

der Tat der Fall — nicht so gut wie bei denen der Züricher Forscher, wofür eine einfache Erklärung zu geben ist —, aber immerhin befriedigend. Die Zahlen sind für eine Reihe mit Sauerstoff (S. 1290) von  $t = 0,80''$  an: 1,60, 1,21, 1,11, 0,84, 1,01,  $1,36 \cdot 10^6$ , für eine mit Luft (S. 1293) von  $t = 1,8''$  an: 2,16, 2,08, 1,71, 1,60, 1,58, 1,48, 1,42, 1,56, 1,15, 1,10, 1,32,  $1,21 \cdot 10^6$ . Die Zahlen sind durchweg etwas kleiner als die unserigen ( $1,82 \cdot 10^6$ ), und sie stimmen auch unter sich nicht gerade glänzend überein: Raschig läßt aus seiner einfachen Waschflasche bewußt nach Stickoxyden riechende Gase entweichen, und diese Gase enthalten nicht mehr  $N_2O_3$  — das löst sich ungeheuer schnell —, sondern nur noch Teile des langsam löslichen  $NO_2$ , das über das Verhältnis  $NO: NO_2 = 1:1$  vorhanden war. Der Oxydationsgrad muß daher zu niedrig erscheinen, und das um so mehr, je weiter die Umsetzung fortgeschritten ist, und nicht ganz regelmäßig, wie es bei der Natur dieser Störung zu erwarten ist, alles Forderungen, denen die berechneten Konstanten durchaus entsprechen.

So glaube ich, daß unsere Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxyds eine völlig bündige Entscheidung dieser zwischen Lunge und Berl und Raschig strittigen Frage liefern: Der Vorgang vollzieht sich in der Tat ganz stetig und regelmäßig, nach dem Gesetz der trimolekularen Reaktionen, so, daß Stickoxyd direkt zu Dioxyd oxydiert wird, wie es Lunge und Berl aus ihren Beobachtungen geschlossen haben. Aber gleichzeitig lassen sich aus der heute möglichen genauen Analyse des Vorgangs der Auflösung der Stickoxyde in Lauge oder Schwefelsäure die Tatsachen ermitteln, die seiner Zeit Raschig die Gründe zu der heute nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Anschauung vorgetäuscht hatten, als fände der Vorgang in zwei Stufen statt, einer höchst geschwinden, die zu  $N_2O_3$  führt, und der ihr folgenden wesentlich langsameren Oxydation des letzteren zu  $NO_2$ . [A. 53]

Hannover, Elektrochemisches Institut der Techn. Hochschule.

## Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen.

Von dem Consortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg erhielten wir folgende Zuschrift:

Das in Nr. 40 der Zeitschrift für angewandte Chemie<sup>1)</sup> enthaltene Referat über den in der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrag des Herrn Geh. Rats Prof. Dr. Duisberg über die Entwicklung des künstlichen Gummis im Kriege läßt die Möglichkeit eines Mißverständnisses offen, an dessen Vermeidung uns gelegen ist. Das Verfahren zur technischen Synthese des Acetaldehyds und seiner Derivate (Essigsäure, Aceton, Alkohol, Essigester u. ä.) ist zuerst — und zwar unabhängig voneinander — von Ingenieur N. Grünstein (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) und uns aufgefunden worden. Die erste industrielle Anlage wurde in großem Umfange von unserer Lizenznehmerin, der Dr.-Alexander-Wacker-Gesellschaft für elektrochemische Industrie in Burghausen im Dezember 1916 in Betrieb genommen. Ein weiteres Werk, welches nach unserem Verfahren arbeitet, ist das des Elektrizitätswerkes Lonza in der Schweiz.

Consortium für elektrochemische Industrie  
G. m. b. H.  
Nürnberg.

Wir baten sodann die anderen in Betracht kommenden Werke, Griesheim-Elektron und die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, zu der gleichen Frage Stellung zu nehmen, und erhielten folgende Antworten:

Nachdem die Grundtatsache, daß Acetylen unter intermediärer Bildung von Quecksilberverbindungen in Aldehyd übergeführt wird,

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 31, III, 242 [1918].

durch die Mitteilung von Kuscheroff seit dem Jahre 1884 bekannt war, ist von verschiedenen Seiten auf das technische Problem der Alkohol- und Essigsäuredarstellung, das in dieser Reaktion steckt, hingewiesen worden. So hat z. B. wiederholt H. Erdmann sich in Wort und Schrift dazu geäußert. Die ersten Patentanmeldungen über den Gegenstand erschienen im Jahre 1908 (Dr. H. Wunderlich, Patentanmeldung W. 27 177 und W. 29 233, Friedländer Bd. 9, S. 55). Die Tatsache, daß weder diese Versuche noch die im Jahre 1911 von N. Grünstein der Öffentlichkeit durch die Patentanmeldung G. 31 034, späteres D. R. P. 250 356, mitgeteilten Versuche in den nächsten Jahren zu einer Fabrikation führten, obwohl die chemische Großindustrie sich lebhaft dafür interessierte, zeigt, wie bedeutend die Schwierigkeiten waren, die einer technisch einwandfreien und wirtschaftlich befriedigenden Lösung des Problems entgegenstanden. Diese gelang gleichzeitig und unabhängig voneinander den Höchster Farbwerken und der Dr.-Wacker-Gesellschaft (letzterer als Lizenznehmerin des Consortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg), welche beide im Jahre 1916 zur Fabrikation von Carbideessigsäure im großindustriellen Maßstabe gelangten. Die Vorarbeiten hierzu sind einerseits in den entsprechenden Patentschriften der Farbwerke, andererseits in denen des Consortiums für elektrochemische Industrie niedergelegt, welche letztere Lizenz auf ihr Verfahren sowohl der Dr.-Wacker-Gesellschaft, wie an die Lonza-Gesellschaft gegeben hat.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Zu dem Eingesandt des Consortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg bemerken wir, daß das erste zur technischen Synthese des Acetaldehyds und seiner Derivate geeignete Verfahren von Herrn Dipl.-Ing. N. Grünstein aufgefunden und auf uns übertragen worden ist. Das diesbezügliche erste deutsche Patent (250 356) wurde von N. Grünstein im Februar 1910 angemeldet; das Consortium für elektrochemische Industrie hat erst einige Zeit nach Auslegung dieser Patentanmeldung seine erste (übrigens nicht zur Erteilung gelangte) Anmeldung eingereicht.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.

### Zum Aufsatz:

## Die Oxydationsprodukte des Paraffins.

Entgegen der Mitteilung der Akt.-Ges. für Mineralöl-Industrie vormals David Fanto, Pardubitz, auf S. 115 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift, stelle ich fest, daß meine Publikationsabsicht über die Oxydationsprodukte des Paraffins mit Einverständnis und Kenntnis des Herrn Dr. A. Eckert geschah. Herr Dr. Eckert äußerte die Meinung, daß die Arbeit unstreitbar mein geistiges Eigentum darstelle. Von einer „Anleitung“ kann allerdings keine Rede sein, auch dokumentieren sich in diesem Streitfall persönliche Motive.

Die Oxydationsversuche von Paraffin und anderen Erdölprodukten sind schon längst bekannt. Diese Versuche waren Gegenstand von Patenten (Schal) und sind in Lehrbüchern (Gurewitsch) erwähnt. Übrigens waren noch andere Herren bei der Akt.-Ges. für Mineralöl-Industrie an diesen Versuchen beteiligt und messen sich Prioritätsrechte zu. Ich selber machte erfolgreiche Oxydationsversuche mit fettsauren Uransalzen als Katalysatoren.

Zum Schluß erkläre ich, daß die Firma Akt.-Ges. für Mineralöl-Industrie nie einen Vertrag mit mir einging, der mir nicht gestattet, Arbeiten, die mein geistiges Eigentum bilden, zu veröffentlichen.

Dr. Maximilian Bergmann.

[Zu A. 140.]