

hält als das Laubholzlignin. Innerhalb der beiden Gruppen scheinen die Methylzahlen annähernd proportional den Ligninwerten zu sein, denn die Methylzahl nimmt bei der Buche, Birke und Pappel stetig ab, was auch für das Lignin zutrifft, und sie ist, ebenso wie der Ligninwert bei der Fichte größer als bei der Kiefer.

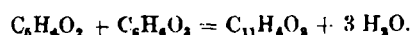
Auch der Wert für den Methylalkohol, der durch verdünnte Alkalien bereits abgespalten wird, und für Pektin (nach von Fellenberg) ist bei der Fichte und bei der Kiefer einerseits, bei den Laubholzarten andererseits ziemlich gleich. Die Werte sind aber so gering, daß die Pektinbestimmung wohl in Zukunft, wenigstens für die oben untersuchten Holzarten, insbesondere bei der Analyse für industrielle Zwecke, fortfallen kann, zumal sie ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt.

Wichtiger scheint die saure Hydrolyse von Schorger zu sein. Die Essigsäurezahlen sind für die Laubholzarten, insbesondere für Birke und Pappel, ziemlich beträchtlich, wesentlich geringer aber für Fichte und Kiefer. Bemerkenswert sind die hohen Zahlen für Birke und Pappel gegenüber derjenigen der Buche. Die ermittelten hohen Acetylzahlen entsprechen in ihrer Größenordnung den bei der Trockendestillation gefundenen Essigwerten. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß hier alle flüchtigen organischen Säuren als Essigsäure berechnet wurden, sicherlich aber ein Teil der Säuren als Ameisensäure vorhanden war. Vielleicht lohnt es, die Ameisensäure gesondert zu bestimmen, um gegebenenfalls weitere charakteristische Unterschiede aufzufinden.

Die hohen Acetylzahlen der Laubhölzer stehen vielleicht zu der in der Praxis ermittelten Tatsache in Beziehung, daß Laubhölzer bei der Sulfatkochung stark hasenhaltige Kochflüssigkeiten erfordern; die Base ist vielleicht zur Absättigung der reichlich abgespaltenen organischen Säure nötig.

Über den Stickstoff- und Proteingehalt ist nichts besonderes zu sagen.

Dagegen muß bezüglich der Furfuralbestimmung betont werden, daß Unstimmigkeiten dadurch entstehen können, daß man bei Anwendung der Methode von Tollens und Böddener¹⁹⁾ entweder die Kröber'sche Pentosantabelle oder die alte von Tollens gegebene Formel zur Berechnung benutzt, da bei dieser Methode der Phloroglucidniederschlag eine andere Zusammensetzung hat als bei der ursprünglichen Methode von Tollens, worauf Schwalbe²⁰⁾ bereits hingewiesen hat. Bei der ursprünglichen Arbeitsweise von Tollens verläuft nämlich die Reaktion zwischen dem überdestillierten Furfural und dem zugesetzten Phloroglucid nach der Gleichung: $C_6H_4O_2 + C_6H_4O_2 = C_{11}H_4O_4 + H_2O$ ²¹⁾, während die Reaktion bei der von Tollens und Böddener (a. a. O.) abgeänderten Methode folgendermaßen verläuft:



Daraus geht hervor, daß nach der abgekürzten Methode von Böddener und Tollens der Niederschlag weniger Wasserstoff und Sauerstoff enthält, also im Verhältnis zu dem vorhanden gewesenen Furfural auch weniger wiegt.

Der Pentosangehalt ist bei den Nadelhölzern wesentlich geringer als bei den Laubholzarten, er beträgt nur etwa die Hälfte. Der Methylpentosangehalt ist sehr gering, nur bei Fichte und Kiefer ist er erwähnenswert. Den Methylfurfuralgehalt besonders zu berechnen, schien nicht angängig, da hierfür noch keine Versuchsergebnisse vorliegen und aus der Menge des in Alkohol gelösten Phloroglucids allein nicht auf das Methylfurfural geschlossen werden kann, weil ein Teil des Gesamtphloroglucids in den 400 ccm der Fällungslösung bleibt. Die Werte sind daher nach der empirischen Formel von Tollens und Ellet und der Tafel von Tollens und Mayer, wie schon erwähnt, berechnet und können zumal bei den geringen in Betracht kommenden Mengen nur angenähert sein. Insbesondere ist dabei zu berücksichtigen, daß die Methodik der Methylpentosanbestimmung noch durchaus unsicher ist, wie schon von Tollens selbst und später häufig in der Literatur erwähnt ist. Aus diesen Gründen sind die Methylpentosanzahlen von sehr zweifelhaftem Wert; man wird sie wohl in Zukunft für industrielle Untersuchungen weglassen können.

¹⁹⁾ Tollens und Böddener, Journ. f. Landwirtschaft 1910, 232.

²⁰⁾ Angew. Chem. 31, I, 50 [1918].

²¹⁾ Counciler, Chem.-Ztg. 18, 966 [1894]. Tollens und Kröber, Journ. f. Landwirtschaft 1900, 370, hatten ursprünglich die Reaktionsgleichung: $C_6H_4O_2 + C_6H_4O_2 = C_{11}H_4O_4 + 2 H_2O$ angenommen. Vgl. Goodwin und Tollens, Ber. 37, 315 [1904].

Die Werte für Cellulose nach Cross und Bevan bewegen sich bei allen 5 Holzarten in etwa denselben Grenzen. Allerdings besteht diese Cellulose bei Nadelhölzern zu etwa 10%, bei Laubhölzern zu 20—29% aus Pentosan. Möglicherweise bleiben beim Chlorierungsprozeß aber auch noch andere Kohlenhydrate von derselben Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse, wie sie dieses Pentosan besitzt, in der Cellulose zurück. Aus diesen Zahlen kann man auch nicht die beim Aufschließprozeß zu erwartende technische Ausbeute berechnen. Diese beträgt ja höchstens 50 %; dabei handelt es sich um Cellulosen, die noch 5—10% Pentosan enthalten.

Die Werte für Asche, Harz, Pentosan und Lignin stimmen ungefähr mit den schon früher von König und Becker (a. a. O.) gefundenen Werten überein.

Vergleicht man die Zahlenwerte für deutsche Hölzer mit denen von Schorger für amerikanische Holzarten mitgeteilten, so ergibt sich eine ebenfalls ziemlich weitgehende Übereinstimmung, sofern man Nadel- und Laubhölzer einander gegenüberstellt. Im einzelnen ergeben sich freilich Abweichungen. Ob es sich hierbei um Gesetzmäßigkeiten handelt, kann erst auf Grund eines sehr umfangreichen Zahlenmaterials entschieden werden. Erschwert wird ein Vergleich besonders dadurch, daß Schorger Linde, Birke und Ahorn untersuchte, während wir Buche, Birke und Pappel (Aspe) zum Gegenstand unserer Untersuchungen machten.

Bemerkenswert ist der hohe Methylpentosangehalt der amerikanischen Yellowbirch (Betula lutea) im Betrage von 2,60, dem gegenüber die deutsche Birke (Betula verrucosa) nur 0,84% aufzuweisen hat. Es würde jedoch voreilig sein, weitgehende Schlüsse aus dem vorliegenden bescheidenen Versuchsmaterial zu ziehen; insbesondere da, wie eingangs erwähnt wurde, bei unserem Versuchsmaterial eine ganze Anzahl von unter Umständen wichtigen Faktoren unberücksichtigt bleiben mußte. Es können sich vor allem — nach älteren Untersuchungen zu schließen — erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung bei verschiedenen altrigen Hölzern ergeben. Es wird ferner nicht gleichgültig sein, ob die Holzproben an der Stammbasis oder nahe dem Wipfel entnommen sind, ob es sich um Kern- oder Splintholz, um älteste oder jüngste Jahresringe, um Winterfällung oder Frühjahrsfällung handelt. Auch der Standort des Holzprobe liefernden Baumes und die Bodenzusammensetzung mag von Einfluß sein. Die Berücksichtigung aller dieser Faktoren bedingt außerordentlich umfangreiche Untersuchungen. Aus bestimmten Gründen werden wir solche zunächst bei deutschen Erlenarten (Weißerle, Alnus incana, und Schwarzerle, Alnus glutinosa) und bei der Pappel (Populus tremula) durchführen. [A. 93.]

Noch einmal: „Glasartig erschmelzbares Porzellan.“

Erwiderung von Dr. Ed. Moser, Berlin.

(Eingeg. 2./5. 1919.)

Die Entgegnung von Dr. Singer in Angew. Chem. 32, I, 103 kann nicht unwidersprochen bleiben. Zunächst zur Feststellung: meine Formulierung „soll es der Porzellanfabrik Rosenthal gelungen sein“ sollte in keiner Weise einen Zweifel in die Richtigkeit der Veröffentlichung Dr. Singers setzen. Der Ton meiner Formulierung liegt auf „gelungen“. Wenn das zu Mißverständnissen Anlaß gegeben haben sollte, bedauere ich das. Dr. Singer in seinem Vortrag sowie die Firma Rosenthal in ihren Veröffentlichungen bringen die Nachricht von dem glasartig erschmelzbaren Porzellan in einer Weise, daß die Nichtfachwelt unbedingt der Ansicht sein mußte, einer absolut neuen Errungenschaft gegenüberzustehen. Daß der Erfolg ein derartiger war, zeigt auch die Tatsache, daß sogar die Tagespresse von dieser „Errungenschaft“ in der Porzellantechnik seinerzeit Notizen brachte. Demgegenüber war es lediglich meine Absicht, in meiner Formulierung und den folgenden Zeilen meines Artikels (Angew. Chem. 31, I, 248 [1918]) die Neuartigkeit und Bedeutung dieses „Gelingens“ auf das meiner Meinung nach richtige Maß zurückzuführen.

Wenn Dr. Singer in diesem Zusammenhange in seinem Vortrage und jetzt in seiner Erwiderung der Staatlichen Porzellan-Manufaktur zubilligt, daß sie „gleichzeitig und unabhängig von uns

(Rosenthal)“ analoge Gefäße konstruiert hat, so liegt darin eine Verschiebung der Schwierigkeit bei der Konstruktion der Gefäße auf das verkehrte Gebiet. Gerade im Zusammenhange mit der Erwiderung Singers muß es den Anschein erwecken, als ob diese Schwierigkeit in dem Abschmelzen des Evakuierungsröhrchens liege, und als ob die Errungenschaft darin zu suchen sei, daß man dafür ein geeignetes Porzellan jetzt erst gefunden habe. Das ist aber keineswegs der Fall. Das für die Gefäße wie für die Röhrchen benutzte Porzellan ist das längst vorhanden gewesene und in keiner Weise abgeänderte Hartporzellan der Staatlichen Porzellan-Manufaktur. Meine Äußerung auf Seite 3 meines Aufsatzes (Vertraulicher Sonderabdruck der Zeitschrift für angewandte Chemie 1918): „Es war auch nicht von vornherein abzusehen, ob es gelingen würde, einen solchen Abschluß zu finden (für Gefäße für flüssige Luft aus Porzellan),“ bezieht sich auf eine ganz andere Schwierigkeit bei der Herstellung dieses Verschlusses, die näher darzulegen hier nicht der Ort ist. Jedenfalls bezog sie sich nicht auf das Abschmelzen als solches, das hier schon längst bekannt war. Das hindert natürlich nicht, daß die Schwierigkeit, ein zum Abschmelzen geeignetes Porzellan zu finden, für die Firma Rosenthal vielleicht vorhanden gewesen ist, die sich ja bekanntlich erst seit kürzerer Zeit mit der Herstellung technischer Porzellane beschäftigt.

Wenn ich in meinem Artikel (Angew. Chem. 31, I, 248 [1918]) sagte, daß „alles bequem mit einem Sauerstoffgebläse aus freier Hand ausgeführt werden könnte“, so bezieht sich das natürlich lediglich auf meine Versuche an den kleinen Tiegeln und Röhrchen, das widerlegt aber nicht meinen in dem genannten Artikel etwas später aufgestellten Satz: „Im übrigen dürfte das Anbringen von nachträglichen Änderungen an komplizierten, größeren Porzellanapparaturen wegen der starken dabei entwickelten Hitze und der nicht übermäßig großen Handlichkeit des Sauerstoffgebläses immerhin seine Schwierigkeiten haben.“ Daß die Methode, da das geeignete Porzellan dafür vorhanden ist, an sich theoretisch anwendbar ist, habe ich nicht bestritten. Ich bin nur der Meinung, daß sich der praktischen Betätigung derselben derartige Schwierigkeiten in den Weg stellen, daß es sich nicht lohnt, ein solches Aufhebens von ihr zu machen; der Porzellantechnik stehen bequemere Wege offen. Doch darüber zu streiten, dürfte keinen Sinn haben. Der Erfolg wird zeigen, wer von uns recht hat.

Zusammenfassend möchte ich noch einmal sagen: Mir kommt es in meinen Ausführungen gegen Singer lediglich darauf an, zu zeigen, daß ein solches glasartig erschmelzbares Porzellan für die Porzellantechnik schon längst vorhanden war, daß die Fabrikation

eines solchen also vielleicht für die Firma Rosenthal, nicht aber für die Porzellantechnik im allgemeinen eine neue Errungenschaft darstellt.

Erwiderung

von Dr.-Ing. Felix Singer in Selb, Bayern.

Es ist allgemein bekannt, daß die Staatl. Porzellan-Manufaktur in Berlin seit Jahrzehnten Hartporzellan erstklassiger Qualität für chemische und technische Zwecke herstellt, und daß die Porzellanfabrik Rosenthal & Co. A.-G. in Selb erst im Kriege mit analogen Erzeugnissen an die Öffentlichkeit getreten ist. Die Erzeugung von Sprengluftgefäßen aus Porzellan erfolgte in beiden Fabriken gleichzeitig und unabhängig voneinander und damit auch das glasartige Erschmelzen von Porzellan. Diese Tatsache ist der Manufaktur nicht erst in der Polennik „zugebilligt“, sondern selbstverständlich bereits in dem ersten Vortrag betont worden. Eine Widerlegung dieser Gleichzeitigkeit oder der Beweis einer anderen Reihenfolge ist von Dr. Moser auch jetzt nicht erbracht. Aus diesem Grunde entspricht seine Behauptung, „daß die Porzellanfabrik Rosenthal mit ihrem glasartig erschmelzbaren Porzellan durchaus nichts Neues gebracht hat, sie hat lediglich damit etwas erreicht, was andere Fabriken schon lange haben“, nicht den Tatsachen. Es wird vielmehr festgestellt, daß die Manufaktur seit Jahrzehnten wohl ein technisches Porzellan besaß, das an sich glasartig erschmelzbar ist, jedoch haben seine Erzeuger diese Tatsache weder gewußt noch vor Rosenthal benutzt (das Ei des Kolumbus), und dies ist wohl der Hauptpunkt. Das wirkliche Erschmelzen des Porzellans erfolgte in der Manufaktur nicht früher als bei Rosenthal.

Die Herstellung der Sprengluftgefäße erfolgt nach allgemein gültigen, porzellantecnischen Methoden (vgl. auch D.R.P. Nr. 144353 und 158073), die der Manufaktur nicht größere Schwierigkeiten bereitet haben dürften als Rosenthal, das Evakuieren erfolgt ebenfalls nach dem für Glas- und Metallgefäße längst feststehenden Verfahren. Lediglich das Abschmelzen des Evakuierungsröhrchens an den Porzellangefäßen ist neu. Daher ist auch jetzt noch der bereits zitierte Satz Dr. Mosers, „es war daher auch nicht von vornherein abzusehen, ob es überhaupt gelingen würde, einen solchen Abschluß zu finden“, trotz seiner gegenteiligen — wenn auch nicht begründeten — Angabe in dem gedeuteten Sinne zu verstehen.

[A. 91.]