

sulfat ( $\text{PbSO}_4$ ). Die Analyse trägt die Bemerkung: „Hier-nach zeigt die untersuchte Probe eine viel bessere, d. h. günstigere Zusammensetzung als die im vorigen Jahre begutachtete Probe.“

Nach einer vom Chemischen Laboratorium F r e s e n n i u s in Wiesbaden im August 1922 ausgeführten analytischen Untersuchung bestand das Hessenweiß-Extra aus: 84,32 % anorganischen Substanzen, 15,68 % Anreibeföhl; die anorganische Farbmasse bestand aus: 31,45 % Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ), 22,01 % Zinkoxyd ( $\text{ZnO}$ ), 42,89 % Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ), 1,57 % Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ), 2,08 % kleine technische Verunreinigungen, wie Magnesia, Tonerde, Eisenoxyd.

Nach einer vom Verein deutscher Bleifarbenfabrikanten vorgenommenen Untersuchung bestand eine entölte Probe Hessenweiß aus 81,23 % Lithopon und 17,65 % Zinkweiß.

Da die Chemische Fabrik Hessen in Biedenkopf ihr „Hessenweiß-Extra“ als dem Bleiweiß ebenbürtig anpreist, sehe ich mich veranlaßt, besonders hervorzuheben, daß dies nicht zutreffend ist. Ein Gemenge von Schwefelzink, Zinkoxyd, Bariumsulfat und Bleisulfat, wie es in dem Hessenweiß vorliegt, kann schon allein in chemischer Hinsicht niemals einen Ersatz für Bleiweiß ergeben; während das Bleiweiß gegen die Einflüsse der Atmosphären stabil ist, verhalten sich diesbezüglich sowohl das Schwefelzink als auch das Zinkoxyd sehr verschieden. Das Schwefelzink des Lithopons im Anstriche wird unter dem Einflusse von Feuchtigkeit, Luft und Sonnenwärme zu schwefligsaurem und schwefelsaurem Zink, und zwar in Form basischer Salze oxydiert, welcher Vorgang unter beträchtlicher Volumzunahme vor sich geht, die zur Folge hat, daß der Anstrich Risse bekommt und vorzeitig abblättert.

In einem erst kürzlich erschienenen Artikel, betitelt: „Zur Beurteilung von Farbfilm“en, hat H. Wolff<sup>29)</sup> einige Angaben über die Menge des in Lithoponanstrichen aus dem Zinksulfid durch Oxydation gebildeten Zinksulfates veröffentlicht. Wolff fand, daß die Menge des entstandenen Zinksulfates in sechs Monaten 0,40—0,78 und in einem Jahre 1,0—1,5 % betrug, welche Quantitäten er für die Haltbarkeit des Anstriches für unbedenklich hält. Die Ermittlung der gebildeten Sulfatmengen im Anstriche ist an sich gewiß interessant und eine dankenswerte Arbeit; man muß indessen den Einwand erheben, daß Wolff die Menge des entstandenen schwefligsauren Zinks nicht berücksichtigt hat. Dieses ist aber der Haltbarkeit des Anstriches nicht minder gefährlich als das Zinksulfat. Wie Wolff selbst angibt, wurden die vom Untergrund gelösten Farbhäute mit heißem Chloroform extrahiert, der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht, und die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Selbstverständlich sind bei dieser Arbeitsweise die Mengen des gebildeten schwefligsauren Zinks der Analyse entgangen. Im übrigen muß auch in Berücksichtigung gezogen werden, daß das Zinksulfat allmählich unter Abgabe von Schwefeldioxyd in basische Verbindungen übergeht. Der Schlussfolgerung Wolffs, daß die bekannte Zerstörung bei Lithoponanstrichen nicht auf die Oxydation des Zinksulfides zurückzuführen ist, kann ich vorläufig nicht beipflichten. Wie das Schwefelzink, ist auch das Zinkoxyd nicht stabil. Es geht unter dem Einflusse von Feuchtigkeit und Luftkohlensäure in basisches Zinkcarbonat über. Auch dieser Prozeß ist mit einer sehr bedeutenden Volumzunahme verbunden, wodurch der Zinkoxyd enthaltende Anstrich rissig wird.

Da es der emsigsten Forschung und großzügigsten Technik zum Trotz bis heute nicht gelungen ist, einen vollwertigen Bleiweißersatz zu schaffen, so ist die Annahme berechtigt, daß das Bleiweiß überall dort, wo Haltbarkeit und Schutzwirkung des Außenanstriches ausschlaggebend sind, weiterhin in Verwendung bleiben und seinerseits dazu beitragen wird, als typisch deutsches Produkt die deutsche Wirtschaft zu beleben und zu heben.

[A. 133.]

## Zur Geschichte der katalytischen Hydrierung.

Von W. MEIGEN, Gießen.

(Eingeg. 28.7. 1924.)

Die Veröffentlichung von J. v. Braun über „Katalytische Hydrierung und ihre Anwendungen“ in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> enthält unter anderm auch einige geschichtliche Hinweise, die bei Unkundigen ein unrichtiges Bild der Entwicklung auf diesem Gebiete hervorrufen müssen und daher nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

Ob man die grundlegenden und eingehenden Arbeiten von Sabatier, für die er die höchste wissenschaftliche Auszeichnung, den Nobelpreis, erhielt, als eine „Anregung“ bezeichnen will, ist eine Sache der Auffassung, über die wir mit dem Verfasser nicht streiten wollen. Sehr zu beanstanden ist es aber, wenn der Name Normann, dem wir nächst Sabatier den größten Fortschritt in der katalytischen Hydrierung verdanken, gar nicht einmal erwähnt ist. Sabatier hatte sich ausschließlich auf Hydrierungen im Gas- oder Dampfzustand beschränkt und war der oft von ihm ausgesprochenen Ansicht, daß sie im flüssigen Zustand nicht erfolgten. Diese Schranke wurde nicht, wie v. Braun schreibt, von Fokin und Willstätter, sondern von dem D. R. P. 141 029 vom August 1902 durchbrochen, wie dies auch von Willstätter in seiner ersten Veröffentlichung über katalytische Hydrierung ausdrücklich gesagt ist. Der Erfinder dieses Patents ist aber W. Normann, der dafür vom Verein deutscher Chemiker durch Verleihung der Liebig-Denkünze ausgezeichnet wurde.

Fokin hat nicht einen vereinzelten Versuch, sondern eine ganze Reihe von Arbeiten über die Hydrierung mit Edelmetallen ausgeführt, die dann von Willstätter fortgesetzt wurden. Die Annahme Willstätters von einem maßgebenden Einfluß des Sauerstoffs ist von verschiedenen Seiten, vor allem durch die gründlichen Untersuchungen von Kelber, widerlegt worden, die ebenfalls gar nicht erwähnt werden.

Die Anwendung von Nickeloxyden zur katalytischen Reduktion röhrt zwar von Ipatiew her, ist aber doch erst von E. Erdmann soweit durchgeführt worden, daß sie praktisch brauchbar wurde. Hat die von letzterem aufgestellte Suboxydtheorie der Kritik nicht standhalten können und ist schließlich von Wöhler endgültig widerlegt worden, so sind Erdmanns Arbeiten doch der Ausgangspunkt für die Verwendung nicht nur von Nickeloxyden, sondern auch von Nickelsalzen als Katalysatoren geworden.

Die von v. Braun neben seinen eigenen Arbeiten besonders hervorgehobene Hydrierung des Naphthalins durch Schroeter, deren praktische Bedeutung wir keineswegs herabsetzen wollen, wird technisch in ganz

<sup>29)</sup> Z. ang. Ch. 1924, 333.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 349 [1924].

gleicher Weise wie die von Normann herrührende Hydrierung der Fette durchgeführt.

Bei den Ausführungen über den Verlauf des Hydrierungsvorgangs hätten unter anderm auch die Arbeiten von Armstrong und Hilditsch erwähnt werden müssen, ebenso in bezug auf den Einfluß von Zusätzen und Trägern auf die Wirksamkeit des Katalysators die Arbeiten von Rosenmund und Zetsche.

Es wäre nicht gerechtfertigt, wollte man an einen zusammenfassenden Aufsatz in bezug auf die Erwähnung aller Einzelheiten die gleiche Anforderung stellen wie an eine geschichtliche Darstellung. Was aber mitgeteilt wird, muß richtig sein und darf kein falsches Bild erwecken. Auch diese Mitteilung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit und soll nur die wesentlichsten Irrtümer und Auslassungen in der Veröffentlichung v. Brauns berichtigen. [A. 178.]

### Erwiderung auf die vorstehende Notiz.

Von J. v. BRAUN, Frankfurt a. M.

Daß eine auf wenige Seiten zusammengepreßte Schilderung eines großen Gebiets nicht frei von Lücken sein kann, ist selbstverständlich und wird von W. Meigen in einem der Schlußsätze erfreulicherweise zugegeben. Die von ihm an meinem Aufsatz bemängelten Auslassungen kann ich mühelos um viele weitere vermehren. Wenn aber in dem engen Rahmen eines zur allgemeinen Orientierung dienenden Aufsatzes die Arbeiten von Armstrong und Hilditsch unerwähnt bleiben, wenn auf die noch nicht restlos geklärte Frage der notwendigen Gegenwart des Sauerstoffs bei katalytischen Hydrierungen und die diesbezüglichen Versuche von Kelber nicht näher eingegangen wird (daß die Versuche von Rosenmund Erwähnung finden, hat W. Meigen übrigens offenbar übersehen), so ist das bei der Knappheit des Raumes ebenso entschuldbar, wie z. B. das (von Meigen nicht erwähnte) Außerachtlassen der zahlreichen Versuche von Brochert oder die (von ihm gerügte) Nichtberücksichtigung des Umstandes, daß E. Erdmann Oxyde des Nickels durch Nickelalze ersetzt hat.

Meigen's Beanstandung meiner Äußerung über Fokin ist unrichtig; denn soweit ich mir ein Bild aus den Centralblattreferaten zu bilden vermag, hat Fokin tatsächlich nur Ölsäure bei Gegenwart von Platin und Palladium in ätherischer Lösung hydriert, und unverständlich bleibt mir die Beanstandung meiner Äußerung über Sabatier von seiten Meigen's; denn aus den auf Sabatier bezüglichen Sätzen geht klar hervor, daß wir ihm die erste „Anregung“ für die katalytische Hydrierung, aber auch „methodische Fortschritte“ verdanken.

Worin ich mit W. Meigen ganz übereinstimme, das ist die Anerkennung der großen Verdienste von W. Normann um die technische Hydrierung, und ich freue mich, daß seine Notiz mir Veranlassung gibt, mein Bedauern darüber auszusprechen, daß bei der katalytischen Hydrierung der Fette Normanns Name aus Versehen nicht ebenso in Klammern erwähnt worden ist, wie bei anderen Anlässen die Namen anderer Forscher und Beobachter. [A. 196.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

#### Über die Herstellung von Aräometern.

Mitteilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.

Von WALTER BLOCK.

(Eingeg. 2.7. 1924.)

Gute Aräometer, die an Meßgenauigkeit etwa das zu leisten, was die deutsche Eichordnung verlangt oder was in einer früheren Abhandlung des Verfassers<sup>1)</sup> als Vorschrift für normalisierte Aräometer vorgeschlagen ist, werden praktisch handwerksmäßig in Einzelherstellung angefertigt. Auf den Körper mit annähernd bekanntem Raumgehalt wird ein Stengel von geeignetem Durchmesser und ausreichender Länge aufgesetzt, das Gerät wird dann mit Hilfe einer Notskala vorläufig geprüft, und nach den Lesungen an der Notskala wird die endgültige Skala mit Hilfe von Mutterteilungen gezeichnet. Diese wird eingesetzt, und dann das so weit fertiggestellte Gerät endgültig justiert und verschlossen.

Es ist vielfach die Frage aufgeworfen worden, ob sich das zeitraubende und kostspielige Zeichnen jeder einzelnen Skala dadurch umgehen läßt, daß man für die Haupttypen fertig gedruckte Skalen verwendet. Danach wäre also zu untersuchen, welche Anforderungen an Durchmesser und zylindrische Form der Stengelröhren und an den Raumgehalt des Körpers zu stellen sind, damit eine fertige Skala verwendet werden kann, und wie sich die Skalenlänge bei geringen Änderungen des Raumgehalts des Körpers und des Durchmessers des Stengels ändert. Es ist selbstverständlich, daß dann die Körper im Raumgehalt und die Stengel im Durchmesser in sehr engen Grenzen übereinstimmen müssen.

Es wird von der bekannten Beziehung<sup>2)</sup> ausgegangen

$$I = \frac{4V(s_u - s_0)}{d^2 \pi s_0} = \frac{V(s_u - s_0)}{q s_0}$$

wo V Raumgehalt des Körpers bis zum Anfangsstrich der Skala, v Raumgehalt des Stengels zwischen den beiden Endstrichen der Skala, I zugehörige Skalenlänge,  $s_0$  und  $s_u$  zu den Endstrichen gehörende Dichten der Flüssigkeit,  $d_0$  und  $d_u$  und  $r_0$  und  $r_u$  Durchmesser bzw. Radien des Stengels an diesen beiden Stellen, q Querschnitt des Stengels bedeuten. Für den Verfertiger wird es am übersichtlichsten sein, wenn an einzelnen praktischen Beispielen gezeigt wird, wie die Verhältnisse liegen. Es sind vier Aräometer ausgewählt, die in der PTR als Normale gebraucht werden, und die in ihren Abmessungen usw. mit gebräuchlichen Formen übereinstimmen.

Spindel	I Sacharimeter Gr. 1 A	II Gewichts-alkoholometer Gr. 2 F	III Gewichts-alkoholometer Gr. 2 d	IV Sucherspindel für Dichte
Meßbereich	0—21 %	82,5—100 %	0—33 %	1,390—1,610
Einteilung	0,1 %	0,1 %	0,2 %	0,001 in Dichte
Gewicht	41 g	43 g	95 g	37 g
V	40 000 cmm	51 000 cmm	95 000 cmm	23 000 cmm
Stengeldurchmesser etwa	4,3 mm	4,3 mm	5,1 mm	5,3 mm
$s_u$	1,08541	0,84233	1,00000	1,610
$s_0$	0,99823	0,79425	0,95273	1,390
$s_u - s_0$	0,08718	0,04808	0,04727	0,220
q	14,52 qmm	14,52 qmm	20,43 qmm	22,06 qmm

<sup>1)</sup> W. Block, Z. ang. Ch. 37, 11 [1924].

<sup>2)</sup> Domke-Reimerdes, Aräometrie, S. 53, Formel IV.