

der Cyklohexylhalogenide mit Cyanessigester und mit Malonester; Brunel⁵⁵⁾, Cyklohexanol- und -hexandiolderivate aus Cyklohexen; Haller und March⁵⁶⁾, Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Hexanolnatriumverbindungen und von Alkoholaten auf Hexanone.

Die zu diesen zahlreichen Synthesen verwendeten cyklischen Alkohole und Ketone bzw. deren Homologe, von denen nur 1,3-Methylcyklohexanon vor Jahren von Wallach durch Spaltung des Pulegons dargestellt war, sind erst in den letzten Jahren durch die von Sabatier und seinen Mitarbeitern angegebene Reduktionsmethode zugänglich geworden. Ihr Verfahren besteht bekanntlich darin, daß Dämpfe von Phenolen, wie Phenol selbst, den Kresolen usw., mit H-Gas gemischt über auf 160—220° erhitztes Nickelpulver geleitet werden, je nach der Reaktionsfähigkeit des betreffenden Phenols. Außer den Hexahydrophenolen (Cyklohexanolen) entstehen in geringer Menge auch die zugehörigen Ketone. Hollemann, van der Laan und Slijpe⁵⁷⁾ untersuchten die Hydrierungsbedingungen des Phenols näher und erhielten bei 140—150° ein Gemenge von Alkohol und Keton, aus dem sie letzteres durch Kondensation mit Benzaldehyd entfernten; bei dreimaligem Überleiten über Cu mit Luft bei 300° erhielten sie Cyklohexanon, bei 330° entstand viel Cyklohexan. Neuerdings ist diese Reaktion auf einige höhere Phenole ausgedehnt worden; die dabei erhaltenen Resultate sind insofern von Interesse, als manche der dargestellten cyklischen Alkohole in Beziehungen zu gewissen Terpenalkoholen zu stehen scheinen. So erhielt Brunel⁵⁸⁾ aus Thymol einen mit Menthol stellungsisomeren Alkohol Thymomenthol, der sich durch das Succinat oder Phthalat hindurch in ein isomeres β -Thymomenthol überführen ließ. Beide Isomeren lieferten bei der mit Chromsäure vorgenommenen Oxydation dasselbe Keton, Thymomenthon, das jedoch reduziert nur β -Thymomenthol zurückgab.

Aus Carvacrol entstanden nach derselben Methode ebenfalls zwei isomere Carvacromenthole Haller⁵⁹⁾ und Martine⁶⁰⁾ erhielten aus dem in der Seitenkette ungesättigten Pulegon durch schrittweise Reduktion erst das gesättigte Keton Pulegomenthon, weiter den Alkohol Pulegomenthol; dieser erwies sich als ein Gemenge von gewöhnlichem α -Menthol mit festem α - und flüssigem β -Pulegomenthol. Die Autoren geben genau die Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Dauer der Reaktion, Schnelligkeit des zufließenden Pulegons usw. an. Nach Mailhe⁶¹⁾ lassen sich nach diesem Verfahren auch Oxime zu Aminen reduzieren.

Zusammenfassend behandelten die Entdecker

Sabatier und Senderens⁶²⁾ ihre Methode in einem vor der Pariser Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage.

(Schluß folgt.)

Über die Vorgänge im Gloverturm und in den Bleikammern.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 18.10. 1906.)

Es ist gewiß zu begrüßen, wenn an der in den letzten Jahren geführten Erörterung über den Bleikammerprozeß sich verschiedene Stimmen beteiligen, sofern diese in einer oder der anderen Richtung auf Sachkenntnis Anspruch erheben können. Man muß aber dann in erster Linie verlangen, daß die Teilnehmer an der öffentlichen Diskussion die Arbeiten der anderen Teilnehmer gründlich studieren und wirklich zu verstehen suchen. Wenn sie dieser Forderung nicht entsprechen und vielmehr die Ansichten derer, die sie bekämpfen wollen, mißverstehen und entstellen, so verursachen sie nicht nur ihren Gegnern durch die Notwendigkeit einer Berichtigung eine unnötige Belästigung, sondern auch dem gesamten Lesepublikum einen Verlust an Zeit und nehmen in den Zeitschriften den immer knapper werdenden Raum zu Unrecht in Anspruch.

Diesen Vorwurf wird man dem Vortrage nicht ersparen können, den Herr Dr. M. Neumann zu Cronberg i. T. bei der letzten Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehalten hat und der in dieser Z. 19, 1702 ff (1906) abgedruckt ist. Ich will mich nicht darauf einlassen, die Verbesserungsvorschläge dieses Herrn für den Gloverturm zu kritisieren, von denen er selbst zugibt, daß sie den meisten Fachgenossen paradox erscheinen werden. Die in meinen Jahren noch verfügbare Arbeitskraft muß ich für andere Aufgaben reservieren, die ich für dankbarer halte. Aber leider zwingt mich der Grundsatz: qui tacet, consentire videtur, zur Abwehr der zahlreichen, natürlich unbeabsichtigten, aber nach meiner Ansicht durchaus nicht entschuldbaren Entstellungen meiner Ansichten, die sich in M. Neumanns Aufsatz vorfinden.

Gleich auf der ersten Seite (S. 1702) findet sich eine ganze Anzahl solcher Entstellungen. Es ist schon auffallend, daß Neumann bei der Erwähnung der bei Kammertemperaturen vollständigen Dissoziation des N_2O_3 nur von „Ramsay und anderen spricht“, welche diese aufgefunden und mich zur Änderung meiner früheren Kammertheorie verlaßt haben sollen, wobei es also nicht heraußspringt, daß jene Dissoziation erst durch die von mir mit Porc'hew angestellten exakten Arbeiten endgültig nachgewiesen worden und erst infolge dieser Arbeiten bis auf die neueste Zeit (Rasching) ohne Widerspruch angenommen worden ist. Aber geradezu falsch ist es, wenn es unmittelbar darauf heißt, ich habe durch eine „fast ganz neue, mit Bérl aufgestellte Theorie (diese

⁵⁵⁾ Ann. Chim. 6, 200, 288 (1905).

⁵⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 127, 130, 474 (1905).

⁵⁷⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas 24, 19 (1905).

⁵⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 252, 792 (1905).

⁵⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 141, 1245 (1905).

⁶⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1298 (1905).

⁶¹⁾ Bll. Soc. chim. Paris (3) 33, 962 (1905).

⁶²⁾ Bll. Soc. chim. Paris (3) 33, Beiheft I (1905).

Z. 19, 883 [1906]) überrascht, die auf der alleinigen Wirksamkeit des bisher mit aller Macht verfehlten Peroxydes begründet ist". Das ist nicht nur falsch, sondern einfach widersinnig, denn das angeblich bis dahin von mir verfehlte Peroxyd kommt in der von mir seit 1894 und in meinem „Handbuche“ von 1903 durchgeführten Theorie überall als absolut notwendig neben NO vor und ebenso kommt es auch in meinen jetzigen Anschauungen zur vollen Geltung.

Nur so viel ist richtig, daß ich an einigen Stellen des Handbuches, wo von Stickstoffperoxyd die Rede ist, nur dasjenige meine, welches über das Verhältnis $\text{NO}_2 + \text{NO}$ hinausgeht und welches ich z. B. auf S. 672 des „Handbuches“ als „freies“ Peroxyd bezeichne. Der denkende Leser wird diese Einschränkung auch da, wo sie nicht ausdrücklich gemacht ist, selbst machen.

Der von Neumann aus dem Zusammenhange gerissene Satz auf S. 670 meines „Handbuches“ bezieht sich auf ältere Anschauungen, was doch wahrlich deutlich genug daraus erhellt, daß das NO an einer Menge von Stellen meines Handbuches als wesentlich eingeführt wird, wovon ich nur S. 672, 673, 674, 675 anführen will. Wie kann M. Neumann weiterhin auf S. 1702 von einer „fast radikalen Meinungsänderung Lungen“ reden und es als seinen Befund herstellen, daß „es möglich sein sollte, die Zwischenstufe der Sulfonitronsäure in die alte Theorie einzureihen“, nachdem ich mit Berlin Nr. 15 der Zusammenfassung unserer Ergebnisse (S. 894) es mit dürren Worten ausgesprochen hatte, daß die Einschiebung dieser von uns als solche nachgewiesen Zwischenstufe die alleinige wesentliche Änderung in meiner alten Theorie bedeute! Hier liegt denn doch, ich will nicht sagen eine absichtliche Entstellung, aber ein wirklich unverzeihliches Mißverständnis von seiten M. Neumanns vor.

Wenn also Neumann, immer noch auf S. 1702, meint, er wolle mir treuer bleiben als ich selbst, weil meine alte Theorie allen Anforderungen gerecht werde, so ist er päpstlicher als der Papst, womit ich natürlich nicht gesagt haben will, daß ich für meine Theorien den Anspruch der Unfehlbarkeit erhebe. Wie wenig ich mich vielmehr davor scheue, frühere Irrtümer ganz offen einzugesten, habe ich in dieser Z. 18, 62 (1905) gezeigt, auf die Gefahr hin, daß mir spätere Gegner, die wohl ebenso wenig unfehlbar sind als ich, daraus einen Strick drehen möchten.

Noch eine weitere auf S. 1702 zu findende Darstellung Neumanns ist ganz unrichtig, als ob nämlich Le Blanc durch seine Mitteilungen über das Verhalten des N_2O_3 gegen Alkalien einem meiner die (angeblich) neue Theorie begründenden „Axiome“ den Boden entzogen habe. Abgesehen davon, daß Berlin und ich nicht den sonderbaren Lapsus begangen haben, eine tatsächliche Beobachtung (diese Z. 18, 858 [1905]) als „Axiom“ zu bezeichnen und abgesehen davon, daß gerade in diesem Falle unsere Beobachtungen mit denen von Raschig in dieser Z. 18, 1291 (1905) übereinstimmen (wir fanden beide, daß das Gemenge von $\text{NO} + \text{NO}_2$, welches Raschig für N_2O_3 hält, von Natronlauge nicht unverändert aufgenommen werde, daß vielmehr ein Teil des NO nicht zur Ab-

sorption kommt und daher in der Natronlauge NO_2 als im Überschuß aufgenommen erscheint), können die Beobachtungen Le Blancks durchaus nicht als im Widerspruch mit Lunge und Berlin und mit Raschig stehend hingestellt werden. Hier hat sich M. Neumann vielleicht durch kurze und ungenaue Auszüge aus Le Blancks Vortrag vor der Bunsengesellschaft täuschen lassen. Aus der ausführlichen Wiedergabe desselben in der Z. f. Elektrochem. 12, 541 ff. (1906) kann man entnehmen, daß Le Blanck nicht nur in keinem Punkte den Ergebnissen von Berlin und mir widerspricht, sondern diesen ausdrücklich zustimmt. Es heißt auch bei ihm S. 543, daß man bei Verwendung von Lauge als Absorptionsmittel für NO-haltige Gase leicht einen Überschuß von Nitrat gegenüber dem Nitrit erhält. Darüber, daß N_2O_3 nur „in kleinen Mengen eine intermediäre Existenz führt“, war bei der Diskussion über jenen Vortrag alles einig, und das ist ja 1894 von mir und Porsche, sowie neuerdings von Dixon und Peterkin, quantitativ verfolgt worden. Diese Mengen sind bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering, und über 50°, also bei Bleikammertemperaturen, unmerklich klein. Ganz selbstverständlich schließt das nicht aus, daß bei dem Freiwerden von N_2O_3 , z. B. aus Nitrosylschwefelsäure, dasselbe einen Augenblick existiert, und daß gerade diese minimale, vorübergehende Bildung von N_2O_3 die Reaktionen des stöchiometrischen Gemenges $\text{NO} + \text{NO}_2$ am besten erklärt; das steht genau mit diesen Worten gerade in meiner früheren Abhandlung, diese Z. 18, 68 (1905). Dort wird aber eben auf den fundamentalen Unterschied dieser Anschauung von der von Raschig hingewiesen, der sich nicht mit solchen minimalen, gar nicht direkt nachweisbaren Mengen von N_2O_3 begnügt, sondern geradezu behauptet, daß in der Bleikammer die Gleichung: $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_3$ die einzige richtige und jede andere falsch sei, was ihn dann sogar zur Leugnung des Gesetzes von Avogadro führte.

Wir kommen nun zum Gloverturm. Da soll ich nach M. Neumann (S. 1703) Herrn Raschig unrecht getan haben, indem ich dessen (in dieser Z. 18, 1315 [1905]) sehr emphatisch ausgesprochene und offensichtlich von ihm (und ausgesprochenen von Neumann) als ganz neu angesehene Anschauung, wonach der Gloverprozeß „genau derselbe wie der Bleikammerprozeß“ sei, als etwas Selbstverständliches und als Gemeingut der Fachwelt bezeichne. Zwar muß Neumann selbst zugeben, daß diese Anschauung schon in meinem Handbuche ausgesprochen sei, aber die seines Wissens „einzigsten“ (dieser schöne Superlativ röhrt nicht von mir her) Stellen bezügen sich „zweifelsohne“ nur auf die Vergleichung IIb. Das ist von vornherein eine ganz willkürliche Annahme; aber man braucht in meinem Buche gar nicht weit zu suchen, um noch andere Belegstellen dafür zu finden, daß Raschigs Anschauung nicht neu war. S. 674 heißt es: „In der Tat sind in diesem Teile der Kammer die Bedingungen noch ganz analog den in dem unmittelbar vorhergehenden Gloverturme herrschenden“, und S. 675: „Dies ist natürlich genau dieselbe Reaktion, wie sie in dem unmittelbar vorhergehendem Raume, d. h. im Gloverturme, vor sich geht. Die Bedingungen sind in beiden Fällen auch

vollkommen dieselben usw.“ Wenn ich an der ersten angeführten Stelle hinzufüge, daß im hinteren Teile des Kammersystems, wo die Temperatur niedriger und viel weniger SO₂ vorhanden ist, die Bedingungen andere sind, so wird das doch niemand bestreiten können, der eine Ahnung von den Verhältnissen hat, und auch Neumann tut das nicht (s. unten). Zu überschauen ist doch auch nicht, daß ich auf S. 594 die Folgerung besonders ablehnen zu müssen glaube, daß man auf Grund der an jener Stelle von mir entwickelten Anschauungen statt der Kammer nur einen hinreichend großen Gloserturm anzuwenden brauche und dafür meine Gründe anfühere. Darin liegt es doch gewiß mit aller Deutlichkeit, daß die Vorgänge im Glover und in der Kammer von gleicher Art seien und keinerlei sprungweise Änderung beim Übergange aus dem Glover in die Kammer stattfindet. Ich habe mir nicht die, gewiß unnötige, Mühe genommen, noch weitere Belege dafür in meinem dicken Buche aufzusuchen; das Gesagte ist wahrlich genügend.

Von dem vielen Unbegreiflichen, das in Neumanns Vortrag steht, ist es vielleicht das Unbegreiflichste, daß er, der auf S. 1703 als „einzigste“ solcher Belege die Stellen S. 197 und 594 des „Handbuches“ angeführt hat, auf S. 1704 ebenfalls S. 675 dieses Buches zitiert und dazu folgende Bemerkung macht: „Er (d. h. Lunge) würde sonst nicht behaupten können, die Bedingungen im ersten Teile des Kammersystems und im Gloserturm seien nicht nur vollkommen dieselben“ usw. Es ist wirklich nicht leicht, sich stärker ins Gesicht zu schlagen, was die angebliche Ungerechtigkeit meiner Reklamation gegenüber Raschig betrifft.

An allen diesen Stellen meines Buches ist also ausdrücklich die Identität der Bedingungen und mithin auch der Vorgänge mit denen des Gloserturmes nur für den vorderen Teil des Kammersystems ausgesprochen, in dem ja allerdings die

meiste Säure erzeugt wird. Daß diese Identität für die hinteren Kammer ebenfalls bestehe, sagt Raschig nicht, aber auch nicht das Gegenteil, und man könnte vielleicht die Annahme einer Identität zwischen den Vorgängen im Glover und denen in allen Teilen des Kammersystems aus seinem Aufsatze in dieser Z. 18, 1316, erste Spalte oben (1905) folgern. Nach meinem Gefühl meint aber auch Raschig nicht, daß die Vorgänge bei den doch sicher in bezug auf Temperatur und auf Zusammensetzung der Gase durchaus abweichenden Verhältnissen in der ersten und der letzten Kammer identische seien.

M. Neumann widerspricht direkt der Annahme einer solchen Identität für das ganze System (Seite 1706, zweite Spalte oben), und hierin stimmen wir nun ganz überein, wie die soeben von mir aus meinem Buche von 1903 gegebenen Zitate erweisen, auf die ich mich auch in meinen seitherigen Veröffentlichungen durchaus gestützt habe. Um so weniger Berechtigung hat Neumann, mir zu insinuieren, daß ich der Anschauung einer Identität der Vorgänge im ganzen System (wenn sie wirklich die von Raschig ist), „neuerdings beigetreten“ sei.

Hiermit glaube ich alle Stellen besprochen zu haben, an denen Herr M. Neumann mir unter ganz mißverständlicher Darstellung meiner Ansichten Irrtümer nachzuweisen gesucht hat, und ich glaube, in allen Fällen die mir gemachten Vorwürfe bis auf den letzten Punkt widerlegt zu haben. Auf eine Besprechung der von ihm aufgestellten Vorschläge für Verbesserungen im Kammerverfahren gehe ich, wie schon im Eingange bemerkt, nicht ein, in der Hoffnung, dadurch die Diskussion abzukürzen, indem ich annehmen will, daß er jene, für seine Vorschläge ja gar nicht erheblichen, irrgen Darstellungen meiner Ansichten stillschweigend fallen lassen wird.

Zürich, 16./10. 1906.

Sitzungsberichte.

Fünfte Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung in Bern 1906.

Am 3. und 4./8.1906 fand in Bern die fünfte Versammlung der genannten Kommission statt. Den Vorsitz führte Prof. A. Herzfeld - Berlin als Vertreter des Vereins der deutschen Zuckerindustrie. Weiter waren vertreten Österreich-Ungarn durch Regierungsrat F. Strohmer - Wien, Frankreich durch Saillard, Belgien durch F. Sachs, Rußland durch Prof. Schukow, die javanische Zuckerindustrie durch Prinsen-Geerligs, die englische durch Watt - Liverpool und Main - London und die amerikanische durch Wiechmann - Neu-York.

Den ersten Gegenstand der Tagesordnung bildete die Festsetzung einer einheitlichen Bereitungs-vorschrift für die Fehling'sche Lösung, sowie der Art der Invertzuckerbestimmung. Das Referat darüber führten Watt, Wiechmann und

Strohmer. Es handelte sich hier um die Klärung der Lösung vor Ausführung der Invertzuckerbestimmung, welche von den englischen Chemikern nicht vorgenommen wird und als Ursache der Differenz zwischen den englischen und kontinentalen Analysenergebnissen gilt. Zur Lösung dieser Frage wird eine Kommission eingesetzt, welcher angehören Herzfeld, Strohmer, Saillard, Watt, Main, Schukow und v. Buchka.

Wiechmann gibt den Bericht über „einheitliche internationale Vorschriften für die Probenahme der Zuckerprodukte“. Strohmer will die Frage der Musterziehung nicht der Kommission, sondern den Vertretern des Handels zur Lösung vorgelegt wissen. Saillard berichtet über eine einheitliche Form und Ausdrucksweise der Analysenzertifikate für den internationalen Zuckerhandel. Zu den beiden Referaten wird ein einheitlicher Beschluß nicht gefaßt. Wiechmann berichtet über die Vermeidung des Niederschlags-