

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 empfahl<sup>3)</sup>.

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 Ausführungen<sup>4)</sup>). Inzwischen haben wir als weitere Stütze für unsere Behauptung eine Mitteilung von Ost<sup>5)</sup> gefunden, der bei der Verseifung von Celluloseacetaten mit alkoholischer Kalilauge beträchtlich mehr Säure fand, als es der Theorie entspricht und dies später<sup>6)</sup> 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.]

<sup>3)</sup> Schwalbe, Angew. Chem. 32, 125 [1919].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 32, 229 [1919].

<sup>5)</sup> Angew. Chem. 19, 993 [1906].

<sup>6)</sup> 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 Auslassung<sup>1)</sup> 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 Isoprens<sup>2)</sup> 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.

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

<sup>2)</sup> Vgl. Ber. 35, 3259 u. 3265 [1902].

Nun noch ein Zweites: Hoffmann sagt, er habe den Eindruck und mit ihm auch andere, daß sich mehr und mehr zwischen den Äußerungen und den daraus gefolgereten Ansprüchen des Harrys von einst und des Harrys von heute ein starker Widerspruch bemerkbar mache. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall, nur die äußeren Verhältnisse haben sich sehr geändert. Der Harrys von einst stand unter dem Vertrag, den er im Jahre 1910 mit den Farbenfabriken geschlossen hatte, und war in seinen Äußerungen dem Urteil des Herrn Hoffmann unterstellt. Er wollte von seinem Vertrag Nutzen haben, nicht so zwar in Mammon als in Präparaten von der Firma Friedrich Bayer & Co. Da Hoffmann in der ersten Besprechung im März des Jahres 1910 selbst darauf hingewiesen hätte, daß das Patentamt Harrys Arbeit aus dem Jahre 1902 den Farbenfabriken entgegengehalten habe und er, Harrys, das größte Interesse daran hatte, daß die Farbenfabriken das Patent erhielten, mußte er notgedrungen aus geschäftlichen Gründen seine wahre Ansicht über die Situation zurückstellen, so übel ihm das auch ankam. Als die Entwicklung aber ganz anders g. g., als Harrys sich dies vorgestellt hatte, entschloß er sich 1915, den Vertrag aufzuheben, um frei zu werden. Von diesem Moment an konnte er natürlich erst seine wahre Meinung äußern, die unter dem Vertrag unfehlbar aus seinen Publikationen fortgestrichen worden wäre. In seinen Abhandlungen, die er nach dem Vertrage vorlegen mußte, sind ihm doch ganz Absätze, die nicht konvenierten, herauskorrigiert worden. Diesen scheinbaren Widerspruch wird man also bei einem Nachdenken wohl jetzt verstehen können.

Auf die übrigen Auslassungen Professor Hoffmanns, die die Prioritätsfrage selbst eigentlich nicht berühren, gehe ich nicht ein.

## Zur Frage der Normalschliffe.

Von A. PRANGE, Altona.

(Eingeg. 30.8.1920.)

Eine der letzten Normungsausschüsseitzungen im Verein deutscher Chemiker befaßte sich auch mit der Frage der Normalschliffe.

So allgemein wünschenswert diese Normalschliffe insbesondere seitens der Vertreter der Wissenschaft bezeichnet wurden, so groß wurden die Schwierigkeiten seitens der Industrie geschildert, und es fiel das harte Wort von den Diamantwerkzeugen, mit denen das Problem allein zu lösen sei.

Es sei mir verstattet, auf einen Weg zu verweisen, der vielleicht gangbar ist. Als Vorbild weise ich dabei auf die optischen Schleifereien hin, die ja ihre Massenartikel, z. B. Brillengläser, auch zu einem sehr billigen Preise in recht hoher Präzision herstellen. Hier arbeitet man mit gußeisernen Schleifschalen, die mittels genauer Lehren regelmäßig nachgeprüft, nötigenfalls nachgedreht werden.

Sollte ein ähnliches Verfahren nicht auch für unsere Schliffe denkbar sein?

Zunächst müßte man in die Schiffe überhaupt ein System bringen. Heute herrscht auf dem Gebiete, wie in allem, was mit der Glasbläserei zusammenhängt, das System der Systemlosigkeit und Willkür.

Beschränken wir also zunächst die Zahl der Schiffe, indem wir unter Zugrundelegung der Normalzahlenreihe des Vereins deutscher Ingenieure erst einmal 10 Schliffgrößen festlegen:

1,0 1,25 1,6 2,0 2,5 3,2 4,0 5,0 6,4 8,0 cm.

Das sind m. E. alle Größen, die wir etwa von der einfachen Schliffverbindung, vom Hahnküken usw. an bis zum Schliff der weitesten Wägegläsern brauchen. Es hindert uns nichts, die Reihe im Bedarfsfalle nach oben fortzusetzen:

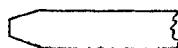
10,0 12,5 16 usw.

Die angegebenen Durchmesser sollen obere sein. Nehmen wir nun einen Konus von der Länge des oberen Durchmessers als normal an, legen wir als Normalwinkel einen solchen von  $5^\circ$  an (vgl. Friederichs, Z. f. angew. Chem. 33, I, 151 [1920]), bei einer Steigung von 1 mm je 1 cm ergibt sich der Winkel zu  $5^\circ$ ), so kommen wir auf untere Durchmesser von:

0,9 1,13 1,45 1,8 2,25 2,88 3,6 4,5 5,76 7,2.

Dieses System müßte zunächst zu einer Einheitlichkeit auch in vielen anderen Beziehungen führen (z. B. in der Weite der Extraktionsapparate), und das wäre schon ein Segen.

Nun aber die technische Herstellung: Zum „Vorschleifen“ der Schiffe müßten konisch richtig geformte Gußeisenstücke verwendet werden:



für die Hälse und



für die einzuschleifenden Röhren usw.

Die Technik wird ohne jede Schwierigkeit derartige Teile für die vorhandenen Schleifmaschinen konstruieren können.

Das Zusammenschleifen der Paßstücke wird dann nach wie vor — Teil auf Teil — geschehen müssen. Aber die hauptsächlichste Grundbedingung für das Anschleifen von Ersatzstücken — einheitlicher Winkel, einheitliche Weiten — ist gegeben. Den „letzten Schliff“ — hier ganz buchstäblich — wird man den Ersatzteilen immer im Laboratorium geben können, ohne erst die meist recht empfindlichen Apparate einem Transport zur Schleiferei aussetzen zu müssen.

Noch einen Gedanken möchte ich gleichzeitig zur Diskussion stellen. Die meisten Destillations-, Extraktions- usw. Apparate sind heute „eingeschliffen“ nach dem Vorbild des Korkstopfens. Würde man die Aufsätze, Extraktionsapparate usw. „über“schleifen, so daß sie helmartig auf dem Paßstück sitzen, würde mancher bei der heutigen Ausführung unvermeidliche Verlust vermieden werden;

so

nicht so.



Bei einem Extraktionsapparat würde das insofern von Vorteil sein, als die aufsteigenden Dämpfe bei einem Überschliff nicht so leicht durch den Schliff hindurchdringen, wie es jetzt bei einem Einschliff der Fall ist. Natürlich dürfte ein Überschliff nicht bei zurückfließenden Substanzen angewandt werden, hier würde eine nachteilige Wirkung eintreten durch das Ausfüllen des Schliffes mit Flüssigkeit.

Diese Anregungen möchte ich vor allem von Seiten der Glasindustrie beachtet und auf Brauchbarkeit geprüft sehen. Es handelt sich bei dieser Normalisierung letzten Endes um eine Normalisierung der Ausbohreisen für die Schiffe, und diese dürfte doch leicht erreichbar sein.

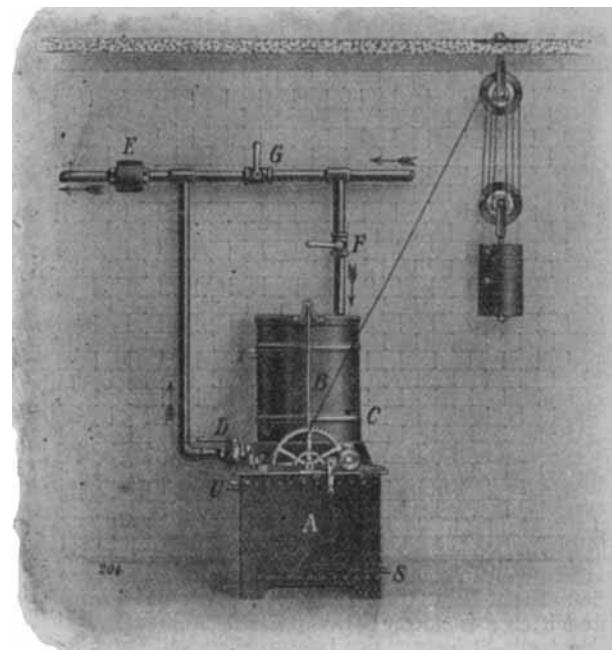
[Art. 163.]

## Kurze Mitteilungen aus der Technik.

**Benoid - Druckerhöher „Bede“.**

Von THIEM & TÖWE, Halle a. S.

Unsere mangelhafte Kohlenversorgung bringt es mit sich, daß in manchen Gasleitungen zeitweise sehr geringer, noch dazu schwankender oder, wenn das Straßenrohrnetz vollständig abgesperrt wird, überhaupt kein Gasdruck herrscht, so daß die Brenner sehr ungleichmäßig, rußend oder gar nicht brennen. Diese großen Mängel be-



seitigt unser Benoid-Druckerhöher „Bede“, dessen Einbau vom Reichskohlen-Kommissar dringenden wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Betrieben gestattet ist.

Der Apparat besteht aus einem besonders konstruierten Wasserrad A mit aufgebautem Druckregler B. Das Wasserrad A saugt das druckschwankende oder fast drucklose