

fabriken auftretende Hautkrankheit wird von A. d. B a g e t und A. S l o s s e (Compt. rend. **168**, 704—706) als Arsenvergiftung angesprochen. — Eine schnelle Methode zur Wasserbestimmung im Teer gibt P. S m i t (Chem. Weekblad **16**, 852—854) an; es ist eine Destillationsmethode, nur daß von der angewandten Menge ein Teil im ganzen erhitzt wird, während der Rest in kleinen Mengen so zugegeben wird, daß die Temperatur im Destillationsgefäß nicht unter 100° fällt. — Auch W. S p a l t e h o l z (Chem. Weekblad **15**, 1546 bis 1548) beschreibt eine Wasserbestimmungsmethode. — H. J. W a t e r m a n n und F. H. C. B a r k h u y s e n (Chem. Weekblad **16**, 1251—1257) üben Kritik an dem Kohlenstoffbestimmungsverfahren im Teer, wie es die niederländische Reichskohlenverteilung vorschreibt, und geben die Ergebnisse anderer Methoden an, die sich nach ihrer Ansicht besser eignen. — J. M. W e i s s (J. Ind. Eng. Chem. **10**, 817—823, 911—916, 1006—1012) teilt eine Reihe von Untersuchungsverfahren mit, die in der amerikanischen Kohlenteerindustrie üblich sind. — H. G. C o l m a n und E. W. Y e o m a n (J. Soc. Chem. Ind. **38**, T. 57—68, 152) besprechen die Grundlagen und die Ausführung der Benzol-, Toluol- usw. Bestimmung im Kohlenteer und in den Zwischenprodukten der Teerdestillation und teilen ihre diesbezüglichen Erfahrungen mit. — Die Bedeutung physikalischer Methoden für die Kohlenteerindustrie erörtert W. J. H u f f (J. Ind. Eng. Chem. **10**, 1016—1019). —

T i e f t e m p e r a t u r t e e r. H. S t r a c h e und M. D o l c h (Montan. Rundsch. **11**, 409 ff.) veröffentlichen die Ergebnisse einer ausgedehnten Untersuchung über die Zusammensetzung von Braunkohletereern, hauptsächlich von Vorkommen der ehemaligen österr.-ungarischen Monarchie. Die Untersuchung erfolgte nach dem von F. F i s c h e r angegebenen Verfahren. — W. S c h n e i d e r hat (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 150—163), um eine möglichste Annäherung der böhmischen Braunkohle an die Steinkohle festzustellen, das Bitumen von zwei böhmischen Braunkohlen untersucht; es haben sich aber hierbei nur Ähnlichkeiten mit der deutschen Braunkohle ergeben. — Über den Stand der Schmierölherstellung aus Urteer gibt die M i n e r a l ö l v e r s o r g u n g s g e s e l l s c h a f t in ihren Täglichen Ber. über die Petroleumind. **1919**, Nr. 26, Kenntnis. — Die A l l g e m e i n e G e s e l l s c h a f t f ü r C h e m i s c h e I n d u s t r i e (D. R. P. 310 653) erhält aus der hochsiedenden Fraktion des Urteers ein viscoses Schmieröl, indem die Fraktion nach Be- freiung von ihren sauerstoffhaltigen Bestandteilen mit flüssiger schwefliger Säure behandelt, und die dabei entstehende Lösung von dem sich abscheidenden Paraffin getrennt wird. Das Produkt soll eine Viscosität bis zu 10° E. bei 50° haben. — F. F i s c h e r und W. G l u u d (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 39—45) haben aus der Fraktion 200—300° eines Steinkohlenurteers ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Paraffin abgesondert. — Bei der langsamen Zersetzungsdestillation haben F. F i s c h e r und W. S c h n e i d e r (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 122—149) aus Braunkohletereer durch Spaltung der hochmolekularen, über 300° siedenden Anteile auch Benzine mit teilweise unter 100° siedenden Teilen erhalten. Diese Benzine haben dem Petroleumbenzin gegenüber die Nachteile des scharfen, auch durch Raffination nicht zu entfernenden Geruches und des hohen Gehaltes an ungesättigten Verbindungen. — Versuche von W. G l u u d (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 46—65) über die Gewinnung von Leuchttönen, Treibölen und dergleichen aus Steinkohle haben ergeben, daß sich aus den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenurteers die gleichen Produkte herstellen lassen wie aus Braunkohlenschwelteer. — Die Frage, ob sich aus den Bestandteilen des Steinkohlenurteers Cumaronharz gewinnen läßt, beantworten G l u u d und B r e u e r (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 238—242) auf Grund ihrer Versuche dahin, daß sich aus den Kohlenwasserstoffen der Fraktion 155—185° dieses Harz nicht herstellen läßt, daß jedoch die Phenole des Urteers bei Krackdestillation und Verarbeitung der in Frage kommenden Fraktion Cumaronharz ergeben. Daraus wird geschlossen, daß die Cumaronharze ihre Bildung in erster Linie der Überhitzung von primär gebildeten Urteerphenolen verdanken. — F. F i s c h e r und G l u u d (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 109—121) haben ferner die Eigenschaften und die Verwendbarkeit der aus Urteer durch einfache Destillation ohne Entfernung der Phenole erhaltenen Produkte festgestellt. — Was die Unterschiede des Braunkohlenurteers von gewöhnlichem Schwelteer anlangt, so sind dieselben nicht so groß, wie die Unterschiede zwischen Steinkohlenurteer und gewöhnlichem Steinkohletereer. Sie sind mehr quantitativer Natur, wie F. F i s c h e r und W. S c h n e i d e r (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 200—212) gefunden haben. Zur raschen Orientierung dient ein Verfahren, das die quantitative Bestimmung des in Petroleumäther unlöslichen gestattet: Braunkohlenurteere ergeben einen höheren Prozentgehalt an Unlöslichem (über 30%) als andere Braunkohletereere (unter 10%). Von Steinkohlenurteer unterscheidet sich Braunkohlenurteer durch seine Konsistenz und durch seinen Methoxygehalt. — E. E r d m a n n (Braunkohle **17**, 425—428, 435—437) macht den Vorschlag, Braunkohletereer mit Hilfe von Aceton aufzuarbeiten, eine Methode, die vorher aber auch schon von F. F i s c h e r, W. G l u u d, W. S c h n e i d e r und H. T r o p s c h angewendet worden ist. — Eine andere, vielversprechende Verwertungsart von Braunkohletereer ist die Oxydation der Braunkohlen-

teeröle zu Fettsäuren und Verarbeitung der letzteren zu Seifen. Es kommen hier vor allem die Patente von C. H a r r i e s, E. A l b r e c h t und R. K o e t s c h a u (D. R. P. 314 745, 314 746, 314 747) in Betracht, ferner die Versuche von B e r g m a n n (Angew. Chem. **31**, I, 69), der Paraffin mit Luft zu Fettsäuren oxydiert hat.

N a p h t h a l i n. Aus hydrierten Naphthalinen oder Naphtalin-abkömmingen werden durch Polymerisation Verbindungen erhalten, die als Schmierölsatz dienen können. Das Verfahren zur Herstellung dieser Körper ist der T e t r a l i n G. m. b. H. (D. R. P. 309 178) geschützt. — Die Verwertung von Naphthalin zur Energieerzeugung in Naphthalinmotoren ist schon bekannt. Eine von F. S c h r ö d e r (D. R. P. 312 189) konstruierte Maschine benutzt als Wärmeträger des zum Schmelzen des Naphthalins dienenden Wärmestromkreises eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt über 100°. Dieser Wärmestromkreis wird als Wärmequelle für den zum Anwärmen der Maschine dienenden Wasser als Wärmeträger führenden Wärmestromkreis verwendet.

G a s r e i n i g u n g s m a s s e. A. H u t i n (Rev. de chimie ind. **27**, 147—150) beschreibt drei Methoden zur Verarbeitung von Gasreinigungsmaße: 1. Gewinnung von Schwefel, Ammoniak, Rhodansalzen und Ferrocyaniden, 2. Gewinnung von unreinem Schwefel neben den Salzen wie in 1, und 3. Wiedergewinnung des Schwefels als SO₂ oder in Form von Polysulfiden. — Da die Bestimmung des Schwefels in ausgebrauchter Masse mit Schwefelkohlenstoff zu hohe Resultate gibt, so schlägt W. D i a m o n d (J. Soc. Chem. Ind. **37**, T. 336—337) eine Vorbehandlung mit Benzol vor. Die Benzolauszüge müssen aber, da sie Teile von Schwefel enthalten, zur Bestimmung desselben oxydiert, und der S als BaSO₄ gewogen werden. — T w i s s e l m a n n (Chem.-Ztg. **42**, 558) bestimmt den Reinschwefel, indem er aus einem Teil des Schwefelkohlenstoffextraktes den Schwefel durch Erhitzen sublimiert und den Rückstand wägt. — Eine Verbesserung des D r e h s c h m i d t s chen Extraktionsaufsatzes zur Schwefelextraktion beschreibt K. F u n c k (Chem.-Ztg. **42**, 534). [A. 112.]

Über Essigsäureabspaltung aus Holz und Lignin.

(Erwiderung auf die Mitteilungen von H a n s P r i n g s h e i m und H a n s M a g n u s¹).

Von C A R L G. S C H W A L B E und E R N S T B E C K E R.

(Mitteilungen aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie in Eberswalde.)

(Eingeg. 5./8. 1920.)

In der in der Überschrift erwähnten Mitteilung von P r i n g s h e i m und M a g n u s beanstanden die Verfasser vor allem, daß wir angeblich ihre Arbeit nach einem Zentralblattreferat kritisieren hätten. Dieser Vorwurf trifft aber keineswegs zu. Unsere Kritik bezog sich auf die mit einem Vorwort von P r i n g s h e i m im versehene Sonderschrift von M a g n u s: „Theorie und Praxis der Strohaufschließung“, nicht aber auf ein Zentralblattreferat, das uns erst während der Korrektur bekannt wurde. Unsere kritischen Ausführungen betrafen ferner nicht, wie P r i n g s h e i m und M a g n u s ausführen, den Vergleich zwischen Weißbuchenholz- und Nadelholzlignin, sondern denjenigen zwischen Kiefer- und Strohlignin, ein Vergleich, der in der erwähnten Schrift von M a g n u s gezogen worden ist.

Unsere von P. und M. beanstandete Kritik richtet sich gegen die Zulässigkeit einer Umrechnung von Acetylausbeute auf Ligningehalt. Wenn P. und M. aus dem Ligningehalt des Strohes mit 23% und der zugehörigen Essigsäureausbeute von 4,9% folgern, daß man bei Kiefer mit 30% Ligningehalt 5,7% Essigsäure zu erwarten habe, so behaupten sie doch damit, daß man aus dem Ligningehalt auf Essigsäureausbeute schließen darf. Wir aber fanden, daß bei viel vorhandenem Lignin die Essigsäureausbeute, z. B. im Fichten- und Kiefernholz, weit geringer sein kann, als bei einem weniger Lignin enthaltenden Laubholz, wie Birke, Buche und Pappel, ein Befund, der die uns damals noch nicht bekannten Ergebnisse in der zweiten Arbeit von P. und M. bestätigt.

Von dieser von uns bekämpften Anschauung der Zulässigkeit einer Umrechnung sind P. und M. in der neueren Abhandlung in der Z. f. physiol. Chem. — die uns unter den gegenwärtigen schwierigen Zeitverhältnissen erst jetzt im Original zugänglich geworden ist — offenbar völlig abgekommen. Auch P. und M. sind jetzt der Meinung, daß niedriger Ligningehalt mit hoher Essigsäureausbeute und umgekehrt hoher Ligningehalt mit niedrige Essigsäureausbeute, parallel gehen können.

Im übrigen können wir uns der Beweisführung von P. und M. in ihrer Erwiderung²), daß unsere nach der Methode von S c h o r g e r ermittelten Werte „falsch“ sind, weil die ganze Methode falsch sein muß und ganz einfach nicht die Abspaltung der Gesamtmenge

¹⁾ P r i n g s h e i m und M a g n u s, Angew. Chem. **33**, 56 [1920], Nr. 18.

²⁾ Angew. Chem. **33**, 56 [1920].

der vorhandenen Acetylgruppen gestattet“, nicht ohne weiteres anschließen.

Schorgers Methode ist eine konventionelle, die aber bei vergleichsweiser Anwendung auf verschiedene Holzarten recht erhebliche Unterschiede in der abgespaltenen Essigsäuremenge erkennen läßt, weshalb der eine von uns diese Methode für ein Analysenschema bei der Pflanzenfaseruntersuchung empfahl³⁾.

Wir haben die von Schorgers übernommene Methode auf ihre praktische Brauchbarkeit für technische Zwecke prüfen wollen und die Werte für verschiedene Holzarten vergleichend einander gegenübergestellt. Es ist nicht versucht worden zu beweisen, daß durch die Schorgersche Methode das Acetyl quantitativ abgespalten würde.

P. und M. behaupten in der Zusammenfassung ihrer Arbeit, daß bei weitem die Hauptmenge der durch Druckerhitzung von Holz mit Natronlauge gebildeten Essigsäure aus dem Lignin stammt und nur ein kleiner Teil aus der Cellulose.

Wir glaubten zwar mit P. und M., daß durch die Druckerhitzung mit Natronlauge alles dem Lignin entstammende Acetyl abgespalten wird; damit ist aber keineswegs in irgend einer Weise der Beweis erbracht, daß nicht noch darüber hinaus durch Zersetzung von Kohlehydraten Essigsäure entstanden ist, die nicht dem Lignin entstammt. P. und M. haben (in der Arbeit „Zur Theorie und Praxis der Strohaufschließung“) 5,7% Essigsäure aus Kiefernholz gefunden. Diese hohe Zahl schien uns unsicher, da wir eine Zersetzung von Kohlehydraten durch die Druckbehandlung mit Alkali für leicht möglich hielten und führten als Stütze für diese Behauptung u. a. eine Arbeit von Croß und Bevan an (vgl. die damaligen Ausführungen⁴⁾). Inzwischen haben wir als weitere Stütze für unsere Behauptung eine Mitteilung von Ost⁵⁾ gefunden, der bei der Verseifung von Celluloseacetaten mit alkoholischer Kalilauge beträchtlich mehr Säure fand, als es der Theorie entspricht und dies später⁶⁾ auf die Bildung von Essigsäure durch Zersetzung der Cellulose durch die Kalilauge zurückführt.

Vor allem aber sind als Stütze für unsere Annahme nun noch die eigenen Angaben von Pringsheim und Magnus selbst (in der Z. f. physiol. Chem. 105, 179) nachzutragen. Sie geben für Kiefernholz als durch ziemliche Druckerhitzung mit Natronlauge abspaltbare Essigsäuremenge wiederum 5,7% an, während ein malige Druckkochung von reiner Holzcellulose schon 4,6% Essigsäure nach ihren eigenen Angaben liefert. Annähernd denselben Wert soll auch Glucose geben. Also gewiß auch, besonders bei Berücksichtigung der Arbeiten von Croß und Bevan, die dextrin- oder hemicelluloseartigen Produkte des Kiefernholzes. Nadelholz enthält roh gerechnet etwa

10% Pentosan,
50% Cellulose,
10% andere Hexosane (Hemicellulose),
30% Lignin.

Die 50% Cellulose würden also — da Pentosan nach P. und M. keine Essigsäure liefert — für sich 4,6%, d. h. etwa 2,3% Essigsäure liefern, wozu noch der auf die übrigen 10% Hexosane (Hemicellulose) entfallende Anteil mit etwa 0,5% kommt unter der eben gemachten Voraussetzung. Zusammen also etwa 2,8%, so daß von den 5,7% nur 2,9% für Essigsäure aus dem Lignin übrigbleiben. Da es aber durchaus nicht angängig erscheint, die beim einmaligen Kochen der Cellulose erhaltenen Essigsäuremenge mit der bei ziemlicher Druckerhitzung des Holzes erhaltenen zu vergleichen, so muß für Holz der durch ein malige Druckkochungen erhaltenen Essigsäurewert eingesetzt werden = 4,2%, so daß für wirkliches Lignin-acetyl sogar nur noch 1,4% übrigbleibt. (Eine andere Schlüffolgerung vermögen wir wenigstens nicht aus den mitgeteilten Experimenten von P. und M. zu ziehen.) Ein wesentlicher Unterschied in der Essigsäureausbeute bei einem maligen Druckkochung besteht demnach überhaupt nicht, gleich ob man reine Cellulose und Glucose (= 4,6% Essigsäure) oder Holz (= 4,2% Essigsäure) anwendet, dessen Ligningehalt doch die Essigsäure in der Hauptsache entstammen soll.

Zusammenfassung.

1. Die von P. und M. in der Broschüre: „Theorie und Praxis der Strohaufschließung“ versuchte Umrechnung von Ligningehalt und Essigsäureausbeute des Strohes aus Essigsäureausbeute des Holzes ist unzulässig.

2. Die Beweisführung, daß „bei weitem die Hauptmenge der bei der Druckkochung erhaltenen Essigsäure aus dem Lignin stammt“, findet also auch in den eigenen Zahlenangaben von P. und M. keine genügende Stütze. Höchstens die Hälfte (2,9 von 5,7%) oder viel wahrscheinlicher nur 1/3 (1,4 von 4,2%) entstammen unseres Erachtens gemäß den Experimenten von P. und M. dem Lignin, ein Ergebnis, das unsere Annahme zur Erklärung der hohen Werte doch zu stützen scheint. [A. 123.]

³⁾ Schwalbe, Angew. Chem. 32, 125 [1919].

⁴⁾ Angew. Chem. 32, 229 [1919].

⁵⁾ Angew. Chem. 19, 993 [1906].

⁶⁾ Ann. 398, 313 [1913].

Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks.

Von C. HARRIES, Berlin-Grunewald.

(Eingeg. 21./8. 1920.)

Unter dieser Überschrift hat Herr Prof. Dr. Fritz Hofmann in Nr. 26/27 vom 2./4. 1920, S. 77, eine längere Auslassung¹⁾ veröffentlicht, die sich im wesentlichen gegen meine Person richtet. Herr Hofmann hat zwar selbst betont, daß „polemisch Lied ein garstig Lied“ sei und daß deutsche Chemiker im Jahre des Unheils 1920 Wichtigeres zu tun hätten, als sich untereinander zu kämpfen, handelt im übrigen aber nicht nach diesen Grundsätzen.

Gleich im Anfang sagt Hofmann:

„Wir haben ganz und gar nicht auf Harries' Arbeiten gefußt. Ich persönlich trat sogar von Anfang an in bewußten Gegensatz zu seinem Axiom vom Dimethylcyclooctadienring, da ich für diese Hypothese nirgends eine Begründung sah. Nur wenn wir uns diesen Achterringgedanken zu eigen gemacht hätten, wenn wir seiner Verwirklichung nachgestrebt, könnte von einer Gefolgschaft Harries' gesprochen werden. Mündlicher oder schriftlicher Gedankenaustausch hat mit Harries bis 1909 nicht stattgefunden. Über natürlichen Kautschuk, dessen Studium Harries viel beschäftigt hat, arbeiteten wir nicht, für die Ozonarbeiten fehlte uns die Apparatur. Auf welchen Arbeiten hätten wir dann fußen sollen? Ich weiß keine zu nennen?“

Die Fassung dieses Satzes ist irreführend. Auf die Verwirklichung des Cyclooctadiengedankens kommt es ja gar nicht an, sondern lediglich auf die Frage, hat Harries vor den Farbenfabriken über Veränderung des Isoprens durch die Hitze gearbeitet oder nicht. Dies ist doch in der Tat der Fall und läßt sich nicht fortinterpretieren. Was den Ausdruck „mündlicher oder schriftlicher Gedankenaustausch hat bis 1909 nicht stattgefunden“, anbetrifft, so möchte ich Herrn Prof. Hofmann daran erinnern, daß Herr Geheimrat Duisberg in Danzig im Jahre 1907 nach meinem Vortrage über den derzeitigen Stand der Chemie des Kautschuks auf der Generalversammlung deutscher Chemiker uns einander vorstellte mit dem Bemerkern, daß er Herrn Dr. Hofmann beauftragt hätte, in der Firma dem Problem des künstlichen Kautschuks nachzugehen. Dr. Hofmann hat sich dann mit mir einige Zeit unterhalten. Den Wortlaut kann ich nicht mehr wiedergeben, ich weiß aber genau, weil es damals Eindruck auf mich machte, daß Dr. Hofmann auf meine Arbeit in den Berichten vom Jahre 1902 über die Polymerisation des Isoprens²⁾ zu sprechen kam. Ich habe deshalb einige Anlaß zu der Meinung, daß diese Untersuchung nicht ohne Einfluß auf seine Arbeiten bei den Elberfelder Farbenfabriken gewesen ist. Wenn Hofmann den Siedepunkt des von mir angewandten Isoprens von 31° bemängelt und sagt, das Isopren durch trockene Destillation des Kautschuks gewonnen, sei sehr unrein, und weiter die hohe Temperatur von 300°, die ich zur Polymerisation benutzt habe, als mörderisch beanstandet, so mag er in gewisser Weise recht haben. Zugaben muß er aber, daß in dem natürlichen Isopren mindestens 30% Rein-Isopren enthalten sind. Das natürliche Isopren dürfte sich also beim Erhitzen genau so wie eine Lösung von Isopren in Benzol oder anderen Kohlenwasserstoffen, wie ja das in den Patentbeschreibungen der Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer gezeigt worden ist, verhalten. Solche Lösungen lassen sich beim Erhitzen genau so wie Rein-Isopren selbst polymerisieren. Ich möchte aber noch hinzufügen, daß man beim Erhitzen in Lösung viel eher hohe Temperatur anwenden darf, weil das Polymerisat in der Verdünnung vor Verharzung geschützt wird, zumal wenn es, wie durch das Trimethyläthylen, in Lösung gehalten wird. Vielleicht wäre es mir nicht gelungen, diese Beobachtung zu machen, wenn ich Rein-Isopren für sich auf so hohe Temperatur erhitzt hätte.

Hofmann behauptet ferner, daß sich Isopren beim Erhitzen polymerisiere, habe man schon viel früher festgestellt und es wäre schon Boucharadt gewesen, der Isopren zu Ölen (Dipenten) polymerisiert habe. Richtig! Boucharadt hat aber nichts davon gesagt, daß der Destillationsrückstand der Öle i. V. kautschukartige Eigenschaften hat und vor allem fehlte ihm noch ein Charakterisierungsmittel für Kautschuk, wie ich es in der salpetrigen Säure besaß und durch Überführung des Rückstandes in Kautschuknitrosit „nachweisen konnte. Auf diese beiden Punkte ist in meiner Arbeit von 1902 ausdrücklich hingewiesen worden.

In meiner Untersuchung von 1902 besteht also ein ganz entschiedener Fortschritt gegenüber den älteren Arbeiten von Boucharadt. Der technische Fortschritt, den Hofmann 1909 gemacht hat, besteht darin, daß er nicht kurze Zeit auf hohe Temperatur, sondern lange Zeit auf niedrige Temperatur erhitzte und dadurch die Verbesserung der kautschukähnlichen Stoffe in physikalischer Hinsicht verursachte. Diesen Standpunkt scheint ja auch das Reichs-Patentamt eingenommen zu haben.

¹⁾ Das betreffende Heft war auf der Post verloren gegangen und ist mir erst kürzlich zugestellt worden. Hierdurch erklärt sich meine verspätete Erwiderung.

²⁾ Vgl. Ber. 35, 3259 u. 3265 [1902].