei Azofarbstoffen oder anderen Fabrikaten präziser Art. Wentzki hat sich in seinen Angaben durchaus an die neueste Fachliteratur und an Aussagen von erfahrenen Bleiweißfachleuten gehalten, die jahrelang im Kammerbetrieb gearbeitet haben. — Bevor wir zu der Verteidigung des Wulzesehen Verfahrens übergehen, müssen wir den Beweis für die Richtigkeit und Genauigkeit der geschichtlichen Darstellungen und des von W. geschilderten Kammerv Verfahrens antreten, denen vorgeworfen ist, daß sie fast in keinem einzigen Punkte richtig seien.

1. Die Behauptung, daß das alte holländische Verfahren noch in einigen Fabriken bei Rotterdam ausgeführt werde, sei unrichtig. Die holländischen Fabriken seien sämtlich bis auf ein ganz unbedeutendes Werk längst zu dem deutschen Kammerverfahren übergegangen, weil sie die großen Vorzüge desselben erkannten. Dem gegenüber wurde uns am 7./2. a. c. auf direkte Anfrage von einer der größten holländischen Fabriken geschrieben, daß noch zwei (d. s. einige) Fabriken nach dem holländischen Mistbeetverfahren in Holland arbeiten. W. stützte sich übrigens auf eine diesbezügliche Notiz „die Welt der Technik“ 1907, S. 252, Dr. Caro. —

2. Es wird behauptet, daß W. die in England vorhandene Fabrikation nach dem holländischen und Kammerv Verfahren totgeschwiegen habe. Dem gegenüber hat W. überhaupt nicht von der allgemeinen Bleiweißproduktion in England gesprochen, sondern nur in Ergänzung der vorher geschilderten holländischen und Kammerfabrikation auch noch zwei andere Verfahren erwähnt, von denen das eine wie in jedem Lehrbuch zu lesen ist, das sogenannte „Englische“ genannt wird, das andere in England erfunden und nur dort ausgeübt wird.

3. Das Kartell behauptet, W. habe gesagt, das Niederschlagsverfahren hänge so unlösbar mit der Darstellung von Nitrit zusammen, daß eine rhei-