

Fachsektion des Wirtschaftsministeriums. In Anerkennung seiner dem Staate geleisteten Dienste wurde ihm 1919 der Professortitel verliehen.

Diehl war eine stille, in sich gekehrte Natur von jener geringen Mitteilsamkeit, die so vielen Süddeutschen eigen ist. Über alles liebte er die Musik und war selbst sehr musikalisch. Diese Veranlagung war von seinen Eltern ererbt, deren Haus in Frankfurt durch Pflege der Musik und Geselligkeit bekannt war. Im Klavierspiel und Gesang hatte er bei guten Lehrern eine vorzügliche Ausbildung genossen und erfreute sich einer schönen Tenorstimme. Auch in seinem eigenen Heim wurde viel musiziert, und besonders der gemischte Quartettgesang bereitete ihm große Freude. Größerer Geselligkeit im Hause war er abhold, im engsten Familienkreis fühlte er sich am wohlsten. Ein Liebhaber guter Bücher, konnte er stundenlang vor seiner Bibliothek sitzen und in seinen Büchern herumstöbern. Nur die moderne Literatur mochte er nicht! Er war ein großer Naturfreund, der schöne Garten um sein Haus war sein ganzer Stolz. Gerade die einsame Naturbetrachtung machte ihn froh. Bis man ihm im Kriege sein Pferd entzog, unternahm er gern allein jeden Morgen seinen Spazierritt, von dem er stets erfrischt und begeistert heimkam.

Diehl war seit 1882 verheiratet und führte mit seiner Gattin, die auch aus Frankfurt stammte, eine glückliche Ehe, der zwei Söhne entsproßen. Der jüngere, Hans, wurde Jurist und sollte 1914 Staatsanwalt beim Frankfurter Gericht werden, als er zu den Fahnen einberufen wurde; er fiel im Kriege. Sein älterer Sohn Karl kam krank aus dem Felde zurück und bereitete ihm dann viel Kummer. Seine ganze Freude war seine jetzt vierjährige Enkeltochter, an der er mit großer Zärtlichkeit hing.

Die vom Vater ererbte juristische Begabung hat wohl auch seine spätere Entwicklung im Chemikerberufe mitbestimmt und ist ihm dort sehr zustatten gekommen. Was Diehls Bedeutung als Chemiker betrifft, so steht es außer Zweifel, daß er an dem Aufblühen der deutschen Farbstofftechnik hervorragenden Anteil hatte. Wenn seine Leistungen nur wenig in der Öffentlichkeit bekannt wurden, so hing dieses mit seiner Stellung zusammen. Die Tätigkeit des Leiters der Patentabteilung großer Unternehmen, spielt sich im allgemeinen in den Räumen der Fabrik still ab, ohne daß der Inhalt der Leistungen und der Anteil des einzelnen an ihnen nach außen hervortritt. Auch können neue Erfindungen, die bei der Durcharbeitung von Patentanmeldungen oft im Bearbeiter angeregt werden, nicht als seine eigenen bekannt werden. Alle, die Diehl in seiner beruflichen Tätigkeit nähertraten, erkannten ohne weiteres sein großes Wissen an und schätzten die ruhige, abwägende, sachliche Art seiner Darlegungen und Beweisführung. An den grundsätzlichen Fragen des gewerblichen Rechtsschutzes nahm Diehl regen Anteil. Hier ist besonders eine Veröffentlichung in der chemischen Industrie: „Über die Patentfähigkeit von Hilfsstoffen und Zwischenprodukten“ zu nennen. Die Abhandlung hat die für die Industrie der Farbstoffe außerordentlich wichtige Frage zum ersten Male literarisch von allgemeinen Gesichtspunkten behandelt und zur Erörterung gestellt. Die späteren Arbeiten über diesen Gegenstand stützten sich auf das reiche von Diehl geordnete Material und mußten sich mit den von ihm entwickelten Anschauungen auseinandersetzen. Der Vorzug Diehl's, selbst dort, wo es sich um das eigentlichste Interesse der von ihm vertretenen Industrie handelte, ruhig und sachlich in seinen Ausführungen zu bleiben, zeichnet auch besonders seine Abhandlung „der Schweizer Patentschutz und die Interessen der deutschen Industrie“ aus. Für Ullmanns Enzyklopädie bearbeitete er den gewerblichen Rechtsschutz. Diehl beteiligte sich auch lebhaft an den Vorberatungen zur Abänderung der Patentgesetze. Stets wurde sein Rat und seine Ansicht mit Aufmerksamkeit gehört und manche auf Grund seiner praktischen Erfahrungen von ihm vorgeschlagenen Verbesserungen sind in die neuen Gesetze aufgenommen worden.

Der durch seine Stellung gebotenen Zurückhaltung entsprach auch Diehl's Charakter, ja vielleicht ist letzterer sogar durch seine Stellung nach dieser Richtung hin stark beeinflußt worden. Zwölf Jahre habe ich mit Diehl im Vorstand des Märkischen Bezirksvereins zusammen gearbeitet, mehrere Male in jedem Monat sind wir beide allein längere Zeit in meinem Laboratorium oder bei gemeinsamen Mahlzeiten zusammen gewesen, aber fast nie sprach er von seinen eigenen Angelegenheiten. Ich habe ihn in dieser langen Zeit als einen klugen, vorsichtigen, kenntnisreichen und sehr gewissenhaften Mann schätzen gelernt, der an sich selbst eine starke Selbstkritik übte und alles, was er unternahm, wohl überlegte und gründlich durcharbeitete. Diese Eigenschaften kennzeichneten auch die Reden, die er als Vereinsvorsitzender im Hauptverein und im Märkischen Bezirksverein oft zu halten hatte. Obwohl ihm eine große Empfindlichkeit seiner Stimmbänder das laute Sprechen oft erschwerte, vermochte er doch, durch den wohldurchdachten Inhalt seiner Reden zu fesseln und zu überzeugen. Für äußere Anerkennung war Diehl nicht unempfänglich. Als zielbewußter Mann suchte er stets seinen Anschauungen zum Siege zu verhelfen, doch verstand er es auch vorzüglich, wenn er Gutes und Wichtiges in den Gedanken anderer erkannt hatte, es wie seine eigene Ansicht zur Geltung zu bringen. So ruhig er äußerlich erschien, besaß er doch viel Temperament und konnte sogar für Augenblicke recht heftig werden. Besonders nach einer schweren Pilzvergiftung, an der er im Herbst 1917 lebensgefährlich erkrankte und die neben der Sorge um die Zukunft des geliebten Vaterlandes und den Familienkummer, der durch den Krieg über ihn gekommen war, ein bei ihm vorhandenes Herzleiden für die

Folgezeit wohl ungünstig beeinflußt hat, war er sehr leicht erregbar und stark nervös geworden. Auch das Vornehme seiner Erscheinung und die Eleganz seines äußeren Auftretens, die ihn ganz besonders auszeichneten, litten mitunter etwas unter dieser nervösen Unruhe, die mich so manches Mal mit Sorge um ihn erfüllte. Nach seinem Fortgang von Berlin und nach Einschränkung seiner ehrenamtlichen Tätigkeit, für die er sich ebenso eifrig, wie ehedem für seine Berufstätigkeit eingesetzt hat, schien er mir trotz älteren Aussehens doch frischer und ruhiger geworden zu sein. Als ich bei unserer letzten Hauptversammlung in Stuttgart, nach mancher dort heiter verlebten Stunde im Schloßhof der Burg Lichtenstein ihm Lebewohl sagte, da konnte ich nicht ahnen, daß es ein Abschied für immer sein sollte. Wegen plötzlicher Verschlommierung seines Herzübelns mußte er rasch nach Darmstadt zurückkehren, wo ihn nach wenigen Leidenswochen ein leichter Tod von uns nahm.

Mit Theodor Diehl ist ein Mann hingegangen, in dem der ganze Chemikerstand einen seiner eifrigsten Förderer eingebüßt hat, ein Mann, dem die Hebung des Ansehens der Chemiker im Staate als erstrebenswertestes Ziel galt. In ihm haben auch die angestellten Chemiker einen tatkräftigen Vertreter ihrer gerechten Ansprüche verloren, der sich für Besserung ihrer sozialen Lage schon längst vor der Revolution eingesetzt hatte. Alle, für die er im Leben gewirkt hat, nicht zuletzt unser Verein deutscher Chemiker und dessen Märkischer Bezirksverein, der ihn 1918 zu seinem Ehrenmitglied ernannte, werden Theodor Diehl stets ein dankbares Andenken bewahren.

Dr. Hans Alexander.

Von Diehl veröffentlichte Abhandlungen:

- Über Derivate des Anthracens (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 173).
- Über Kenntnis der Oxyanthrachinone (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 183).
- Über Halogenderivate des Alizarins (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 187).
- Über Dibromnaphthochinon und Bromnaphthalinsäure (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1064).
- Über Darstellung von Benzoltrioxychinon (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1229).
- Über Derivate des Naphthochinons (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1314).
- Über Naphthopikrinsäure und deren Derivate (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1661).
- Die deutsche Farbstoffindustrie im Kampfe mit der illoyalen Konkurrenz des Auslandes (Ztschr. f. gewerb. Rechtsschutz 1897, S. 361).
- Über die Patentfähigkeit von Hilfsstoffen und Zwischenprodukten (Chem. Industrie 1906, S. 124).
- Der Schutz des Warenamens in der chemischen Industrie (Ber. d. V. Intern. Kongresses f. angew. Chemie zu Berlin Bd. IV, S. 774).
- Der Schweizer Patentschutz und die Interessen der deutschen Industrie (Gewerb. Rechtsschutz u. Urheberrecht 1905, S. 1).
- Zum Entwurf des Schweizer Patentgesetzes (Chem. Industrie 1907, S. 2).
- Die staatliche Privatbeamtenversicherung (Ber. f. den sozialen Ausschuß d. Ver. deutscher Chemiker, Ztschr. f. angew. Chem. 1913, S. 42).
- Das Erfinderrecht des Patentgesetzentwurfes und die Angestellten erfahrung (Ztschr. f. angew. Chem. 1914, S. 417).
- Chemiker und chemische Industrie in England (Ztschr. f. angew. Chem. 1915, S. 309 u. 1916, S. 190).
- Chemiker und chemische Industrie im Ausland (Ztschr. f. angew. Chem. 1915, S. 441).
- Chemiker und chemische Industrie in Amerika (Ztschr. f. angew. Chem. 1916, S. 29).
- Beziehungen zwischen Universität und Industrie in Amerika (Ztschr. f. angew. Chem. 1916, S. 85). [A. 177.]

Sind Hydrocellulosen einheitliche Stoffe?

Von H. OST und R. BRETSCHNEIDER.

(Eingeg. 8./7. 1921.)

Hauser und Herzfeld, sowie Schwalbe und Becker halten die Hydrocellulosen für Gemische von Cellulose mit Celloextrin, sich auf die Tatsache stützend, daß die Hydrocellulosen an verdünnte kochende Alkalien und an Kalkmilch bis $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Lösliches, die vermutlich Zersetzungprodukte der Celloextrin abgeben, während die ungelösten Anteile ähnliche Kupferzahlen wie die Cellulose besitzen¹). Da diese Annahme mit unseren Erfahrungen nicht im Einklang steht, haben wir in Anlehnung an die genannten Fachgenossen einige neue Versuche angestellt, welche ihre Schlüsse nicht bestätigen. Wichtige Unterscheidungsmitte der Cellulose von Hydro- und Oxy-cellulose sind die „Kupferzahlen“ und die „Cellulosezahlen“ nach Schwalbe, jene geben das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung an, welches bei reinen Cellulosen selten den Wert 2 übersteigt, bei Hydrocellulosen die Werte 4–8 erreicht; die Cellulosezahlen drücken das Kupferaufnahmevermögen aus kalten Kupferlösungen aus, welches der Hydroskopie parallel läuft.

1. Die Kupfer- und Cellulosezahlen. Zu unseren Versuchen dienten mehrere Proben Hydrocellulose nach Girard²), mit 0,24–0,34% Asche, 3,17–3,94% Wasser, den (korr.) Kupferzahlen 6,27–6,95 und den Cellulosezahlen 0,12–0,17. Zum Vergleich zogen wir eine gut gereinigte Baumwolle für Nitrierzwecke von Temming-Bühl heran, mit 0,30% Asche, 5,39% Wasser, der ziemlich hohen Kupferzahl 2,05 und der Cellulosezahl 0,30. Je 10 g Hydrocellulose oder Cellulose

¹⁾ Hauser u. Herzfeld, Chemikerzeitung 39, 689 [1915]; Schwalbe u. Becker, Journ. f. prakt. Chemie 100, 19 [1920].

²⁾ H. Ost, diese Zeitschrift 24, 1892 [1911].

gaben, mit 1 g feingepulvertem CaO und 100 oder 200 g Wasser am Rückflußkühler gekocht, folgende Prozentmengen Lösliches ab, auf wasser- und aschefreie Substanz berechnet:

Vers. Nr.	Sorte	Hydrocellulosen		Cellulose	
		Kochdauer	Gelöst	Vers. Nr.	Gelöst
1	1	1/3 h	11,6%	1 a	10,0%
2	1	2 h	17,7%	2 a	12,1%
3	1	4 h	19,9%	3 a	13,5%
4	2	6 h	20,6%	4 a	13,4%
5	2	8 h	21,1%	5 a	14,8%
6	3	12 h	24,4%	6 a	15,8%

Beim Kochen der Hydrocellulose mit 2 und 4 g CaO löste sie sich nicht mehr auf, weil schon mit 1 g CaO zu 100 H₂O das wirksame Kalkwasser gesättigt ist und bleibt; Erhitzen auf kochendem Wasserbad löste weniger. Baumwolle gibt bedeutend weniger Lösliches ab als die Hydrocellulosen. Die unlöslichen Rückstände von diesen Kalkkochungen gaben folgende Kupfer- und Cellulosezahlen:

	Hydrocellulosen		Cellulose	
	Kupfer- zahl	Cellulose- zahl	Kupfer- zahl	Cellulose- zahl
nicht gekocht	6,69	0,14	nicht gekocht	2,05
Rückstand von			Rückstand von	2,30
Vers. 1	3,28	0,15	Vers. 1 a	1,08
do. 2	2,37	0,21	do. 2 a	1,02
do. 3	1,89	0,21	do. 3 a	0,65
do. 4	1,53	0,24	do. 4 a	0,55
do. 5	1,36	0,30	do. 5 a	0,64
do. 6	0,91	0,29	do. 6 a	0,61

Hier nach nehmen die Kupferzahlen der unlöslichen Anteile der Hydrocellulosen mit der Kochdauer stark ab, von 6,69—0,91, die der Cellulose nur von 2,05—0,61, so daß beide nicht mehr wesentlich verschieden sind, und danach könnte der Kochrückstand der Hydrocellulosen nach längerem Kochen mit Kalk wohl als Cellulose angesprochen werden. Auch die Cellulosezahlen der Hydrocellulosen nähern sich schließlich denjenigen der Cellulose.

2. Die Viskositäten. Ein weiteres Unterscheidungsmittel von Hydrocellulose und Cellulose bieten die Viskositäten ihrer Lösungen in Kupferoxydammoniak³⁾. Unsere Kupferlösung enthielt 12,9 g Cu und 177 g NH₃ im Liter; je 1 g Substanz (wasserfrei berechnet) wurde in 50 ccm unter genau gleichen Bedingungen kalt gelöst (in gleichen Flaschen, bei gleicher Temperatur), nach 24 (48) Stunden mit 50 ccm Wasser verdünnt und im Kapillar-Viskosimeter auf Durchlauftzeit geprüft; 25 ccm Wasser liefen bei 19° in 29 sek, 25 ccm Kupferoxydammoniak in 32,5 sek, 25 ccm der Cellulolösung in 169 sek durch; letztere hatte

also die Viskosität $\frac{169}{29} = 5,83$. Die Viskositäten betrugen:

	Hydrocellulosen		Cellulosen	
	nach 24 Stunden	nach 7 Tagen	nach 24 Stunden	nach 7 Tagen
nicht gekocht	2,36	2,10	nicht gekocht	5,83
Rückstand von			Rückstand von	3,03
Vers. 1	2,34	2,08	Vers. 1 a	4,73
do. 2	2,33	2,08	do. 2 a	4,52
do. 3	2,32	2,07	do. 3 a	4,52
do. 4	2,34	2,10	do. 4 a	4,52
do. 5	2,34	2,07	do. 5 a	4,48
do. 6	2,37	2,10	do. 6 a	4,52

Die Viskositäten der Kochrückstände der Hydrocellulosen sind also genau dieselben wie die der nicht mit Kalk gekochten Hydrocellulosen, sowohl nach 24ständigem wie 7-tägigem Stehen ihrer Kupferoxydammoniak-Lösungen; sie sind nach 24 Stunden etwa halb so groß wie die der Cellulose. Nach 7 Tagen haben die Werte bei den Hydrocellulosen nur wenig, bei der Cellulose aber stark abgenommen. Bekanntlich nehmen diese Viskositäten bei der Cellulose, infolge von Oxydation und Molekülverkleinerung, rasch ab; wenn die Versuche aber bei Luftabschluß unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden, sind die Werte durchaus vergleichbar. Unsere jetzigen Werte für die Hydrocellulosen nach 24ständigem und nach 7-tägigem Stehen stimmen ganz mit den im Jahre 1911 gefundenen⁴⁾ überein.

3. Die Acetylierung der Hydrocellulosen Girards geht erheblich rascher von statt als die der Cellulose, weil ja bei der Acetylierung gleichzeitig eine Hydrolyse, die „Acetylolyse“ stattfindet; und bei gleichen Acetylierungsbedingungen ist die Löslichkeit der Acetate in Aceton und in Alkohol bei den Abkömmlingen der Hydrocellulosen größer als bei denjenigen der Cellulose⁵⁾. Zu unseren jetzigen Versuchen diente frische Hydrocellulose, die in derselben Weise wie die vorstehend beschriebenen Proben hergestellt wurde, und 25 g davon wurden mit

3 g CaO und 250 Wasser 13 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei 24% in Lösung gingen; die Hydrocellulose und ihre Kochrückstände wurden acetyliert. Als Kochrückstände der Cellulose standen noch Proben der Versuche 3a—6a zur Verfügung. Zum Acetylieren verwendeten wir für je 5 g Substanz, wasserfrei berechnet, 25 ccm Essigsäureanhydrid zu 25 ccm Eisessig und als Katalysator das gemäßigt wirkende Chlorzink.

	Acetylierung			Acetate in Aceton löslich
	ZnCl ₂	Tem- peratur	Dauer	
1. Hydrocellulose	3 g	35°	80 Stunden	7,8%
2. deren Kochrückstand	3 g	35°	80 "	8,2%
3. Cellulose	3 g	35°	80 "	4,1%
4. deren Rückstand	3 g	35°	80 "	5,7%
5. Hydrocellulose	2,5 g	45°	8 Tage	29,4%
6. deren Rückstand	2,5 g	45°	8 "	28,4%
7. Cellulose	2,5 g	45°	8 "	11,5%
8. deren Rückstand	2,5 g	45°	8 "	17,7%
9. Hydrocellulose	3,75 g	70/75°	24 Stunden	36,5%
10. Cellulose	3,75 g	70/75°	24 "	7,6%

Die Veresterung der Hydrocellulose-Rückstände verlief äußerlich nicht anders als die der ganzen Hydrocellulose, die Ansätze wurden gleich dünnflüssig, aber wesentlich dünner als die der Cellulose. Die mit Wasser ausgefällten Acetate, gut ausgewaschen und getrocknet wurden mit Aceton im Soxhlet erschöpfend ausgezogen; dabei ging von den Acetaten der ganzen Hydrocellulose nicht mehr in Lösung als von den der Hydrocellulose-Rückständen, aber erheblich mehr als von den Acetaten der Cellulose; verglichen in drei Versuchsreihen unter jedesmal gleichen Bedingungen. Auch diese Ergebnisse bestätigen unsere früheren Versuche.

So beweisen sowohl die Viskositäten wie die Acetylierungen, daß die beim Kochen der Girardschen Hydrocellulosen mit Kalkmilch verbleibenden Rückstände keine „Cellulose“ sind, vielmehr sind sie im wesentlichen dasselbe wie die ganzen, nicht gekochten Hydrocellulosen; nur in den Kupferzahlen weichen sie etwas voneinander ab. Wir müssen deshalb an unserer früheren Ansicht festhalten, daß diese Hydrocellulosen als ziemlich einheitliche Abbauprodukte der Cellulose, mit kleinerem Molekül als diese, zu betrachten sind. Offen bleibt die Frage, weshalb die Lösungsfähigkeit der Kalkmilch für Hydrocellulose nach längerem Kochen stark abnimmt, auch bei Erneuerung der Kalkmilch, eine merkwürdige Tatsache, die ähnlich beim Kochen von Cellulose mit verdünnten Säuren schon lange bekannt ist; für beides fehlt bisher eine befriedigende Erklärung. Eine Reinigung der Baumwollen durch Kochen mit Kalkmilch im Sinne Schwalbes, etwa zur Herstellung haltbarerer Nitrocellulosen, dürfte keinen besseren Erfolg haben, als die schon übliche Vorbehandlung mit verdünnter Natronlauge.

[A. 164.]

Der Verbrauch der deutschen Landwirtschaft an künstlichen Stickstoffdüngern und dessen Steigerung.

Von Oberregierungsrat Dr. STOCKHAUSEN, Dresden.

(Eingeg. 16/7. 1921.)

Von der Stickstoffdüngung hängt der Rohertrag an Pflanzenmassen in besonderem Maße ab. Trotzdem bevorzugt der Landwirt den N bei der Düngung des Ackers und der Grasländerien nicht ohne weiteres. Die Entschließung, ob neben der Stallmist- oder Jauchedüngung viel, wenig oder kein künstlicher N-Dünger verwendet wird, hängt von mancherlei Umständen ab. Je nach seiner Kapitalskraft und wirtschaftlichen Lage, je nach seiner Tatkraft und seinen technischen Kenntnissen beurteilt der Landwirt die Wichtigkeit und Notwendigkeit der Verwendung N-haltiger Düngemittel verschieden. Maßgebend sind auch die Eigenschaften des Gutes, nämlich die Boden- und Klimaverhältnisse, die Gutsgröße und Betriebsweise; weiter kommen besonders in Betracht das Anbauverhältnis der Kulturpflanzen und deren N-Bedarf, das Wiesenverhältnis, die Viehhaltung und Düngererzeugung, die Düngerbehandlung, der Anbau N-sammelnder Pflanzen; maßgebend sind schließlich auch die Absatzverhältnisse und Preise der landwirtschaftlichen Erzeugnisse und der Düngemittel. Der Erfolg des landwirtschaftlichen Unternehmens hängt also von Bedingungen mit ab, die einer Beeinflussung größtenteils oder ganz entzogen sind. Hieraus ergibt sich, daß es kaum möglich ist, zahlenmäßige, sichere Unterlagen für den gegenwärtigen und den zukünftigen Bedarf an künstlichen, künstlichen N-haltigen Düngemitteln zu beschaffen. Dieser ist jedenfalls zurzeit noch größer als der Verbrauch, bei dessen Beurteilung folgendes zu erwägen ist: Der Landwirt hält wegen der Verlustgefahr mit dem Ankauf dieses verhältnismäßig teuersten Düngestoffes stets zurück und geht nicht darauf aus, möglichst hohe Roherträge zu erzielen, wie es bei oberflächlicher Betrachtung im Interesse der Volksernährung zu liegen scheint, sondern er will und muß einen Reinertrag herauswirtschaften. Nichts wird mehr gefürchtet als eine Verminderung des Gutswertes und Verlust an Betriebskapital. Aus diesem Grunde hält sich der „Ökonom“ lieber von gewagten Maßnahmen, die auf unsicherer Berechnung

³⁾ Ost und Katayama, diese Zeitschrift 25, 1467 [1912].