

storbene Bleifarbenfachmann Dr. P. Beck¹⁸⁾ und viele andere haben auf die Unentbehrlichkeit und Unersetzbarkeit der Bleifarben auf Grund praktischer Erfahrungen wie auch wissenschaftlicher Forschung hingewiesen. Eine weitere Vorstellung über die Unersetzbarkeit der Bleifarben gewinnt man, wenn man alle die zahlreichen sogenannten Bleiweißersatzmittel, die hier einzeln nicht aufgezählt werden können, betrachtet, für die eine umfangreiche und kostspielige Reklame betrieben wurde, und die dennoch sämtlich der Vergessenheit anheimgefalen sind.

Demgegenüber behalten selbstverständlich auch andere Anstriche, wie die zahlreichen Erdfarben, die teils als Leimfarben, Caseinfarben, Wasserglasfarben u. a. Verwendung finden, ein Recht auf ihr Dasein. Sie dienen aber in erster Linie dem Schutze der Materialflächen in Innenräumen und den Zwecken der Dekoration. Heutzutage, da die großen Werke der Technik, seien es Bauten oder Schiffe, Milliardenwerte darstellen, da Löhne und Materialpreise infolge der Geldentwertung zu nie dagewesener Höhe emporgeschnellt sind, haben die Bleifarben in technischer und wirtschaftlicher Beziehung an Bedeutung nur gewonnen und sind zu wahren Kulturfaktoren im menschlichen Dasein geworden. [A. 137.]

Zur Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden mittels Nickelkatalysatoren.

Von Dipl.-Ing. H. SCHLIEWIENSKY.

Mitteilung aus dem org.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.
(Eingeg. 30.6. 1922.)

Eine neue Methode zur Darstellung von Aldehyden findet stets Interesse, und so war es begrüßenswert, daß Rosenmund¹⁹⁾ eine einfache Synthese derselben durch Reduktion von Säurechloriden mittels Wasserstoff bei Gegenwart eines Katalysators angab.

Als Katalysator wurden hierbei Nickel und Palladium verwandt, und bei dem veröffentlichten Beispiel der Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid unter Verwendung von Nickel eine Ausbeute von 95%, bei Palladium eine Ausbeute von 97% erhalten, also etwa gleichwertige Resultate. Bei dem jetzigen hohen Stande des Palladiums schien die Verwendung des Nickels in jeder Beziehung vorteilhafter.

Die Angaben sind genau gehalten, besonders auch die Darstellung des Nickelkatalysators, der nach Vorschriften von Kelber²⁰⁾ hergestellt wurde.

Bei der Innehaltung dieser Angaben gelang es aber nicht, Benzaldehyd aus Benzoylchlorid zu gewinnen, trotzdem selbstverständlich jede Feuchtigkeit ferngehalten war. Der Mißerfolg konnte nur am Katalysator liegen, und so wurde darauf die Darstellung des Nickelkatalysators im Rahmen der Vorschrift geändert, indem das als Ausgangsmaterial verwandte basische Nickelcarbonat hierzu in verschiedener Weise vorbereitet wurde.

Das frisch gefällte basische Nickelcarbonat wurde:

a) feucht an der Luft zum Oxyd verglüht und anschließend daran im Rohr im elektrischen Ofen bei 310—320° im Wasserstoffstrom reduziert,
b) unmittelbar feucht im Rohr bei 310—320° verglüht und dann bei derselben Temperatur reduziert,
c) bei 100° an der Luft getrocknet und dann im Wasserstoffstrom bei 310—320° verglüht und reduziert.

Trotzdem bei diesen Versuchen Nickelkatalysatoren entstanden, die zum Teil so aktiv waren, daß sie, an die Luft gebracht, pyrophorisch erglühten, gelang die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid nach dem angegebenen Verfahren nicht. Daß dieser Mißerfolg nicht an der Wirksamkeit des Nickels für katalytische Reduktionen lag, zeigte ein Fettährungsversuch mit diesem Nickel, der sehr glatt verlief.

Es läßt sich also bei Innehaltung des angegebenen Verfahrens mit Nickelkatalysatoren die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid nicht durchführen. Durch persönliche Anfrage bei Herrn Rosenmund erfuh ich, daß das Gelingen des Versuches von einer Anzahl von Umständen abhängig sei, die indes nicht veröffentlicht worden und mir bisher auch nicht bekannt geworden sind. [A. 168.]

Erwiderung auf vorstehende Mitteilung.

Von K. W. ROSENmund.

(Eingeg. 28.7. 1922.)

Anscheinend ist Herrn Schliewensky die Gesamtheit der von mir und meinen Mitarbeitern über das vorstehende Thema veröffentlichten Arbeiten nicht bekannt. Insbesondere scheint ihm die Arbeit „Über Katalysatorbeeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren“¹⁾ entgangen zu sein. Dort heißt es unter anderem mit Bezug auf die Aldehyddarstellung: „Wie wir inzwischen feststellen konnten, ist der beschriebene Reaktionsverlauf unter den genannten Bedingungen nicht

¹⁸⁾ Dr. P. Beck, „Über weiße Mineralfarben und die sogenannten Bleiweißersatzmittel“, Chemische Industrie 1907, 270.

¹⁹⁾ B. 51, 585.

²⁰⁾ Ber. 54, 425 [1921].

in jedem Fall gewährleistet. Die Aldehydausbeute schwankt und ist zuweilen kaum feststellbar“. Auch findet sich bereits in meiner ersten, von Herrn Schliewensky benutzten Arbeit, der Hinweis, daß die Resultate mit Nickel ungleich ausfallen.

In Gemeinschaft mit Zetsche habe ich daraufhin eine neue Versuchsanordnung beschrieben²⁾, welche die Mängel der ersten bei Verwendung von Palladium nicht mehr aufweist. Eine gleich günstige Modifikation für Verwendung des Nickelkatalysators wird anderen Orts bekanntgegeben werden. [A. 197.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Chemische Gesellschaft Freiburg i. Br.

Vorträge und Veranstaltungen im Sommersemester 1922.

Am 22. 5. 1922 H. Wieland: „Chemie des Krötengifts und die Friedel-Kraftsche Reaktion bei al. Verbindungen“.

Am 29. 5. 1922 R. Schwarz: „Alterungserscheinungen“.

Am 19. 6. 1922 Madelung: „Beiträge zur Koordinationstheorie des Kohlenstoffes“.

Am 30. 6. und 1. 7. 1922 Stiftungsfest. Vortrag P. Karrer: „Kohlehydratarbeiten“ und K. Fajans: „Salzlösungen, vom Standpunkte der Atomstruktur“.

Am 17. 7. 1922 Willgerodt: „Chlorübertragung auf aromatische Verbindungen und organische Verbindungen mit mehrwertigem Jod“.

Am 27. 7. 1922 K. Freudenberg: „Verschiedenes aus der Zucker- und Gerbstoffchemie“.

Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich.

Hauptversammlung vom 17. bis 19. Sept. in Weimar.

Auszug aus der Tagesordnung:

Sonntag, den 17. 9. Ausschuß für technische Nebengewerbe: Prof. Dr. Herzfeld: „Wiederherstellung der einheimischen Rübenzuckerindustrie und Versorgung des deutschen Volkes mit Zucker“.

Prof. Dr. Neumann: „Bestimmung der Säure für alle Haupt- und Nebenerzeugnisse der landwirtschaftlich technischen Gewerbe“.

Ausschuß für Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln: Bestimmung des Formaldehyds in Formalin.

Bestimmung des Strychnins im Giftgetreide.

Ausschuß für Düngemitteluntersuchung: Gebührenfrage.

Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Rennaniophosphat und ähnlichen Glüphosphaten.

Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten.

Montag, den 18. 9. Ausschuß für Bodenuntersuchung und Düngungsversuche: Phosphorsäuredüngung.

Abänderung der laufenden Düngungsversuche und der dafür zu zahlenden Entschädigung. Frage des Endlaugenkalzes.

Ausschuß für Futtermitteluntersuchung und Fütterungsversuche: Prof. Dr. Mach: „Zusatz von kohlensaurem Kalk zu Melassefutter“.

Bestimmung der Lupinenalkaloide. Dienstag, den 19. 9.

Hauptversammlung:

Berichte der Einzelausschüsse. Lesung des Beschlusses über Bestimmung des Nitratstickstoffs und des Nitrat- und Nitritstickstoffs und der Methode von Th. Arndt.

Deutsche Bunsengesellschaft.

Die diesjährige Hauptversammlung findet im Rahmen der Hundertjahrfeier der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig am 21. und 22. September statt. Sie stellt einen allgemeinen Physiker und Chemikerkongreß dar. Verhandlungsthema: „Die Beziehungen der physikalischen Chemie zu den anderen Naturwissenschaften“. Vortragende: Prof. W. Ostwald, Leipzig, Prof. Svante Arrhenius, Stockholm, Prof. H. Goldschmidt, Christiania, Prof. J. Loeb, New York, Prof. W. Nernst, Berlin, Prof. Keel, Wien, Prof. E. Bauer, Zürich, Prof. Beutner, Leyden, Prof. H. v. Euler, Stockholm, Prof. K. Fajans, München, Prof. Hantzschi, Leipzig, Prof. Th. Paul, München.

²⁾ Ber. 54, 425 [1921].

Verband der Laboratoriumsvorstände deutscher Hochschulen.

Die diesjährige Hauptversammlung findet am 17. Sept. 9 Uhr vorm. im Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Leipzig statt, im Anschluß an die Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands in Leipzig und die Hundertjahrfeier Deutscher Naturforscher und Ärzte ebenda.

Verein deutscher Chemiker.

Aus den Bezirksvereinen.

Bezirksverein Berlin.

Dr.-Ing. Johann Gärth †.

Der Berliner Bezirksverein hat einen schweren Verlust erlitten. Sein langjähriger Schriftführer Dr.-Ing. Johann Gärth, Berlin, ist im Alter von nur 44 Jahren nach kurzer Krankheit am 10. d. M. verstorben.

Dr. Gärth war ein Chemiker von umfassendem Wissen und hervorragendem Können. Insbesondere auf seinem Spezialgebiete, der Fetthärtung und Seifenherstellung, war er mit Erfolg tätig und hat auf diesem Gebiete größere Arbeiten von bleibendem Werte veröffentlicht. Dem Berliner Bezirksverein war er von Anfang an ein treues, tätiges Mitglied und hat ihm in den langen Jahren, wo er den Schriftührerposten bekleidete, aufopfernde Dienste geleistet. Der Berliner Bezirksverein wird sein Andenken stets in Ehren halten.

Dr. Bein, Vorsitzender.

Bezirksverein Bayern. Versammlung am 27. 3. 1922, abends 8 Uhr, im Weinzimmer des Künstlervereins. Vorsitzender: Professor Dr. Heinrich. Schriftführer: Dr. Engelhardt. Anwesend: 13 Mitglieder.

Herr Dr. Neukam sprach über: „*Beobachtungen an Metalltuben*.“ Er wies einleitend darauf hin, daß die Tube als äußerst praktische Verpackungsform für dünnflüssige, zähe und besonders auch für fettige Füllmassen immer mehr zur Anwendung gelangt; ganz besonders seitdem die Glas- und Porzellanpackungen so gewaltig im Preise gestiegen sind. Durch die ausgedehntere Verwendung der Tuben für Präparate, die man früher nicht in solcher Packung kannte, werden an das Tubenmaterial Anforderungen gestellt, die es wohl nicht immer erfüllen kann. Aus diesem Grunde kommt heutzutage der Chemiker in die Lage, sich auch mit diesem früher noch nicht beachteten Spezialgebiete zu befassen. Nach einer Beschreibung der für die Tuben in Betracht kommenden Metalle und des Fabrikationsprozesses für die verschiedenen Tubenarten sowie der Handhabung der Tuben geht der Vortragende des näheren auf die physikalischen Eigenschaften der Tuben aus Zinn, Blei, verzинntem Blei und Aluminium ein und bespricht sodann die Erscheinungen, die beim Lagern gefüllter Metalltuben auftreten können.

Wenn auch die Zinttube im allgemeinen als die beste und widerstandsfähigste Tube gilt, so lassen sich doch Fälle nachweisen, in denen auch das Zinn dem Angriff der Füllstoffe nicht vollständig widerstanden hat. Dies wurde an Hand verschiedener aufgeschnittenen Originaltuben gezeigt, die ursprünglich mit Zahnpasten gefüllt waren und die deutlich sehr starke Korrosionserscheinungen durch Salzangriffe aufwiesen.

Die Bleituben kommen fast ausschließlich nur für technische Präparate in Frage, für deren Begutachtung irgendwelche hygienische Gesichtspunkte im allgemeinen nicht vorliegen.

Größtes Interesse beanspruchen dagegen die Tuben aus verzinktem Blei, bei welchen Vortr. durch seine Untersuchungen festgestellt hat, daß es sehr häufig zu einem Angriff oder zu einer Ablösung der Innenverzinnung kommen kann, wodurch Zinn und auch Blei in den Tubeninhalt übergeht. Die Ursachen des Angriffs sind wohl vorwiegend in elektrolytischen Vorgängen zu suchen, wenn nicht bereits von vornherein Fabrikationsfehler vorliegen derart, daß größere oder kleinere Stellen der Innenwand überhaupt keinen Zinnüberzug tragen. Über die Beurteilung der verzinkten Bleituben liegt außerdem eine Arbeit von Junker-Frankfurt vor, ebenso ein Bericht von Beythien-Dresden. Beide Autoren bestätigen im wesentlichen die Untersuchungen des Vortragenden über den Eintritt von Blei in den Tubeninhalt und verlangen gesetzliche Maßnahmen gegen Schädigungen, die durch solche Tuben verursacht würden. Dadurch soll es sich keineswegs um ein generelles Verbot der verzinkten Bleituben handeln, sondern lediglich um eine Beschränkung der Verwendung solcher Tuben für Nahrungs- und Genussmittel und zur Verpackung von Arzneimitteln und solchen kosmetischen Präparaten, bei denen eine Aufnahme von Blei durch den menschlichen Körper in Betracht kommen kann. Es bleiben für die

verzinnte Bleitube immer noch weite Anwendungsgebiete, so daß die Befürchtungen wegen der Stillegung dieser Industrie nicht angebracht sind. Die verzinnte Bleitube ist überhaupt nur ein Ersatzzeugnis aus der Zeit der Metallparwirtschaft. Die Beobachtungen über Fabrikationsfehler und Angriffserscheinungen an solchen verzinkten Bleituben wurden durch eine Anzahl entleerter Originaltuben demonstriert.

Was die Aluminiumtube anbelangt, so muß bei derselben infolge der chemischen Eigenschaft des Aluminiums von vornherein mit einer gewissen Beschränkung der Verwendungsmöglichkeit gerechnet werden. Von Aluminium gilt die schon lange bekannte Tatsache, daß die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse im hohen Grade von der Reinheit des Metalls, besonders von der Abwesenheit fremder Anteile, abhängig ist. Soll die Aluminiumtube für Füllstoffe in Frage kommen, die sauere oder alkalische Bestandteile oder Salze in wässriger Lösung enthalten, so muß das Metall durch geeignete Schutzüberzüge vor der Einwirkung der Füllmasse geschützt werden. Die Fabrikation von Aluminiumtuben ist seit einigen Jahren auch in Deutschland aufgenommen worden, wobei hauptsächlich solche Tuben mit Innenschutzüberzügen aus wachsartigen und harzartigen Stoffen auf den Markt gebracht werden. Derartige Tuben sind nach den Erfahrungen des Vortragenden für fast alle in Frage kommenden Präparate genügend widerstandsfähig. Für die Verpackung von Nahrungsmitteln, wie kondensierte Milch, Honig, Marmelade und Fischpasten ist die Aluminiumtube deswegen besonders geeignet, weil das Aluminium in hygienischer Beziehung als absolut unbedenklich angesprochen werden muß. Erfahrungen in dieser Hinsicht liegen durch zahlreiche Untersuchungen gelegentlich der Verwendung von Aluminium für Feldflaschen und Kochgeschirre sowie in der Molkereiindustrie vor.

Die sehr interessanten Ausführungen verursachten eine lebhafte Diskussion.

Schluß der Sitzung: 10.05 Uhr.

Dr. Engelhardt.

Bezirksverein Schleswig-Holstein. Der Bezirksverein hielt am 15. Juni d. J. seine erste diesjährige größere Versammlung ab, und es erscheint erfreulicherweise wieder reges Interesse für den Verein zu erwarten.

Prof. Dr. O. Diels von der Universität Kiel hielt einen Vortrag: „Über die Entwicklung der Chemie in den letzten 25 Jahren“, und die stattliche Zahl von etwa 200 Zuhörern dankte dem Redner herzlich für seine klaren, übersichtlichen Ausführungen.

Der Redner zeigte in seinem Vortrag, welche ungeheuren Fortschritte seit der Entdeckung der Edelgase auf dem Gebiet der organischen, anorganischen allgemeinen und technischen Chemie in rascher Folge gewonnen worden sind. Er wies auch besonders darauf hin, welchen Anteil der chemische Unterricht an den deutschen Hochschulen und der großartige Ausbau der chemischen Literatur an der fabelhaften Entwicklung der chemischen Wissenschaft genommen hat. Die Entdeckung der radioaktiven Elemente und des radioaktiven Zerfalls, die die bisherigen Anschauungen über das Wesen der Materie von Grund auf geändert hat, ist wohl als die bedeutendste Entdeckung des besprochenen Zeitrums anzusehen.

Den zweiten Vortrag hielt Universitätsprofessor Dr. F. Feist über: „Neuere Methoden der Kohlenverarbeitung“.

Der Redner gab eine Zusammenstellung der neueren Bearbeitungsmethoden der Kohlen. Während man über Bau, Gitterstruktur, Valenzbetätigung des Elements Kohlenstoff (Diamant, Graphit) neuerdings klare Anschauungen gewonnen hat, tappt man noch ziemlich im Dunklen über die chemische Natur und die Genese der fossilen Brennstoffe. Die darüber aufgestellten Hypothesen wurden dargelegt, um zu zeigen, daß man nicht auf sicherem wissenschaftlichen Boden steht, wenn es sich um die Frage handelt, in welcher Weise die Kohlen am besten ausgenutzt und veredelt werden können. Die längste Zeit beschränkte man sich auf 1. die völlige Vergasung durch Oxydation, 2. die Entgasung durch trockene Destillation ohne oder mit Nebenproduktengewinnung. Die Not des Krieges und die Not aus dem Versailler Vertrag zwang, Treib- und Schmieröle statt aus Erdöldestillaten aus einheimischen Brennstoffen zu gewinnen, was nach den alten Verfahren nicht in ausreichendem Maße möglich war. Die Urteer- und Urgasgewinnung, namentlich im Drehrohrofen, war ein bedeutender Fortschritt auf dem Wege, was näher erläutert wurde. Eine wichtige Rolle in der Vergasung und besonders der Entgasung, namentlich flüssiger Brennstoffe und Destillate dürfte künftig die Anwendung elektrischer Heizung der Apparate spielen. Dies gilt auch für die Führung der Crackverfahren. Diese haben eine wesentliche Vervollkommenung durch die Berginisierung erfahren, mittels deren es gelingt, auch feste Kohle in erdölbähnliche Spaltöle aufzulösen. Dieser chemischen Verflüssigung der Kohle stellt sich die mechanische durch die Plausonsche Kolloidmühle an die Seite, welche in den Oldispersaten der Kohle einen Motorenbetriebsstoff ergibt, welcher erhebliche Ersparnisse an Öl allein bedingt.

Zum Schluß wurde auf Bestrebungen des Auslandes speziell Amerikas zur bestmöglichen Ausnutzung minderwertiger Brennstoffe hingewiesen, z. B. auf das Trentverfahren und andere.

An den Vortrag schloß sich eine Diskussion, an der sich die Herren Diels, Skita, Bärenfänger und Blochmann beteiligten.