

mir längst bekannt; ich habe bereits (Seifensieder-Ztg. 41, 945 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 601 [1914]) darauf hingewiesen, daß sich das Borat mit der im Neutralfett stets vorhandenen freien Fettsäure teilweise nach der Formel: $\text{NiB}_2\text{O}_4 + 2\text{HOOC} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33} = \text{Ni}(\text{OOC} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33})_2 + \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ umsetzt. Der zu niedrige Borsäuregehalt in den zur Fethärtung verwendeten Katalysatoren wurde auf diese Reaktion zurückgeführt. Auch konnte ich die Gegenwart von fettsaurem Nickel im Katalysator nachweisen.

Daß diese Reaktion bei Verwendung reiner Fettsäuren (Ölsäure) einen quantitativen Verlauf nehmen wird, war nach diesen Beobachtungen vorauszu sehen. Meine Angaben über das Verhalten von Nickelborat bei der Ölhärtung beziehen sich auf Neutralfette, auf Fettsäureester und nicht auf freie Fettsäuren. Der Ölsäurehärtungsversuch von Prof. B o s s h a r d und Dr. F i s c h l i wurde demnach nicht in Gegenwart von NiB_2O_4 , sondern unter Verwendung eines Gemisches von Nickeloxydul, von (durch Reduktion erhaltenem) Nickel und von freier Borsäure durchgeführt. Selbstverständlich können die Eigenschaften dieses Gemenges nicht mit denjenigen des Nickelborates verglichen werden.

Die Schlußfolgerung, Nickelborat wirke erst nach erfolgter Zersetzung wasserstoffübertragend, ist also nicht gerechtfertigt. Das Gegenteil wird durch den Ölsäurehärtungsversuch bewiesen: Mit zunehmender Zersetzung des Nickelborates nimmt die Aktivität des Katalysators ab. Neutralfette werden durch NiB_2O_4 bei Temperaturen von $170-180^\circ$ glatt gehärtet, während die Wasserstoffanlagerung an freie Fettsäuren, infolge der Spaltung in $\text{NiO} + \text{Ni}$ und in B_2O_3 , schwierig vor sich geht.

Der verhältnismäßig hohe Nickelgehalt der mittels NiB_2O_4 gehärteten Ölsäure ist in gleicher Weise auf die Reaktion zwischen dem Nickelsalz und der Ölsäure zurückzuführen. In unzähligen Fällen habe ich feststellen können, daß mit Ni bzw. mit Oxyd (das Verfahren war mir nicht in allen Fällen bekannt) reduzierte Neutralfette (insbesondere gehärtete Trane) bereits bei der qualitativen Untersuchung einen viel stärkeren Niederschlag mit Dimethylglyoxim liefern, als die mit Borat gehärteten Fette. (Ich habe allerdings auch reine Hartfette untersucht, in welchen erst bei Verwendung von über 100 g Fett Ni nachgewiesen werden konnte.)

Durch die Ergebnisse der Versuche von Prof. B o s s h a r d und Dr. F i s c h l i werden also meine Beobachtungen über das Verhalten des Nickelborates bei der Fethärtung eher gestützt als widerlegt. [A. 2.]

Systeme der Messung und Benennung von Farbtönen.

(Eingeg. 30./12. 1915.)

Aus dem Felde beurlaubt, werde ich auf die Entgegnung von F. V. K a l l a b (Angew. Chem. 27, I, 632 [1914]) auf eine von mir veröffentlichte Richtigstellung betr. seinen Farbenanalysator aufmerksam gemacht. Der genannte Herr kommt dabei auf Nebensächlichkeiten, welche mit der Brauchbarkeit seines Apparates kaum zu tun haben, in denen aber für mich der Vorwurf liegt, meine Doktorarbeit nicht selbständig und nicht sachgemäß ausgeführt zu haben. Obwohl die Beurteilung meiner Doktorarbeit von berufenerer Seite, als es F. V. K a l l a b ist, erfolgt ist, muß ich den öffentlichen

und persönlichen Vorwurf auf das bestmögliche zurückweisen. Die Unterweisung und Ausführung von Bestimmungen durch den Erfinder habe ich in der Dissertation ausdrücklich dankend anerkannt. Darüber hinaus muß ich seine Mitwirkung jedoch zurückweisen und feststellen, daß ich zuerst allein mit dem älteren Modell, dann nahezu 2 Tage mit dem verbesserten beim Erfinder und 1912 an der Hochschule mit dem gleichen arbeitete. Ist der Apparat brauchbar, so muß die Zeit von 2 Tagen für 50 Bestimmungen wohl ausreichen. Auch bei schwierigeren Bestimmungen, als es die meist sekundären Mischungen von K a l l a b'sche Normaltöne darstellenden und dabei voneinander stark verschiedenen Ausfärbungen der untersuchten Pyridinfarbstoffe sind, müssen befriedigendere Resultate erzielt werden, was aber nicht der Fall ist. Selbst bei meiner Arbeit sind häufig zahlenmäßige Angaben von Mischtonen nicht möglich, sodaß Ausdrücke wie „Spur Blau“ usw. benutzt werden müssen.

Die mangelhafte Ausfärbung, welche mir vorgeworfen wird, ist in meiner Dissertation und der späteren Veröffentlichung (J. prakt. Chem. 193 [N. F. 85], 353 [1912]; Angew. Chem. 25, 2392 [1912]) begründet mit der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der Farbstoffe, sie ergibt aber nur Unterschiede von helleren und dunkleren Tönen. Mit dem K a l l a b'schen Apparat findet man aber unter verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen verschiedene Werte auch von durchaus gleichmäßig gefärbten Stücken, wie bei Verwendung von Ausfärbungen der bekannten Farbenfabriken.

Die Behauptung K a l l a b's, daß ich zur Vollendung meiner Dissertation, in welcher in üblicher Weise Absorptionskurven von Farbstoffen zur Frage des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution verwendet wurden, seiner Bestimmungen dringend bedurft hätte, erscheint wohl jedem Kenner des Gebietes ohne weiteres absurd. Schon lange vorher und ebenso nachher sind ohne den K a l l a b'schen Apparat die wichtigsten Entdeckungen gemacht worden auf einem Gebiet, zu dem meine Arbeit nur einen winzigen Beitrag darstellt, deren unwesentlichster Teil die Benutzung des K a l l a b'schen Apparates war. Ich kann aber auch versichern, daß ich zur Benutzung des K a l l a b'schen Systems nur auf dringendes Zureden des Erfinders gelegentlich der Frankfurter Hauptversammlung bereit war, weil dieser mich dringend bat, seinen „im Unterricht bereits bewährten Apparat“ auch in die Wissenschaft einzuführen.

K a l l a b lenkt mit seiner Veröffentlichung von der Hauptsache ab: Wie früher schon von anderer Seite (z. B. R. L. v. K l e m p e r e r, Hauptversammlung Freiburg 1912) wurde von K r a i s auf Mängel des K a l l a b'schen Apparates (Angew. Chem. 27, I, 29 [1914]) hingewiesen. Dagegen suchte sich K a l l a b durch einen aus dem Zusammenhang gerissenen Satz meiner Dissertation zu verteidigen, wogegen ich Verwahrung einlegte, da ich K r a i s' Ansicht teile. Da nun K a l l a b bei mir keine Hilfe findet, sucht er durch irrige Angaben mein Urteil, das er selbst herangezogen hat, als unmaßgeblich hinstellen. Das Verfahren des Herrn erledigt sich demnach für diejenigen, die die Angelegenheit von Anfang verfolgten, von selbst.

Auf weitere Entgegnungen beabsichtige ich nicht mehr zu antworten.

Reichenbach (O.-L.).

Dr. G. A. B e c k e r.

[A. 154.]