

Schwelteer enthält etwa 8% disponiblen Wasserstoff, für die Hydrierung bestgeeignete jüngere Steinkohle (vorzugsweise Gasflammkohle) dagegen nur 4,5 bis 5%, wobei noch in bezug auf Aschegehalt und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen derart hohe Anforderungen gestellt werden, daß eine kostspielige Vorbehandlung der Kohle unvermeidlich ist, und daher auch an die Hydrierung der fast aschefreien Extraktkohle nach dem *Pott-Broche*-Verfahren gedacht werden könnte. Nicht zu übersehen dabei ist allerdings, daß auch dies Verfahren das Ausgangsmaterial nicht unwesentlich verteuert.

Der aussichtsreichste Weg scheint daher die Verbindung von Schwelung und Hydrierung zu sein. Hierbei wird einerseits heute oft notleidende Feinkohle auf die billigste Art in hochwertigen stückigen Brennstoff mit ausgezeichneten Eigenschaften verwandelt, andererseits neben einer nicht unerheblichen Menge Benzin wasserstoffreicher Urteer erhalten, der wie bisher durch einfache Destillation von Benzin und Treiböl befreit werden kann, die beide als Motortreibstoffe verwandt werden können. Der als Treibstoff nicht unmittelbar verwandte höhersiedende Urteeranteil, also etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge, ist infolge seines immer noch ausreichend hohen Wasserstoffgehaltes durch katalytische Druckhydrierung in Benzin oder Mittelöl zu verwandeln.

Auch der hierbei entstehende Schwelkoks kann ausgezeichnet zum Betrieb von Fahrzeuggeneratoren verwandt werden ebenso zur Wassergas- und damit zur Wasserstofferzeugung für die Hydrierung, womit der Kreis geschlossen ist.

Dieser Vorschlag, der, wie erwähnt, auch von anderer Seite wiederholt erörtert worden ist, ist vom Verfasser auf der Frühjahrstagung 1934 der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung vorgetragen worden¹⁰⁾, und ebenso wird er auch neuerdings von Dr. *Pier*¹¹⁾ in Betracht gezogen.

¹⁰⁾ Diese Ztschr. **47**, 348 [1934]. ¹¹⁾ Chemiker-Ztg. **59**, 9 [1935].

Eine weitere Möglichkeit der Verbilligung liegt in der unmittelbaren Verwendung von Koksofengas, das etwa 55% Wasserstoff enthält, jedoch fehlen noch Großversuche.

Auch der Zusatz von Kohlenoxyd zum Hydriergas ist wegen der Herabdrückung der Reaktionswasserbildung von Vorteil, da es sich unter den Reaktionsbedingungen in bekannter Weise in Wasserstoff und Kohlendioxyd umsetzt. So gelang es, die Wasserbildung auf diesem Wege auf etwa $\frac{1}{7}$ herabzudrücken. Die direkte Verwendung von Koksofengas dürfte trotz der höheren Kompressionskosten und anderer kleinerer Nachteile zukünftig von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein. Zur Erzielung gleichen Wasserstoffteildruckes wäre eine ungefähre Verdoppelung des Reaktionsdruckes erforderlich, die indessen bei der nur logarithmisch ansteigenden Kompressionsarbeit nur etwa 30% Energieaufwand bedingt.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß bei der Extraktion, der Schwelung und der Hydrierung der Steinkohle alle diese drei Veredlungsvorgänge in ihrem abgestimmten Zusammenspiel den Kohleverflüssigungsprozeß ausmachen. Je tiefer wir in die Geheimnisse der Einzelvorgänge eindringen, desto klarer und übersichtlicher wird der Gesamtprozeß werden. Es ist außerdem versucht worden, für die Weiterentwicklung dieser Fragen neue Vorschläge zu machen, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind. Auf jeden Fall kann unser Treibstoffbedarf, wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, in fast beliebigem Unfang auf Grundlage der Steinkohle gedeckt werden, und zwar auf verschiedenen Wegen. Hier ein harmonisches Verhältnis herzustellen, ist die Aufgabe unserer Kohlechemiker, mit deren Hilfe es gelingen wird, unser Vaterland in bezug auf die Motorisierung vom Auslande unabhängig zu machen, einerlei, ob wir unsere Fahrzeuge mit Kohlenstaub, Kohlenextrakt, Kohlenöl, Kohlenbenzin oder Kohlengas antreiben werden.

[A. 66.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung der Methoxylgruppen im Holz.

Bemerkungen zu der von Dr. W. Ender beschriebenen Methode.

Von Dr. K. STORCH, nach Versuchen von I. Wenzel.

(Eingeg. 21. Juni 1935).

(Aus dem Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule, Hann.-Münden; Vorstand: Prof. Dr. Wedekind.)

Für Untersuchungen, die im hiesigen Institut auf Anregung von Professor Dr. *E. Wedekind* durchgeführt werden, erschien es von Bedeutung, eine Methode zu kennen, die es gestattet, den Methoxylgehalt sowohl von Hölzern als auch von Lignin- und Pigmentpräparaten einwandfrei und möglichst einfach zu bestimmen. Nach den Veröffentlichungen von *W. Ender*¹⁾ mußte dessen Versuchsgang und -anordnung für unsere Zwecke zu verwerten sein.

Ender weist in seinem Aufsatz „Methoxyl-Bestimmung im Holz“ darauf hin, daß gegen die Anwendung der bisher üblichen Methoden zur Bestimmung von Methoxylgruppen bei manchen Naturprodukten, z. B. beim Holz und beim Lignin, Bedenken bestehen. Andererseits glaubten wir einen Vorteil in der von ihm angegebenen Methode darin zu erblicken, daß sich mit dieser die Ausführung größerer Serien billiger gestalten würde als bei Anwendung anderer Verfahren. Bei Bestimmung des Methoxylgehaltes von solchen Ligninpräparaten, die durch Einwirkung von 63—72%iger Schwefelsäure auf Holz erhalten waren, befriedigten die Ergebnisse in keiner Weise.

Es war deshalb zunächst nachzuprüfen, ob die Bestimmung des Methylalkohols bei Verwendung der

angegebenen Apparatur richtige Werte lieferte. Wir verwendeten hierzu Lösungen von mit Kalilauge verseiftem Dimethyloxalat. Bei den von *Ender* als am günstigsten bezeichneten Geschwindigkeiten des Kohlensäurestromes fielen unsere Ergebnisse zu hoch aus. Die Ergebnisse wurden besser durch Einschalten einer zweiten Waschflasche mit Natriumbicarbonatlösung; befriedigende Genauigkeit wurde aber erst bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit unter 3 l je h erreicht, und zwar bei Einhaltung der von *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*²⁾ angegebenen Grenzen. Es mag sein, daß die von *Ender* empfohlene Apparatur in ihren Dimensionen mit der von uns verwendeten nicht ganz übereinstimmt (nähere Maßangaben fehlen) und daß darin die Ursache für die Abweichungen in den Resultaten zu suchen ist. So konnten wir erst, nachdem empirisch die geeignete Strömungsgeschwindigkeit der Kohlensäure sowie die Reaktionsdauer ermittelt waren, und sowohl Blindversuche als auch Bestimmungen bekannter Mengen Methylalkohol richtige Ergebnisse geliefert haben, uns der Bestimmung der Methoxylgruppen im Holz zuwenden.

Nach der Vorschrift von *Ender* erhielten wir für Kiefernholz etwas geringere Werte, als sie unter den

¹⁾ Diese Ztschr. **47**, 227 u. 257 [1934].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 696 [1924].

Belegen für die Zuverlässigkeit der Methode angegeben sind³⁾; auch bei Verwendung anderer Substanzen wurden zu niedrige Zahlen gefunden.

Zu Untersuchungen, unter welchen Bedingungen man Methoxylgruppen durch Erhitzen mit Schwefelsäure quantitativ abspalten kann, benutzten wir Vanillin, das wegen seines — ähnlich wie beim Lignin — verhältnismäßig schwer abspaltbaren Methoxyls besonders geeignet erschien. Änderung der Einwirkungszeit und der Konzentration der Schwefelsäure, um etwaige Bildung von Dimethylsulfat nach Möglichkeit auszuschließen, führte nicht zum Ziel; auf eine Wiedergabe des bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlenmaterials sei aus Gründen der Raumersparnis verzichtet. Ein wesentlicher Fortschritt wurde erst erreicht, als nach beendetem Sieden in eine alkalische Vorlage überdestilliert wurde; die Kochdauer betrug 1 h, die Vorlage enthielt 5 g Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Wasser.

Dies zeigt an besten der folgende Versuch: 0,5 g Vanillin werden mit 20—30 cm³ 72%iger Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Das Gemisch läßt man 1 h sieden und destilliert in Anlehnung an die Vorschrift von *Ender* nach Zugabe von Wasser ab. Das den Methylalkohol enthaltende Destillat wird in zwei gleiche Teile zerlegt; der eine Teil wird zwecks Verseifung von (vermutlich gebildetem und mit übergegangenem) Methylsulfat alkalisch gemacht und nach einiger Zeit wieder angesäuert, der andere Teil wird, wie von *Ender* angegeben, ohne weiteres zur Bestimmung des Methylalkohols benutzt. Man erhält für beide Teile verschiedene Werte; die richtigen in dem alkalisch gemachten Anteil, im anderen Falle um 10 bis 25% zu niedrige.

In der folgenden Tabelle sind einige Methoxylbestimmungen angegeben, die nach der von uns abgeän-

³⁾ Diese Ztschr. 47, 258, Tabelle 1.

derten und vorstehend beschriebenen Methode durchgeführt wurden.

Tabelle.

	Substanz	Herkunft	Ein- waage g	% gef.	Methoxyl % ber.
1	Vanillin	Kahlbaum D. A. B. 6	0,4782	20,16	20,40
2	Vanillin	Kahlbaum D. A. B. 6	0,4794	20,51	
					Literaturangaben. (Bestimmungen nach <i>Zeisel</i>).
3	Kiefer (Splint)	Ostpreußen	2,5738	4,29	4,43 ⁴⁾ 4,54 ⁵⁾
4	Kiefer (Splint)	Waldeck	1,2650	4,16	
5	Rotbuche	Vogelsberg	2,3067	5,53	5,84 6,11
6	Rotbuche	Vogelsberg	2,4974	5,76	
7	Fichte	Waldeck	2,0716	4,97	4,89 4,87
8	Fichte	Waldeck	2,3994	4,84	

Von *Ender* sind für Kiefernholz Methoxylwerte zwischen 3,55 und 3,95% (durchschnittlich 3,73%) gefunden. Diese Angaben sind merklich niedriger als die von anderen Autoren nach der bekannten Methode von *Zeisel* ermittelten Zahlen. Dagegen nähern sich unsere Ergebnisse den Literaturwerten so sehr, daß eine beachtliche Abweichung nicht zu erkennen ist.

Die Ausdehnung der vorliegenden Methode zur Bestimmung des Methoxylgehaltes auf isolierte Lignine und Holzpigmente ist in Angriff genommen; hierauf wird nach Abschluß der Untersuchungen zurückzukommen sein. [A.67.]

⁴⁾ *R. Benedikt u. M. Bamberger*, Mh. Chem. 11, 260 [1890], zitiert nach *W. Fuchs*, Die Chemie des Lignins, S. 70 (Berlin 1926).

⁵⁾ *C. G. Schwalbe u. E. Becker*, diese Ztschr. 32, 229 [1919].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für photograph. Forschung

5. Tagung am 1. Juni 1935 im Haus der Technik in Berlin.

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Stenger, Berlin.

Die Tagung wurde kurz vor dem IX. Internationalen Kongreß für wissenschaftliche und angewandte Photographie abgehalten, um den Mitgliedern der Gesellschaft Gelegenheit zu geben, sich zu den beabsichtigten Mitteilungen des Ausschusses für Sensitometrie der Gesellschaft vor dem Kongreß über die bisherigen Erfahrungen mit der DIN-Sensitometrie und den geplanten weiteren Normungen zu äußern. Bekanntlich ist bisher die Normung der Sensitometrie nach dem deutschen Vorschlag, Normblatt DIN 4512, nur von der deutschen photographischen Industrie angenommen worden. Dagegen hat die ausländische photographische Industrie sich bisher zu dem Vorschlag ablehnend verhalten. Die zahlreichen Erörterungen in der in- und ausländischen Fachpresse über diesen Gegenstand und die Wichtigkeit einer internationalen Einigung über die Bestimmungsmethode der Lichtempfindlichkeit photographischer Materialien läßt es angezeigt erscheinen, auf dem Internationalen Kongreß zu den bisher erhobenen Einwänden Stellung zu nehmen. Die die Normung betreffenden Fragen wurden in den 3 ersten Vorträgen behandelt. Daran schlossen sich Vorträge über photographische bzw. photochemische Probleme.

Dr. Otto Reeb, Berlin: „Über die Festlegung der Bestimmungsmethode von photographischen Aktivitäten.“

Durch die Einführung einer Normallichtquelle in der Sensitometrie ist es nunmehr auch möglich geworden, die „Aktivität“ von Lichtquellen für bildmäßige Aufnahmen zu normen. Der Ausschuß für Sensitometrie der Deutschen Gesellschaft für photographische Forschung und die Fachgruppe Optische Lichttechnik der Deutschen lichttechnischen Gesellschaft haben gemeinsam einen Entwurf eines Normblattes dazu ausgearbeitet. Die Aktivität einer Lichtquelle, die natürlich nur im Hinblick auf eine bestimmte photographi-

sche Schicht zahlenmäßig angegeben werden kann, wird durch diejenige Belichtung bestimmt, die bei Verwendung der zu prüfenden Lichtquelle nötig ist, um eine bestimmte Schwärzung bei genau definierten Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen auf dieser Schicht zu erzeugen. Hierbei wird diese Belichtung in Vergleich gesetzt zu der Belichtung, die bei Verwendung einer festgelegten Normallichtquelle zur Erzeugung der gleichen Schwärzung auf dem gleichen Material unter gleichen Bedingungen notwendig ist. Die Aktivität ist demnach eine dimensionslose Zahl und bewertet den Unterschied der photographischen Wirksamkeit von photometrisch (für das Auge) gleichen Strahlungen. Die Aktivität a_{EM} einer Lichtquelle ist gegeben durch

$$a_{EM} = \frac{\text{Belichtung durch Normallichtquelle in Luxsekunden}}{\text{Belichtung durch die zu prüfende Lichtquelle in Luxsekunden.}}$$

Die Aktivitätsmessung erfolgt im übrigen nach den Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen von DIN 4512. Für Blitzlichtquellen sind gewisse Abänderungen des Verfahrens vorzunehmen, da die Verwendung des DIN-Fallverschlusses in diesem Fall nicht möglich ist.

Prof. R. Luther, Dresden: „Sensitometrische Bemerkungen zum DIN-Verfahren.“

Die gemeinsam mit Staude ausgeführten Versuche über die Übereinstimmung der nach DIN 4512 gemessenen und bei praktischen Aufnahmen erhaltenen Empfindlichkeit verschiedener Filme beweisen, daß das DIN-Verfahren eine gute Bestimmungsmethode zur Ermittlung der praktischen Empfindlichkeit darstellt. Die gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte ist um so bemerkenswerter, als für die Arbeitsbedingungen bei den einzelnen Verarbeitungsstellen Vorschriften nicht gegeben wurden und die einzelnen Filme ganz individuell entwickelt wurden. Auch die Reproduzierbarkeit der Methode wird von keiner Seite bestritten. Dagegen sind besonders von ausländischer Seite Einwände auf theoretischer Grundlage erhoben worden, die eine Widerlegung auf gleicher Basis erfordern. Zunächst muß festgestellt werden, daß die DIN-Methode einen Grenzwert für die Empfindlichkeit ergibt, so