

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 801—816

Aufsatzteil

26. Dezember 1913

Über die Einwirkung von Chlor auf Fichtenholz.

Von EMIL HEUSER und RUDOLF SIEBER.

(Eingeg. 5./11. 1913.)

Um den Cellulosegehalt im Holz zu ermitteln, bedient man sich heute mit dem meisten Erfolg der Arbeitsweise von Cross und Bevan; diese beruht auf der Entfernung des Lignins und der anderen Nichtcellulosestoffe des Holzes mit Hilfe von Chlorgas. Zum erstenmal wurde diese Methode von den genannten Forschern bei Jute angewandt und näher studiert.

Läßt man Chlorgas auf feuchte Jutefasereinwirken, so spaltet sich die Lignocellulose in Cellulose und Ligninchlorid¹⁾. Cross und Bevan konnten diese Spaltung als eine einfache Reaktion dadurch feststellen, daß sie die Chlormenge bestimmten, die bei der Reaktion verbraucht wird. Hierbei dient ein Teil des Chlors zur Bildung des Ligninchlorids, ein anderer zur Bildung von Salzsäure. Diese sind bei der Reaktion frei. Der Anteil des Chlors, das zur Bildung von Salzsäure verbraucht wird, beträgt genau die Hälfte vom Gesamtchlor, das in die Reaktion eintritt, so daß die andere Hälfte im Ligninchlorid enthalten ist. Da 4 Atome Chlor in das Ligninmolekül eintreten, so werden 4 Atome Wasserstoff für die Bildung von Salzsäure frei. Die Reaktion stellt sich also als einfacher Austausch dar. Oxydationsvorgänge verlaufen daneben nicht²⁾.

Das Ligninchlorid selbst wird als einheitlicher Körper aufgefaßt, da seine Zusammensetzung stets gleich bleibt. Die genannten Forscher fanden:

C = 42,82%, H = 3,4% und Cl = 26,83%,

entsprechend der Formel $C_{19}H_{13}Cl_4O_9$.

Sie haben dann ihre Arbeitsweise auch auf einige Hölzer³⁾ übertragen, wie Kiefer, Birke und Buche, aber mehr mit dem Ziel, den Cellulosegehalt zu bestimmen, weshalb von ihnen über den eigentlichen Chlorierungsvorgang keine endgültigen Ergebnisse verzeichnet wurden⁴⁾. Einige Zahlen über die Chloraufnahme der genannten Hölzer und die Bildung von Salzsäure dürften jedoch zunächst wohl als Richtschnur dienen. Sie zeigen jedenfalls, daß die Chlorierung beim Holz anders verläuft als bei Jute. Auch bei den von Cross und Bevan genauer untersuchten spanischem Mahagoniholz ist dies der Fall. Bei der Chlorierung all dieser Hölzer wird mehr Chlor verbraucht, als sich mit dem Holz verbindet; es entsteht mehr Salzsäure als dem gebildeten Chlorid entsprechen würde.

Somit lag es nahe, anzunehmen, daß während der Chlorierung des Lignins Chlor auch oxydierend auf die Cellulose einwirkt⁵⁾.

Andererseits geht aus der Ausbeute an reiner Cellulose, wie man sie innerhalb einer gewissen Chlorierungszeit aus Holz erhält und aus dem Vergleich mit den Ausbeuten anderer Verfahren, ferner aus der Kupferzahl der nach der Chlorierung erhaltenen Cellulose hervor, daß sie nur wenig Oxy-cellulose enthält. Man sollte deshalb erwarten, daß das Mehr an Salzsäure erst bei längerer Einwirkung von Chlor auf Holz entsteht. Diese Annahme steht in guter Übereinstimmung mit Feststellungen von Dean und Tower⁶⁾, von Sherman⁷⁾ und von Renker⁸⁾, daß

nämlich bei längerer Chloreinwirkung auf Holz auch die Cellulose angegriffen wird, wobei dann in der Tat gewisse Mengen Oxy-cellulose entstehen können.

So durfte man erwarten, daß innerhalb gewisser Grenzen die Chlorierung von Holz wie bei der Jute ohne nebenhergehende Oxydation von Cellulose verlaufen würde. Das Mehr an Salzsäure aber könnte dann auf Oxydation eines Teils von Lignin und anderer Nichtcellulosestoffe des Holzes durch die Einwirkung von Chlor zurückzuführen sein.

Um nun ein Bild vom Verlauf der Reaktion bei Holz zu gewinnen, mußte die Chlorierung quantitativ und auch qualitativ in ihren Einzelheiten verfolgt werden, sowohl innerhalb der Grenzen, die sich für die Cellulosebestimmung ergeben haben, als auch darüber hinaus.

Cross und Bevan haben, um das von der Jutefaser aufgenommene Chlor zu ermitteln und die Art der Reaktion festzustellen, das hierbei verschwundene Chlorvolumen gasanalytisch gemessen und die gebildete Salzsäure durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

Jedoch erschien uns diese gasanalytische Methode zur Bestimmung der Chloraufnahme für unsere Zwecke zu ungenau und umständlich, da wir den Prozeß öfter zu unterbrechen hatten.

Wir haben deshalb von einer Bestimmung der Chloraufnahme durch das Holz während des Prozesses abgesehen und nur die nach jeder Unterbrechung der Chlorierung vorhandene Salzsäure und die jeweilige Gewichtsabnahme des Holzes ermittelt.

Hand in Hand mit diesen quantitativen Ermittlungen ging eine Reihe von qualitativen Prüfungen: Nach jeder Unterbrechung des Prozesses wurde das Verhalten der Fasermasse zu Ligninreaktionen und ihr Gehalt an Oxy-cellulose durch Anfärbung mit Methylenblau festgestellt. Ferner ergab die mikroskopische Prüfung jeweils ein Bild von dem Zustand der Fasermasse.

Auf diese Weise haben wir den Vorgang, wie er sich bei der Chlorierung von Fichtenholz abspielt, genau verfolgen können.

Wir haben dann noch, getrennt von den Ermittlungen des Reaktionsverlaufs, die gesamte bei dem Prozeß freiwerdende Salzsäure auf einmal und die gesamte Chloraufnahme des Holzes bestimmt und beides verglichen.

Hierzu sei bemerkt, daß es nicht gelingt, durch nur einmaliges Chlorieren eine ligninfreie Cellulose zu erhalten⁹⁾ oder also alles Lignin in Chlorid überzuführen. Das wird erst möglich, wenn man nach einer gewissen Zeit, etwa einer halben bis einer ganzen Stunde, den Chlorstrom abstellt, das gebildete Ligninchlorid mit Natriumsulfitlösung auswäscht und nun so lange weiter chloriert, bis nach jedesmaligem Auswaschen mit Natriumsulfitlösung kein Ligninchlorid mehr nachzuweisen ist, d. h. bis die für diese Reaktion charakteristische Braunrotfärbung ausbleibt. Um also die gesamte Salzsäuremenge auf einmal und die gesamte Chloraufnahme des Holzes festzustellen, haben wir einerseits nach jedem Chlorierungsabschnitt die Salzsäure aus der Fasermasse herausgewaschen und die Waschwässer für die titrimetrische Bestimmung aller entstandenen Salzsäure gesammelt, andererseits nach dem Auswaschen das Ligninchlorid mit Natronlauge herausgelöst und die alkalischen Lösungen zur Bestimmung des Chlorgehaltes benutzt. Hierbei machten wir uns eine Angabe von Cross und Bevan zunutze, daß nämlich durch Schmelzen des Juteligninchlorids mit Ätzkali oder Ätznatron sämtliches Chlor abgespalten und somit unmittel-

¹⁾ Cross und Bevan, Untersuchungen über Cellulose (Researches on Cellulose) 1, 95, 102—105 (1895).

²⁾ Dieselben, Cellulose 3, 98 (1912).

³⁾ und ⁴⁾ Dieselben, Cellulose 1, 194—195 (1895).

⁵⁾ Schwalbe, Chemie der Cellulose 1911, 428. Cross und Bevan, Cellulose I, 105 (1895).

⁶⁾ Dean und Tower, J. Am. Chem. Soc. 29, 1119 (1907).

⁷⁾ Renker, Dissertation, Berlin 1910.

⁸⁾ Renker, loc. cit.

⁹⁾ Dean und Tower, Sherman, Renker, loc. cit.

bar als Chlorsilber bestimmt werden kann. Diese Methode der Chlorbestimmung ließ sich auch in unserem Falle mit Erfolg verwenden.

Wir haben dann ferner das chlorhaltige Reaktionsprodukt isoliert, die Ausbeute daran bestimmt und seine Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Chlorbestimmung, sowie einige seiner Eigenschaften festgestellt.

1. Zusammensetzung des verwendeten Fichtenholzes.

Für unsere späteren Untersuchungen war es wichtig, die Zusammensetzung des verwendeten Holzes zu kennen. Wir haben deshalb bestimmt: den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen einer besonderen Probe bei 105 bis 107° im Toluoltrockenschrank, den Aschengehalt, den Gehalt an Harz und Fett durch gesonderte 5-stündige Extraktion einer Probe mit Äther und mit Alkohol und den Cellulosegehalt nach der Chlorierungsmethode in der von Renker¹⁰⁾ abgeänderten Form. Hierbei wurde erst nach 2 Stunden und 4 maliger Chlorierung ligninfreie Cellulose erhalten, die — wie die Prüfung mit Methylenblau ergab — stets nur sehr wenig Oxycellulose enthält, dagegen nicht ganz frei von unverändertem Harz war. Unsere Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Feuchtigkeitsgehalt:
zu Anfang der Untersuchung 12,05%
am Ende der Untersuchung 6,25%.

Aschengehalt: 1. 0,196
2. 0,214
3. 0,205
4. 0,202 } im Mittel: 0,2%.

Harz- und Fettgehalt:
Ätherauszüge: 1. 0,602
2. 0,620 } im Mittel: 0,6%
3. 0,580

Alkoholauszüge: 1. 0,663
2. 0,652 } im Mittel: 0,64%
3. 0,612

Der mittlere Harz- und Fettgehalt des Holzes beträgt also 1,24%.

Cellulosegehalt: 1. 57,80%
2. 58,50%
3. 58,00%
4. 57,90%
5. 58,60%

bezogen auf asche- und harzfreies absolut trocknes Holz.

Der mittlere Cellulosegehalt betrug also 58,16%.

Die Cellulosebestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

In einem mit Papierfilter beschiedenen Goochtiiegel wogen wir 1–2 g luftgetrocknetes, geraspелtes Holz genau ab und stellten den Tiegel in ein geräumiges Wägeglaß. Dieses verschlossen wir mit einem doppelt durchbohrten Kork. Durch die eine Bohrung ragte ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis fast auf die Holzmasse, durch die andere ein ebensolches nur ein Stück in das Wägeglaß hinein. Nachdem wir das so verschlossene Glas für einige Minuten im Wassertrockenschrank bei 95° erwärmt hatten, leiteten wir durch das längere rechtwinklige Rohr so lange Wasserdampf in die Holzmasse, bis dieser sich an den Wänden des Gefäßes niederschlug. Nachdem sich das Glas abgekühlt hatte, setzten wir es in ein Gefäß mit Eis und leiteten, sobald es eiskalt war, einen mäßigen, gewaschenen Chlorstrom durch die eine der beiden Glasröhren auf die Holzmasse.

Nach einer halben Stunde stellten wir den Chlorstrom ab, wuschen den Tiegelinhalt zunächst mit sehr verdünnter Schwefligsäure, um ungebundenes Chlor zu beseitigen, sodann mit Wasser, um die bei der Chlorierung gebildete Salzsäure zu entfernen, stellten dann den Tiegel in ein Becherglas, das etwa 100 ccm 2%ige Natriumsulfitlösung enthielt, und erwärmten dieses mit seinem Inhalt eine Zeitlang auf einem Wasserbad bis zum Sieden der Natriumsulfitlösung. Nachdem dann der Tiegel aus dem Glas heraus-

genommen und sauber abgespült worden war, filtrierten wir den Inhalt des Becherglases wieder in einen Goochtiiegel und wuschen die Holzmasse gründlich aus. Mit Natriumsulfitlösung wird einerseits das gebildete Ligninchlorid sichtbar — man erhält eine braunrote Färbung — andererseits aus der Holzmasse herausgelöst.

Nachdem in der oben beschriebenen Weise verfahren worden war, begann die Chlorierung von neuem. Hierbei zeigt sich dann stets sehr deutlich, ob die Fasermasse noch Lignin enthält; dies ist der Fall, wenn sich die Fasern goldgelb färben.

Wir haben dann die Holzmasse in der oben beschriebenen Weise 4 mal chloriert. Erst dann, also nach Verlauf von 2 Stunden, blieben die genannten Reaktionen aus.

An das Auswaschen nach der letzten Chlorierung schloß sich dann noch eine kurze Bleiche der erhaltenen Cellulose mit einigen Kubikzentimetern einer 0,2%igen Kaliumpermanganatlösung. Diese saugten wir dann nach 3 Minuten wieder ab, entfernten den auf der Faser abgeschiedenen Braunstein mit Schwefligsäure und diese selbst durch Auswaschen mit heißem und dann mit kaltem Wasser. Die erhaltenen Cellulosepräparate wurden dann im Wassertrockenschrank vorgetrocknet und bis zum gleichbleibenden Gewicht im Toluoltrockenschrank erhitzt.

2. Verlauf des Chlorierungsvorgangs bei Fichtenholz.

Auch um den Chlorierungsvorgang in seinen Einzelheiten zu verfolgen, wurde das eben beschriebene Verfahren angewendet. Die Chlorierung wurde während einer Dauer von 4½ Stunden — zuerst alle halbe, später alle Stunden — unterbrochen; sie wurde dann bis zu einer Gesamtdauer von 22½ Stunden ausgedehnt und während dieser Verlängerung noch einmal, nach 10½ Stunden — vom Beginn der Chlorierung an gerechnet — unterbrochen.

a) Bestimmung der während jeder Chlorierung entstandenen Salzsäuremenge. Nach jeder Chlorierung wuschen wir die im Goochtiiegel befindliche Fasermasse so lange mit kaltem Wasser aus, bis eine Probe des Waschwassers keine Reaktion mehr mit Silbernitrat gab. Sodann titrierten wir das von Chlorgas befreite und auf ein bestimmtes Volumen ergänzte Waschwasser mit 1/10-n. Natronlauge und Phenolphthalein. Darauf wurde die Fasermasse weiter chloriert, nachdem sie, wie oben beschrieben, weiter behandelt worden war.

b) Bestimmung des Holzgewichtsverlustes nach jeder Chlorierung. Nach jeder Unterbrechung des Vorgangs trockneten wir die mit Natriumsulfitlösung gereinigte und mit Wasser ausgewaschene Fasermasse zuerst im Trockenschrank, dann im Toluoltrockenschrank bis zum gleichbleibenden Gewicht. Darauf wurde die Chlorierung der Fasermasse fortgesetzt.

c) Verhalten der chlorierten Fasermasse zu Ligninreagenzien. Nach jeder Unterbrechung des Vorgangs prüften wir die gereinigte Fasermasse mit Phloroglucinlösung, mit Anilinsulfatlösung, mit Kaliumpermanganat- und Ammoniak (Mäulesche Reaktion¹¹⁾, mit Chlor¹²⁾, mit Ferroferriacyanidlösung¹³⁾ und mit konzentrierter Schwefelsäure¹⁴⁾.

d) Prüfung der chlorierten Fasermasse auf Oxycellulose¹⁵⁾. Nach jeder Unterbrechung der Chlorierung ließen wir die gereinigte Fasermasse in einer Lösung von 0,5 g Methylenblau in 1000 ccm Wasser eine Zeitlang liegen, wuschen sie dann 3 Stunden lang mit fließendem Wasser aus und beobachteten die Stärke der Anfärbung.

e) Mikroskopische Prüfung der chlorierten Faser. Die jeweils chlorierte und gereinigte Fasermasse färbten wir unter dem Mikroskop mit Chlorzinkjodlösung an und beobachteten den Grad der Aufschließung, der sich durch verschiedene Gelb- und Violett färbung zu erkennen gibt.

11) Fünftücks Beiträge zur wissenschaftlichen Botanik IV, 166 (1900), und Schwalbe, Chemie der Cellulose 1911, 369.

12) Cross und Bevan, loc. cit.

13) Cross und Bevan, Researches of Cellulose I, 124.

14) P. Klason, Chem. Ztg. 27, 585.

15) Schwalbe, Chemie der Cellulose 1911.

10) Renker, loc. cit.

I. Ausgangsprodukt.

Ligninreaktionen:

mit Phloroglucin: carmoisinrot,
mit Anilinsulfat: leuchtendgelb,
Mäulesche Reaktion: rotbraun,
gasförmiges Chlor: rotgelb,
Ferroferricyanid: tiefblau.

Mikroskopische Prüfung mit Chlorzinkjodlösung:

Gelbbraun gefärbte Splitter: vereinzelt violette Teilchen.

II. Nach $\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung¹⁶⁾.

Salzsäure¹⁷⁾: 1. 20,25 } Mittel 20,25% = 19,70%
2. 20,26 } Chlor.

Gewichtsabnahme: 1. 20,60 } Mittel 20,59%.
2. 20,59 }

Ligninreaktionen:

Phloroglucin: grünlichgelb, ohne die Spur eines roten Tons.

Anilinsulfat: keine Färbung.

Mäulesche Reaktion: rotbraun.

Gasförmiges Chlor: gelbrot.

Ferroferricyanid: blau.

Konz. Schwefelsäure: schwarzgefärbte Lösung.

Mikroskopische Prüfung: Fasern mit violetter Saum; innen gelbbraun gefärbt.

III. Nach 1-stündiger Chlorierung: hellgelbe Masse.

Salzsäure: 1. 7,56 } Mittel 7,51% = 7,30% Chlor.
2. 7,47 }

Gewichtsabnahme: 1. 15,54 } Mittel: 15,29%
2. 15,04 }

Ligninreaktionen:

Phloroglucin: keine Färbung,

Anilinsulfat: keine Färbung,

Mäulesche Reaktion: rotbraun,

Gasförmiges Chlor: gelbrot,

Ferroferricyanid: blau,

Konz. Schwefelsäure: braun gefärbte Lösung.

Mikroskopische Prüfung: Fasern mit breiterem violetten Saum, im Innern noch gelbbraun gefärbt.

IV. Nach $1\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung: hellgelbe bis gelblichweiße Masse.

Salzsäure: 1. 2,88 } Mittel: 2,97% = 2,89% Chlor.
2. 3,06 }

Gewichtsabnahme: 1. 2,85 } Mittel: 2,99%.
2. 3,13 }

Ligninreaktionen:

Phloroglucin: keine Färbung,

Anilinsulfat: keine Färbung,

Mäulesche Reaktion: rotbraun,

Gasförmiges Chlor: schwach gelbrot,

Ferroferricyanid: blau.

Konz. Schwefelsäure: gelbbraun gefärbte Lösung.

Mikroskopische Prüfung: Kleinere Fasern schon vollkommen violett, größere im Innern noch dunkelgelb.

V. Nach 2-stündiger Chlorierung grauweiße Fasermasse.

Salzsäure: 1. 0,93 } Mittel: 1,03% = 1,00% Chlor.
2. 1,14 }

Gewichtsabnahme: 1. 2,34 } 2,52%.
2. 2,70 }

Ligninreaktionen:

Phloroglucin: keine Färbung,

Anilinsulfat: keine Färbung,

Mäulesche Reaktion: keine Färbung,

Gasförmiges Chlor: Keine Färbung.

Ferroferricyanid: grünblau,

Konz. Schwefelsäure: klare ungefärbte Lösung.

Mikroskopische Prüfung: Sämtliche Fasern violett.

Vereinzelt bei sehr großen Fasern im Innern noch ein grünlichgelber Schimmer.

VI. Nach $2\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung: weiße Fasermasse.

Salzsäure: 1. 0,75 } Mittel: 0,74% = 0,72% Chlor.
2. 0,73 }

Gewichtsabnahme: 1. 0,62 } Mittel: 0,61%.
2. 0,61 }

Ligninreaktionen: bei allen Prüfungen keine Färbung mehr.

Mikroskopische Prüfung: violettgefärbte Fasern.

VII. Nach 3-stündiger Chlorierung: weiße Fasermasse.

Salzsäure: 1. 0,63 } Mittel: 0,64% = 0,62% Chlor.
2. 0,65 }

Gewichtsabnahme: 1. 0,480 } Mittel: 0,487%.
2. 0,495 }

Mikroskopische Prüfung: violett gefärbte Fasern.

Prüfung auf Cellulose: schwache Anfärbung mit Methylenblau.

VIII. Nach $3\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung: blendendweiße Fasermasse.

Salzsäure: 1. 0,45 } Mittel: 0,43% = 0,425%.
2. 0,42 }

Gewichtsabnahme: 1. 0,32 } Mittel: 0,29%.
2. 0,26 }

Mikroskopische Prüfung: violettgefärbte Fasern, denen man bereits die zerstörende Wirkung des Chlors ansieht.

Prüfung auf Oxycellulose: Stärkere Anfärbung mit Methylenblau.

IX. Nach $4\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung: blendendweiße Fasermasse.

Salzsäure: 1. 0,28 } Mittel: 0,26% = 0,256% Chlor.
2. 0,25 }

Gewichtsabnahme: 1. 0,158 } Mittel: 0,148%.
2. 0,138 }

Mikroskopische Prüfung: die violettgefärbten Fasern sind stark angegriffen.

Prüfung auf Oxycellulose: starke Anfärbung mit Methylenblau.

X. Nach $10\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung: blendendweiße, sehr leicht zerreibliche Fasermasse.

Salzsäure: 1. 0,320 } Mittel: 0,312% = 0,303% Chlor.
2. 0,304 }

Gewichtsabnahme: 1. 0,212 } Mittel: 0,211%.
2. 0,210 }

Mikroskopische Prüfung: die violettgefärbten Fasern sind sehr stark angegriffen.

Prüfung auf Oxycellulose: Sehr starke Anfärbung mit Methylenblau.

XI. Nach $22\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung: weiße, sehr leicht zerreibliche Masse.

Salzsäure: 1. 1,13 } Mittel: 1,19% = 1,16% Chlor.
2. 1,26 }

Gewichtsabnahme: 1. 0,64 } Mittel 0,66%.
2. 0,68 }

Mikroskopische Prüfung: violettgefärbtes, strukturloses Pulver.

Prüfung auf Oxycellulose: tief dunkelblaue Anfärbung mit Methylenblau.

Nach jeder Chlorierung wurde auch das Waschwasser der chlorierten Masse mit Ligninreagenzien geprüft. Hierbei trat in keinem Falle eine sichtbare Reaktion ein.

Die Ergebnisse der Chlorierungen wurden graphisch aufgenommen.

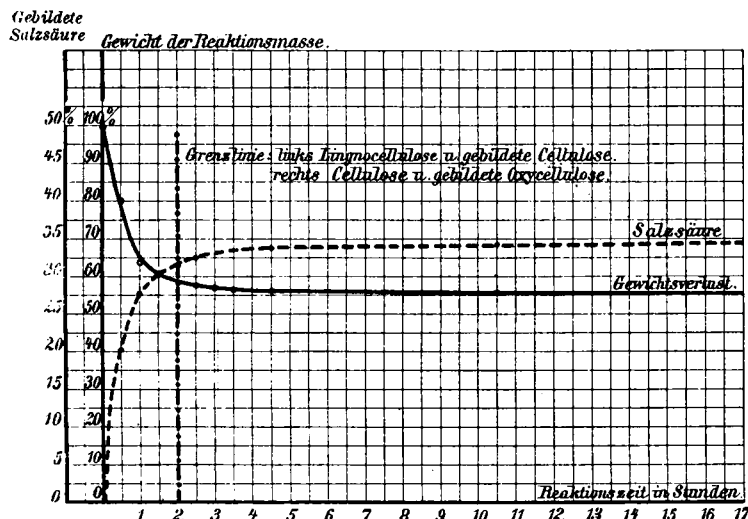
Die Kurve für die Salzsäure wurde in der Weise aufgenommen, daß aus ihr zu ersehen ist, wieviel Salzsäure nach einer gewissen Zeit überhaupt vorhanden war. Die Kurve entspricht also nicht den Einzelwerten für jede Unter-

¹⁶⁾ Die Prozentzahlen beziehen sich in allen Fällen auf harz- und aschefreies, absolut trockenes Holz.

¹⁷⁾ Die Bestimmungen 1 und 2 beziehen sich bei „Salzsäure“ und „Gewichtsabnahme“ stets auf zwei Parallelchlorierungen. Jede Bestimmung ist wiederum das Mittel aus mindestens zwei Bestimmungen.

brechung — diese finden sich im Protokoll der Einzelversuche — sondern der jeweils vorhandenen Gesamtsalzsäure. Ebenso ist aus der Kurve für die Gewichtsabnahme in jedem Zeitpunkt der Gesamtgewichtsverlust zu ersehen und zu berechnen, wenn man die Gewichtsprozente der Reaktionsmasse von 100 abzieht.

Aus dem Verlauf der Kurven ersieht man, daß die Bildung der Salzsäure entsprechend der Gewichtsabnahme der Fasermasse vor sich geht, und daß die Reaktion in ihrem ersten Teil außerordentlich schnell verläuft, derart, daß schon nach einer halben Stunde am meisten Salzsäure erzeugt worden ist. Nach dieser Zeit hat die Holzmasse auch den größten Gewichtsverlust erlitten, nach dieser Zeit ist somit auch der größte Teil des Lignins entfernt worden. Bis zum Ende der zweiten Stunde sind die Salzsäureproduktion und dementsprechend die Gewichtsabnahme in jedem einzelnen Zeitpunkt zwar noch merklich groß, er-



reichen aber nicht mehr die Höhe wie am Schluß der ersten halben Stunde. Der Zuwachs an Salzsäure und der Gewichtsverlust werden demgemäß immer geringer. Besonders von der zweiten Stunde ab verläuft die Reaktion nur noch sehr langsam. Dagegen zeigen bei längerer Einwirkung von Chlor, nach $11\frac{1}{2}$ Stunden, die Einzelwerte für die Salzsäure wieder eine Zunahme, während das Gewicht der Fasermasse größer wird. Diese Steigerung hält bis zur Beendigung des Versuches, nach $22\frac{1}{2}$ Stunden, an.

In guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen stehen einerseits die Bildung von Oxycellulose während der Chlorierung, wie sie sich im einzelnen bei der jedesmaligen Prüfung der Fasermasse mit Methylenblau offenbart, andererseits das Verhalten der Fasermasse zu den Ligninreagenzien und die Ergebnisse der mikroskopischen Prüfung. Während der normalen Chlorierung, also bis zu dem Zeitpunkt, wo fast alles Lignin entfernt ist, entsteht nur äußerst wenig Oxycellulose. Denn einerseits ist zu Anfang der Chlorierung nur wenig Cellulose für die Oxydation vorhanden, andererseits wird die freigelegte Cellulose offenbar vor dem Angriff des Chlors geschützt, solange noch Lignin vorhanden ist. So ist es ja auch bei der Bleiche von Zellstoff mit Hypochloriten. Erst wenn alles Lignin entfernt ist, also jenseits der Grenzlinie in der graphischen Darstellung, bildet sich merklich Oxycellulose, und ihre Menge nimmt nun bei längerer Einwirkung von Chlor rasch zu, so daß nach $10\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung fast alle Cellulose, nach $22\frac{1}{2}$ Stunden alle Cellulose in Oxycellulose umgewandelt worden ist. Aus dieser starken Oxycellulosebildung erklärt sich die Zunahme in den Einzelwerten der Salzsäure und des Gewichts der Fasermasse.

Jene Grenzlinie wird ferner bestimmt durch das Verhalten der chlorierten Masse gegen die üblichen Ligninreagenzien: Phloroglucin- und Anilinsulfatlösung und durch die Färbung der Masse mit Chlorzinkjodlösung unter dem Mikroskop. Schon nach $\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung gibt die Masse mit diesen Stoffen keine Reaktion mehr,

während die übrigen Ligninreaktionen, mit Ausnahme der übrigens wenig zuverlässigen Ferrocyanidreaktion, und die Gelbfärbung mit Chlorzinkjodlösung unter dem Mikroskop, — erst nach 2-stündiger Chlorierung verschwunden sind. Das Ergebnis ist beachtenswert, wenn man bedenkt, daß nach $\frac{1}{2}$ -ständiger Chlorierung noch 79,5% der ursprünglichen Holzmasse vorhanden sind, hier ist also sicherlich noch nicht alles Lignin aus dem Holze entfernt. Die Reaktionen mit Phloroglucin und mit Anilinsulfat sind also nicht als typische Ligninreaktionen anzusehen.

Sie sind offenbar auf Verunreinigungen des Lignins zurückzuführen und kommen in kleineren Mengen als das eigentliche Lignin im Holze vor — eine Vermutung, die Klason¹⁸⁾ und andere Forscher schon ausgesprochen haben, und die hier ihre Bestätigung findet. Sind andererseits diese Farbenreaktionen auf Aldehydgruppen aromatischer Körper zurückzuführen, so verschwinden sie offenbar deshalb, weil solche Aldehydgruppen dem Chlor gegenüber sehr wenig widerstandsfähig sind.

Als typische Ligninreaktionen müssen nach unserer Untersuchung aber angesehen werden: die Mäulesche Reaktion, die auf eine Chinonform des Lignins schließen läßt, ferner die Gelbfärbung mit Chlorgas, die Schwarzfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure, die Gelbfärbung mit Chlorzinkjodlösung unter dem Mikroskop und bis zum gewissen Grade auch die Ferrocyanidreaktion¹⁹⁾. Erst wenn auch diese Reaktionen ausbleiben, haben wir es mit ligninfreier Cellulose zu tun, erst dann beginnt, wenn auch zunächst nur unwesentlich, die oxydierende und zerstörende Einwirkung des Chlors auf die Cellulose.

Die anfängliche Salzsäureproduktion steht in keinem Verhältnis zum Gehalt der Fasermasse an Oxycellulose: die Salzsäuremenge ist sehr groß, der Gehalt der Fasermasse an Oxycellulose kaum nennenswert. Diese anfänglich starke Salzsäureproduktion kann also zunächst nur auf Kosten der Chlorierung von Lignin zustande kommen, wenn sie nicht größer ist als der Chloraufnahme des Lignins entspricht. Die folgende Untersuchung sollte diese Frage entscheiden.

3. Das Verhältnis der gesamten Salzsäuremenge zur Chloraufnahme des Holzes.

Um das Verhältnis zu ermitteln, wurde die gesamte Salzsäuremenge, die sich während der Chlorierung von 2 Stunden gebildet hatte, und die Aufnahme des Holzes an Chlor während der ganzen Dauer des Vorgangs bestimmt.

a) Bestimmung der Salzsäure. Je 3 verschiedene, genau abgewogene Mengen Holzmehl wurden wie oben beschrieben 2 Stunden lang chloriert. Die nach jeder Chlorierung erhaltenen Waschwasser wurden vereinigt, auf dem Wasserbade eingeeengt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein titriert.

Die nach 2-stündiger Chlorierung gebildete Salzsäure betrug²⁰⁾ bei diesen 3 Parallelversuchen:

- | | |
|-------------------------|--|
| 1. 32,30% = 31,4% Chlor | } Mittel: 32% Salzsäure = 31,1% Chlor. |
| 2. 31,80% = 30,9% „ | |
| 3. 31,90% = 31,0% „ | |

Bei den Einzelversuchen erhielten wir nach 2 Stunden im ganzen 31,76% Salzsäure.

b) Bestimmung des vom Holz gebundenen Chlors. Je 3 verschiedene, genau abgewogene Mengen Holz wurden, wie oben beschrieben, 2 Stunden lang chloriert. Nach jeder Unterbrechung wurde zunächst die Salzsäure mit Wasser ausgewaschen. Sodann behandelten wir den Tiegelinhalt mit 1%iger Natronlauge, wodurch alle gechlorten Reak-

¹⁸⁾ Klason, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes. Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, Berlin 1911.

¹⁹⁾ Vgl. hierzu Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 369. Hier wird besonders die Mäulesche Reaktion als typisch bezeichnet, eine Behauptung, der von Grafe widersprochen worden ist.

²⁰⁾ Die Prozentzahlen für Salzsäure und für Chloraufnahme beziehen sich in allen Fällen auf harz- und aschefreies, absolut trockenes Holz.

tionsprodukte der Masse herausgelöst wurden. Die alkalischen Lösungen wurden vereinigt, auf dem Wasserbade eingengt und im Nickeltiegel, unter Benutzung eines Ölbadess vorsichtig zur Trockne verdampft. Wir erhöhten dann die Temperatur für $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 350° und erhielten so eine Schmelze, die das Chlor als Natriumchlorid enthält. Die Schmelze laugten wir nach dem Erkalten mit Wasser aus, filtrierten die Lösung, versetzten das Filtrat mit Silbernitratlösung und erhielten so auf die übliche Weise alles Chlor als Chlorsilber.

Nach 2-stündiger Chlorierung waren bei diesen 3 Parallelversuchen vom Holz aufgenommen worden:

- | | |
|----------------|------------------------|
| 1. 9,43% Chlor | } Mittel: 9,47% Chlor. |
| 2. 9,51% „ | |
| 3. 9,48% „ | |

Wir sehen also, daß bei der Chlorierung von Fichtenholz mehr Chlor verbraucht wird zur Bildung von Salzsäure als das Holz aufnimmt, also mehr Salzsäure entsteht als dem Chlorid entsprechen würde. Dies wurde — wie eingangs schon erwähnt — auch von Cross und Bevan für Holz festgestellt. Diese fanden für Fichtenholz, das aber vorher $\frac{1}{2}$ Stunde mit 1%iger Natronlauge ausgekocht worden war, eine Chloraufnahme von 7,5%, während sich 23,5% Salzsäure gebildet hatten²¹⁾. Diese Zahlen sind jedoch — wie auch alle ihre anderen auf Holz bezüglichen Angaben — nach der wiederholten Äußerung der genannten Forscher nur als vorläufiges und nicht als endgültiges Ergebnis zu betrachten.

Auf welche Weise ist nun jenes Mehr an Salzsäure entstanden? Daß eine Oxydation der Cellulose nicht in Frage kommt, ersieht man aus dem Verlauf der Chlorierung und der Prüfung der Cellulosepräparate. Cross und Bevan haben schon die Vermutung ausgesprochen, daß vielleicht die gesamte gefundene Säure nicht ausschließlich Salzsäure sei, sondern daß auch saure Zersetzungsprodukte der Lignocellulose, wie z. B. Essigsäure, an der als „Salzsäure“ bestimmten Gesamtacidität beteiligt sein könnten.

Um diese Frage nach der Entstehung des Salzsäureüberschusses zu entscheiden, mußte deshalb neben der Bestimmung der Gesamtacidität durch Titrieren mit Natronlauge eine gesonderte Bestimmung der wirklich vorhandenen Salzsäure einhergehen.

Wir haben²²⁾ deshalb bei einem neuen Chlorierungsversuch, der genau wie die vorigen durchgeführt wurde, in einem Teil der vereinigten und von gelöstem Chlor befreiten Waschwasser zunächst die Gesamtacidität wie bisher bestimmt, einen andern Teil aber mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung versetzt und auf bekannte Weise die wirklich vorhandene Salzsäure als Chlorsilber ermittelt.

c) Bestimmung der wirklich vorhandenen Salzsäure. Zusammen mit Herrn Th. Blasweiler.

1. Die Bestimmung der Gesamtacidität durch Titration²³⁾ mit $\frac{1}{10}$ -n Natronlauge ergab im Mittel 27,75% Salzsäure.

2. Bestimmung als Chlorsilber. I. 50 ccm Waschwasser ergaben 0,0458 g AgCl = 1,832 g AgCl in 2 Litern Waschwasser.

II. 50 ccm Waschwasser ergaben 0,0460 g AgCl = 1,840 g AgCl in 2 Litern Waschwasser.

Daraus ergibt sich ein mittlerer Gehalt von 0,4676 g HCl für 1,682 g Holz (absoluttrocken, harz- und aschefrei) oder im Mittel 27,80% Salzsäure.

Die wirklich vorhandene Salzsäure entspricht also genau der Gesamtacidität. In Übereinstimmung hiermit verlief auch die Prüfung einer eingedampften und neutralisierten Probe des Waschwassers auf Essigsäure ergebnislos, und die Vermutung von Cross und Bevan bestätigt sich nicht. Somit bleibt nur die Annahme, daß das Lignin, vielleicht der größte Teil, dem Angriff des Chlors nicht stand-

hält, der Oxydation und dem Zerfall unterworfen wird. So wird viel mehr Chlor verbraucht als der Bildung eines „Ligninchlorids“ entsprechen würde. Daneben können an dem Überschuß an Salzsäure wohl auch Reaktionen des Chlors mit andern Nichtcellulosestoffen des Holzes beteiligt sein.

Wir wendeten uns nun den gechlorten Produkten selbst zu. Hierbei galt es zunächst, diese Produkte zu isolieren und die Ausbeute zu bestimmen. Ferner wollten wir versuchen, aus der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und seinen Eigenschaften einige Schlüsse zu ziehen.

4. Isolierung der gechlorten Reaktionsprodukte. Ausbeutebestimmung.

Hierzu kann man das in dieser Arbeit schon für andere Zwecke angewendete Verfahren benutzen, nämlich das Herauswaschen der gechlorten Produkte mit Natronlauge. Dabei besteht aber einerseits die Schwierigkeit, das Ligninchlorid von anderen, vielleicht ebenfalls entstandenen Chlorderivaten des Holzes zu trennen, andererseits ist die Gefahr vorhanden, daß das Ligninchlorid auch schon in dünner Natronlauge und in der Kälte Chlor abspaltet. Wir wählten deshalb einen anderen Weg.

Schon Cross und Bevan teilen mit, dass das Jute-ligninchlorid in Alkohol löslich ist und sich aus dieser Lösung mit Wasser wieder ausfällen läßt. Von dieser Voraussetzung gingen wir auch für die Isolierung des „Holzligninchlorids“ aus.

Nach jeweils unterbrochener Chlorierung übergossen wir die von mechanisch anhaftendem Chlor befreite Holzmasse mit absolutem Alkohol, ließen sie hierin eine Zeitlang unter öfterem Umrühren stehen und saugten dann die alkoholische Suspension durch einen Buchnertrichter ab. Nach wiederholtem Auswaschen mit Alkohol setzten wir die Chlorierung des inzwischen getrockneten Holzes fort und verfahren dann in derselben Weise wie eben beschrieben. Die gesammelten alkoholischen Lösungen wurden dann im Vakuum²⁴⁾ auf dem Wasserbade stark eingengt und schließlich in dieser konzentrierten Form in wenig Eiswasser gegossen. Nach längerem Stehen im Eisschrank hatten sich gelbe Flocken ausgeschieden, die abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen wurden und, bei 100° getrocknet, ein amorphes, dunkelgelbes Pulver ergaben. — Auch beim Verdunstlassen des Alkohols blieb ein amorphes Pulver zurück.

Bei der Ausbeutebestimmung lieferten mehrere Versuche gut übereinstimmende Werte.

1. 2,20 g absoluttrockenes Holz ergaben 0,165 g Chlorid = 7,35%.
2. 2,35 g absoluttrockenes Holz ergaben 0,165 g Chlorid = 7,02%.
3. 2,47 g absoluttrockenes Holz ergaben 0,170 g Chlorid = 6,95%.

Die Ausbeute beträgt also im Mittel 7,1%, bezogen auf absoluttrockenes Holz.

Diese Ausbeute ist recht klein. Deshalb ist zunächst anzunehmen, daß sich das Chlorid mit Alkohol nur schwer und deshalb unvollständig herauslösen läßt. Andererseits dürfte es wohl gelingen, aus der jedesmal unter Vakuum einzudampfenden Mutterlauge noch einiges an Chlorid zu erhalten. Andererseits ist die Ausbeute aber so klein, daß man hierin eine Stütze für die oben ausgesprochene Vermutung erblicken kann, das Lignin werde durch Oxydation weiter abgebaut. Diese Abbauprodukte sind offenbar wasserlöslich und gehen beim Auswaschen mit Wasser verloren.

5. Zusammensetzung des gechlorten Reaktionsproduktes.

a) Elementaranalyse.

- I. 0,1725 g Chlorid ergaben 0,2975 g CO_2 und 0,0710 g H_2O ; das sind 47,05% C und 4,60% H.
- II. 0,1764 g Chlorid ergaben 0,3041 g CO_2 und 0,0723 g H_2O ; das sind 47,02% C und 4,58% H.
- III. 0,1749 g Chlorid ergaben 0,3016 g CO_2 und 0,0716 g H_2O ; das sind 47,03% C und 4,58% H.

²⁴⁾ Beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck färbt sich der Rückstand leicht schwarz.

²¹⁾ Cross und Bevan, Cellulose 1895, 195.

²²⁾ Zusammen mit Herrn Th. Blasweiler.

²³⁾ Bei diesem Versuch wurde weniger Säure erhalten, da die Chlorierung nicht ganz bis zu Ende geführt wurde. Dementsprechend ist auch die Ausbeute an Cellulose hier größer: sie beträgt 59,43% gegen 58,16% bei den früheren Versuchen.

Das Produkt enthält also im Mittel 47,03% Kohlenstoff und 4,59% Wasserstoff.

b) Chlorgehaltsbestimmung.

Hierzu schlugen wir zwei Wege ein, einmal die Abspaltung des Chlors durch Schmelzen mit Ätznatron²⁵⁾, oder Ätzkali und ferner das gewöhnliche Verfahren von Carius.

Eine gewogene Menge Chlorid wurde mit wenig gepulvertem Ätzkali in einem Nickeltiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis auf 300–400° erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Abkühlen mit Wasser ausgelaugt. In der von Kohleteilchen durch Filtrieren befreiten Schmelzelösung bestimmten wir das Chlor als Chlorsilber in der üblichen Weise.

I. 0,2174 g Chlorid ergaben 0,1992 g Chlorsilber = 22,67% Cl.

II. 0,2246 g Chlorid ergaben 0,2060 g Chlorsilber = 22,70% Cl.

III. 0,2046 g Chlorid ergaben 0,1876 g Chlorsilber = 22,68% Cl.

Das Produkt enthält also im Mittel 22,68% Chlor.

Bei der Bestimmung nach Carius ergaben 0,1721 g Chlorid 0,1574 g Chlorsilber = 22,63% Chlor.

Als Mittel aus allen Bestimmungen ergab sich für das Produkt ein Chlorgehalt von 22,66%.

Wenn auch die Analyse stets gut übereinstimmende Werte gibt, so darf daraus doch wohl nicht auf einen einheitlichen Körper, etwa auf ein Ligninchlorid geschlossen werden. Viel wahrscheinlicher ist, daß in dem „Chlorid“ eine Mischung von chlorierten Produkten vorliegt. Denn man kann sich nicht gut vorstellen, daß das Lignin dem oxydierenden Angriff des Chlors auf das feuchte Holz standhält, um so weniger, wenn man für das Lignin einen aromatischen Kern mit Hydroxylgruppen annimmt. Ein einfacher Austausch von Wasserstoff und Chlor, der zur Bildung eines Ligninchlorids führt, kann deshalb auch wohl kaum angenommen werden. — Berechnet man andererseits eine Formel aus den gefundenen Werten, so findet man, daß die Zusammensetzung des aus dem Chlorid abgeleiteten Lignins erheblich von derjenigen abweicht, die Klason²⁶⁾ mit $C_{40}H_{42}O_{11}$ sehr wahrscheinlich gemacht hat.

Von großem Wert für die Ligninforschung wäre es, wenn man in den gechlorten Reaktionsprodukten, die zweifellos Abbauprodukte des Lignins enthalten und somit in dem Lignin selbst einen aromatischen Rest nachweisen könnte. Dies ist bisher noch nicht gelungen, wenn auch nach Klasons Untersuchungen die aromatische Natur des Lignins recht wahrscheinlich geworden ist. Der Nachweis aromatischer Reste in den gechlorten Reaktionsprodukten, wie überhaupt die Lösung des Ligninproblems durch einen Abbau mit Hilfe des Chlors dürfte, weil man mit erheblicher Oxydation zu rechnen hat, recht schwierig und kaum von Erfolg begleitet sein.

Cross und Bevan behaupten, daß aus ihrem bei der Chlorierung von Jute erhaltenen Produkt, das sie als Ligninchlorid bezeichnen, durch Sublimation Chlorchinon, durch Reduktion Trichlorpyrogallol entstehen²⁷⁾. Sie schließen auf diese Körper jedoch nur auf Grund qualitativer Reaktionen: das sublimierte Produkt gibt Blaufärbung mit Dimethylanilin, das reduzierte, mit Äther ausgeschüttelte gibt die reine Blaufärbung beim Zufügen von Bariumhydroxylösung.

Leider war es nicht möglich, weitere Beweise für die Entstehung dieser aromatischen Körper aus dem Ligninchlorid der Jute in den Arbeiten von Cross und Bevan aufzufinden. Solange aber diese Körper nicht isoliert und analysiert worden sind, darf man ihre Entstehung aus dem Ligninchlorid jedenfalls anzweifeln. Endlich entsteht nun auch die Frage, ob in dem Ligninchlorid der Jute ein einheitlicher Körper vorliegt.

Wir haben auf die verschiedenste Weise versucht, aus unserem gechlorten Produkt durch Reduktion zu Derivaten des Pyrogallols zu gelangen. Diese Versuche hatten keinen Erfolg.

²⁵⁾ Siehe 3, b.

²⁶⁾ Klason: loc. cit.

²⁷⁾ Cellulose 1895, 136.

Ebenso konnte beim Destillieren unseres gechlorten Produktes mit 12%iger Salzsäure keine Spur Furfurol nachgewiesen werden, während Cross und Bevan aus dem Ligninchlorid der Jute fast die ganze Menge Furfurol wieder finden, die man aus Jute erhält.

Die Alkalischmelze der aus dem Holz gewonnenen gechlorten Produkte führt zu reichlichen Mengen von Oxalsäure.

Aus dem organisch-chemischen Institut (Abteilung für Cellulosechemie) der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Gasglühlicht, seltene Erden und ihre radioaktiven Nebenprodukte¹⁾.

Von E. STERN.

Historische Einleitung. — Die Industrie des Gasglühlichtes ist aus den Arbeiten über die seltenen Erden hervorgegangen, die Auer von Welsbach in Wien nach 1880 ausführte. Auer fand, daß gewisse Oxydgemische, die er Erdlegierungen nannte, die Eigenschaft besitzen, in die Flamme des Bunsenbrenners gebracht, ein außerordentlich intensives Licht auszustrahlen, wenn dieses Oxydgemisch die Flamme in Form eines feinen Gewebes aus diesen seltenen Erden umhüllt. In den grundlegenden Patenten (vgl. D. R. P. 39 162, Kl. 26 vom 23./9. 1885; französisches Patent 172 064) führte Auer eine große Zahl von Erden und Erdgemischen an, die als Glühkörpermasse in Betracht kommen sollten.

Es wurden beispielsweise Mischungen von

30% Thoroxyd,
30% Zirkonoxyd,
40% Yttriumoxyd;

oder

40% Thoroxyd,
40% Lanthanoxyd,
20% Magnesia,

als geeignete Oxydmischungen angeführt.

Durch Zusatz der gefärbten seltenen Erden wurde farbiges Licht erhalten (Neodymoxyd oder Praseodymoxyd für Orange, Erbin für grün). Durch ein Zusatzpatent (41 945) wurde auch die Verwendbarkeit des reinen Thoroxydes bekannt. Von der großen Anzahl dieser Gemische genügte jedoch kein einziges auf die Dauer den Anforderungen, die die Praxis an einen brauchbaren Glühstrumpf stellen muß. Noch 1891 erzielt man mit einem normalen stehenden Brenner (C-Brenner) bei 100 l Gasverbrauch nur 20 H K. Erst durch die Entdeckung der ausgezeichneten Eigenschaft des durch geringe Mengen Ceroxyd verunreinigten Thoroxydes (Oktober 1891) wurde die Grundlage für die heutige Industrie des Gasglühlichtes gewonnen.

Dieser neue Auerstrumpf errang sich in kurzer Zeit eine beherrschende Stellung in der Gasbeleuchtung. Der Ausgangspunkt für diese merkwürdige Entdeckung lag in Beobachtungen Haitingers, denen zufolge 1% Chromoxyd oder Manganoxyd, also gefärbte Oxyde, die Lichtwirkung von Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd erhöhen. Auer folgerte daraus, daß der Zusatz geringer Mengen gefärbter Oxyde zu dem Thoroxydgerüst eine ähnliche Wirkung haben mußte, und es lag nichts näher, als das in beliebigen Mengen zur Verfügung stehende Ceroxyd zu nehmen.

Die Zusammensetzung des neuen Auerkörpers wurde anfangs geheim gehalten. Der langwierige Kampf um die freie Ausübung der Auerschen Erfindung in Deutschland endigte nach der Reichsgerichtsentscheidung vom 6./7. 1898 zu ungunsten der Auer-Gesellschaft²⁾.

¹⁾ Nach einem im Hannoverschen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag.

²⁾ Die Erfindung Auers wurde durch sein englisches Patent 124/1893, das auf den Namen Möller lautet, bekannt. Das Reichsgericht stellte sich auf den Standpunkt, daß die hierin ausgesprochene Erfindung (Thor-Cerkörper 1–3% Cer) durch die früheren Auer-