

bezügliche Reklamation Lunge gegenüber berechtigt gewesen, und das aus folgenden Gründen:

Wie sehr mir Lunge's allgemeine vage Ansicht von den gleichen Bedingungen im Glover und im vorderen Teil der Kammern (wie weit erstreckt er sich?) bekannt waren, erhellt nicht nur aus meinen Ausführungen auf S. 1704, sondern auch aus denen auf S. 1706 meines Vortrages. Obwohl in Lunge's Handbuch auf S. 675 jene allgemeine Behauptung aufgestellt wird, ist er jedoch vorsichtig genug, von dem Auftreten der Gloverreaktion im vorderen Teile der Kammer als von einer sekundären, d. h. von einer von untergeordneter Bedeutung zu sprechen. Dort, wo es eine sekundäre, nebensächliche Reaktion gibt, muß natürlich auch eine weitere vorherrschende in Wirksamkeit sein, — und das ist bekanntlich nach Lunge's alter Theorie durchaus der Fall. Lunge widerlegt sich somit selber. Im Glover ist dahingegen nur eine einzige Reaktion (jene in dem vorderen Teil der Kammer sekundäre) in Aktion, so daß auch in dieser weitergehenden Form Lunge kein Recht zu der Behauptung hatte, die Raschig'sche Auffassung der Identität von Glover- und Kammerprozeß sei von ihm bereits längst ausgesprochen und Gemeingut der Fachwelt.

Ich stehe auf dem gerade entgegengesetzten Standpunkt und widerspreche (S. 1706 und 1707 meines Vortrages) der Annahme einer solchen Identität für das ganze System, selbst im wesentlichen für den vordersten Teil der ersten Kammer. Um so befremdender ist mir demnach Lunge's plötzliche Anerkennung, wir seien in dieser Beziehung eigentlich völlig gleicher Meinung, wie aus seinen Zitaten hervorgehe, die aber gerade gegeben waren, die vermeintliche Identität des Prozesses für Glover und vorderen Teil der Kammern zu erweisen. Es hat fast den Anschein, Lunge bemühe sich, einen Beweis zu führen im Sinne von: schwarz sei weiß, und weiß sei schwarz.

Nach diesen Darlegungen wird Lunge hoffentlich selber nicht mehr glauben, es sei ihm gelungen, mich auch nur in einem einzigen Punkt zu widerlegen. Besonders aber muß wohl noch in Abrede gestellt werden, er sei auf alle meine Angriffe eingegangen. Einerseits gründet sich meine Auffassung von den Glovervorgängen auf von ihm bisher unbeachtete oder verkannte Prinzipien, andererseits hat er es sich nicht angelegen sein lassen, seine Anschauungen bezüglich der alten Kondensationstheorie gegen meine divergierende Auffassung (d. Z. 19, 1704 [1906]) zu verteidigen und schließlich mich zu widerlegen, wenn ich irgend eine ins Gewicht fallende Möglichkeit des Auftretens der Gloverreaktion selbst im vordersten Teil der ersten Kammer leugne.

Zur Diskussion über die Vorgänge im Gloverturm und den Bleikammern.

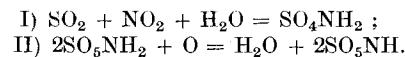
Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 2./2. 1907.)

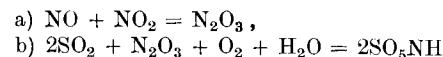
Auf den vorstehenden Aufsatz des Herrn Dr. M. Neumann muß ich mir eine eingehende Ant-

wort versagen, vor allem wegen des von ihm beliebten Tones. Außerdem müßte ich zur Widerlegung der zahlreichen dies herausfordernden Stellen einen erheblichen Raum beanspruchen, der in keinem Verhältnisse zu dem Werte dieser, durch die letzte Kundgebung ganz ins Persönliche gezogenen Diskussion für Theorie und Praxis stehen würde. Ich will nur auf einen einzigen Punkt in Kürze eingehen, wo bei oberflächlicher Betrachtung durch diesen Aufsatz des Herrn Neumann ein neues Mißverständnis entstehen könnte.

Der Kernpunkt meiner Bleikammertheorie war immer der, daß die Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure der wesentlichsste Faktor für die Bildung der Schwefelsäure ist; heute drückt man das so aus, daß jene Verbindung der Katalysator ist, durch den die spontan äußerst langsam verlaufende, Oxydation der schwefeligen Säure genügend beschleunigt wird. Diese Rolle bleibt der Nitrosylschwefelsäure nach wie vor; ja, durch die Untersuchungen von Berlin und mir ist ihre sauerstoffübertragende Wirkung auf SO₂ in ganz neuer Weise experimentell bestätigt worden. Was sich gegen früher geändert hat ist nur dies: Wir lassen die Entstehung der Nitrosylschwefelsäure nicht mehr, wie ich es noch in meinem „Handbuche“ getan habe, aus 2SO₂ + NO + NO₂ + O₂ + H₂O, also aus fünf Molekülgattungen, geschehen, was nach den neuen Anschauungen keine große Wahrscheinlichkeit für sich hat, sondern wir erklären den Vorgang auf rationellerem Wege, den wir als wirklich eintretend durch direkte Versuche nachgewiesen haben, als in zwei Stadien vor sich gehend, nämlich:



Die von Neumann festgehaltene Bildungsreaktion:



erfordert für b) auch immer noch vier Molekülgattungen; sie kann aber außerdem in der Bleikaum nicht als in irgend erheblichem Maße eintretend angenommen werden, weil wegen deren, 50° überschreitenden Temperatur, nach allen Untersuchungen die Gleichung a) überhaupt gar nicht nachweisbar zustande kommt. Nach unseren neueren, durch die obigen Gleichungen I) und II) ausgedrückten Anschauungen, fällt also die direkte Mitwirkung des NO bei der Schwefelsäurebildung fort; es tritt erst in Aktion, nachdem es sich in NO₂ umgewandelt hat. Hierin liegt allerdings eine Abweichung von meinen früheren, noch in meinem „Handbuche“ enthaltenen Anschauungen. Aber dies berührt in keiner Weise den Kernpunkt der seit vielen Jahren von mir verfochtenen und heute mehr als je festgehaltenen (übrigens von Herrn Neumann gar nicht bestrittenen!) Theorie: Die Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ist der wesentlichsste Faktor des Bleikammerprozesses.

Im übrigen halte ich es für ebenso aussichtslos, wie für die Allgemeinheit belanglos, Herrn Neu-

m a n n selbst davon zu überzeugen, daß er meine Äußerungen, wie auch die der anderen, von ihm als (unfreiwillige) Eideshelfer angerufenen Chemiker fortduernd mißversteht und entstellt, und daß seine ganze vorstehende Auslassung nichts als ein leidenschaftliches, schlimmer als einseitiges Plaidoyer pro domo ist. Ohnehin bin ich überzeugt, daß dieser Eindruck sich allen den Lesern, an deren Urteil mir gelegen ist, von selbst aufdrängen wird, und daß diese Leser sich nicht der Mühe entziehen werden, seine und meine Argumente gegeneinander abzuwägen, ohne sich durch kühne Behauptungen irre machen zu lassen. Gegenüber den zahlreichen, von B e r l und mir angestellten Versuchen, die sich den Bedingungen der Kammer soweit als möglich anpassen und aus denen unsere theoretischen Ansichten über den Kammerprozeß herausgewachsen sind, unternimmt Herr N e u m a n n keinerlei theoretische Kritik, geschweige denn eine experimentelle Widerlegung, sondern versucht sie nur durch einige höhnische Wendungen zu diskreditieren. Das ist noch nicht einmal „Papierchemie“, und ich lehne es ab, mit Herrn N e u m a n n weiter zu diskutieren. Gegenüber einem sachlichen Gegner wird man mich stets auf dem Platzc finden. Am wenigsten ist mir davor bange, daß der Ton äußerster Geringschätzung, in dem mich Herr N e u m a n n nach 48 Jahren öffentlicher Tätigkeit in meinem Fache zu behandeln beliebt, m i r in den Augen der Fachgenossen schaden werde¹⁾.

Z ü r i c h , 31./1. 1907.

Über die Bildung neuer Polyazofarbstoffe auf Grund einer neuen, bisher nicht erkannten Gesetzmäßigkeit.

Von LUDWIG PAUL-Straßburg i. E.

(Eingeg. d. 24.7. 1906.)

Es ist bisher als feststehend angenommen worden, daß sich Polyazofarbstoffe nur bilden können, wenn die als Komponenten verwandten Monoazofarbstoffe, die sog. primären Gruppen, wie die Hydroxylgruppen im Resorcin, Dioxynaphthalin-1,8, oder die Hydroxyl- und Amidogruppe wie im Amido-naphtol, enthalten. Damit ist ausgesprochen, daß die Einwirkung einer Diazoverbindung nur so oft auf ein zweites, als Komponente zu bezeichnendes Molekül erfolgen kann, als dieses Hydroxyl- oder Amidogruppen, oder beide zusammen, und zwar in einer bestimmten Stellung, enthält.

Sind demnach, wie im α -Naphtylamin oder β -Naphtol, nur eine Hydroxyl- bzw. Amidogruppe vorhanden, so ist der Eintritt von mehr als einer Diazoverbindung ausgeschlossen. Dieses wird nur dann ermöglicht, wenn, wie gesagt, der gebildete Monoazofarbstoff eine zweite Hydroxyl- oder Amido-

¹⁾ (Nachdem nun beide Parteien mehrfach zu Worte gekommen sind, schließen wir hiermit die Diskussion bis zur Bebringung neuen experimentellen Materials.

Die Redaktion.

gruppe in gewisser Stellung enthält, oder gleich von vornherein eine Komponente gewählt wird, welche primäre Gruppen enthält. Eine eingehendere Behandlung dieser Verhältnisse findet sich in meinem Aufsatz: Systematik der Azofarbstoffe.¹⁾

Esgelten somit eine große Anzahl von bekannten Azofarbstoffen, nämlich diejenigen, denen die sog. primären Gruppen fehlen, für indifferent gegenüber einer Diazoverbindung. Nach meinen in letzterer Zeit angestellten Versuchen trifft letzteres aber nicht zu. Nicht daß es mir gelungen wäre, nachzuweisen, daß man unter Umständen ein zweites Mol einer Diazoverbindung, z. B. Diazobenzol in Phenol einführen könnte. Hierfür besteht nach wie vor die Gesetzmäßigkeit, daß für je ein Molekül Diazobenzol eine Hydroxyl- oder Amidogruppe in der Komponente vorhanden sein muß. Aber man hat bei weiterer Einwirkung eines zweiten Moleküls einer Diazoverbindung auf einen bereits fertig gebildeten Monoazofarbstoff immer nur den als Komponente verwandten Bestandteil, nicht den Diazo-rest im Auge zu behalten.

Wer jemals im hoffnungsfreudigen Gefühle, welches die Entdeckung einer neuen diazotierbaren Base mit sich bringt, schnell einige Kombinationen, namentlich mit Naphtionsäure, ausgeführt hat und dabei eine mehr als notwendige Menge Nitrit verwendet, wird bestätigen, daß er stets einen schönen roten, sehr leicht löslichen Farbstoff erhält. Dieser ist nun nicht das erhoffte Kombinationsprodukt, sondern der Monoazofarbstoff



der durch die Einwirkung eines Moleküls Diazonaphthalinsulfosäure auf Naphtionsäure entsteht.

Rein dargestellt hat dieser Farbstoff auch viel bestechendes. Nicht nur, daß er schwachsauer auf Wolle geht mit satter kongorotähnlicher Farbe, er läßt sich auch auf ungebeizte Baumwolle fixieren, wenn dem Färbebad etwas Kochsalz zugesetzt wird, und die Temperatur des Bades ca. 25.-30° bleibt. Aber auch diese Freude ist nur vorübergehend, denn eine Behandlung mit heißem Wasser, mehr noch mit heißer Seifenlösung, entfärbt den Strang vollständig. Da liegt denn der Gedanke nahe, durch eine Behandlung mit Tetrazodiphenyl die Substantivität dieses Farbstoffes zu erhöhen, wenn nicht dieser Einwirkung das Fehlen sogenannter primärer Gruppen entgegensteht. Nirgends aber gilt das „Probieren geht über Studieren“ mehr, als in der technischen Chemie, die mit ihrem Empirismus große Erfolge zu verzeichnen hat und der Theorie in der Regel vorausgeht.

Auch hier bestätigt sich das in vollem Umfang. Fügt man eine Tetrazoverbindung zu einer Lösung des aus zwei Molekülen Naphtionsäure gebildeten Monoazofarbstoffs, so verschwindet die Tetrazoverbindung unter Bildung eines schwarzen Niederschlags, der als wirkliches Zwischenprodukt zu weiteren Kombinationen fähig ist. Eine Erklärung dieses Vorganges ergibt sich leicht durch eingehende Überlegung, die zu der Überzeugung

¹⁾ Diese Z. 1904, S. 1899.