

Untersuchungen über verschiedene Bestimmungsmethoden der Cellulose.

Von

Dr. H. Suringar und B. Tollens.^{*)}

I. Einleitung. Allgemeine Übersicht.

Zu den bei der Untersuchung pflanzlicher Stoffe sich bietenden, schwer befriedigend zu lösenden Aufgaben gehört die quantitative Bestimmung der Cellulose, dieses Grundstoffes der Pflanzenzelle, welcher nur vereinzelt fast rein, meistens jedoch gemengt oder verbunden mit sehr vielen anderen Substanzen in den Materialien, welche die Natur bietet, vorkommt.

Das Princip, auf welchem fast die sämmtlichen, bisher bekannt gewordenen Cellulose-Bestimmungen beruhen, ist die geringe Löslichkeit oder die Unlöslichkeit der Cellulose in verschiedenen Lösungsmitteln oder Reagentien, welche die neben der Cellulose in den Naturproducten vorhandenen anderen Stoffe angreifen und fortführen; und man sucht bei den Cellulose-Bestimmungen aus gewogenen Mengen der betreffenden Materialien die nach Entfernung der Begleiter zurückbleibende Cellulose rein zu gewinnen und zu wägen¹⁾.

Dies zu erreichen, ist recht schwierig, weil die Begleiter der Cellulose den angewandten Lösungsmitteln und Reagentien ebenfalls beträchtlichen Widerstand entgegensetzen, und weil zuweilen die Cellulose und ihre Begleiter in ziemlich inniger Verbindung mit einander vorkommen.

Hier zeigt sich nun, dass häufig die Entfernung der fremden Substanzen nur unter gleichzeitiger Angreifung der Cellulose gelingt, so dass man weniger der letzteren erhält, als ursprünglich vorhanden gewesen ist. Lässt man die lösenden Agentien weniger energisch wirken, so bleibt die Cellulose unrein, und dies ist besonders dann der Fall, wenn die Pflanzensubstanzen älter und die Zellwände stark „verholzt“, d. h. mit „incrustender Substanz“ oder „Ligninsubstanz“ erfüllt sind.

Gar manche Methoden der Cellulosebestimmung sind im Laufe der Zeit gegeben worden.

In älterer Zeit begnügte man sich mit dem Auskochen der Vegetabilien mit Wasser,

*) Auszug aus der Göttinger Inaugural-Dissertation von Dr. Suringar, 1896.

¹⁾ Versuche, die Cellulose mittels Kupferoxyd-Ammoniak zu lösen und nach Wiederaufzähnung zu bestimmen, haben bisher wenig Erfolg gehabt, weil die unreine Cellulose der Naturproducte sich in diesem Reagens schwer auflöst.

verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien, Alkohol, Äther u. s. w., aber nur aus schon annähernd reinen Cellulose-Materialien lässt sich auf diese Weise reine Cellulose gewinnen und zwar nicht ohne Verlust (s. u.).

Von Henneberg²⁾ (damals in Weende bei Göttingen) ist diese Methode näher ausgebildet und als Theil der „Weender Methode der Analyse von Futterstoffen“ angewandt worden. Henneberg hat jedoch sehr wohl erkannt, dass die so erhaltene Faser noch nicht rein ist, und sie deshalb nicht Cellulose, sondern „Rohfaser“ genannt.

Man führt die „Rohfaser-Bestimmung“ bekanntlich aus, indem man etwa 3 g Substanz $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 200 cc $1\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure³⁾, dann 2 mal je $\frac{1}{2}$ Stunde mit 200 cc Wasser, hierauf auf dieselbe Weise mit 200 cc $1\frac{1}{4}$ proc. Kalilauge³⁾ und 2 mal mit 200 cc Wasser kocht, dann mit Wasser, Alkohol, Äther auswäscht, trocknet, wägt, verascht und die Asche abzieht.

Zur Erleichterung der Ausführung dieser Methode empfahl Wattenberg⁴⁾ den Gebrauch von Porzellanschalen mit blauem Rande im Innern, wodurch man den Raum von 200 cc bequem beim Kochen einhalten kann.

Holdefleiss⁵⁾ gab eine Modification an, bei welcher nicht auf freiem Feuer, sondern mit Dampf in birnförmigen Glasgefäßen gekocht wird, und Stift⁶⁾ hat den Apparat hierzu noch etwas verändert. In Amerika wird die Robfaser-Bestimmung in Kochflaschen am Rückflusskübler ausgeführt.

Baumert⁷⁾ und Aitken⁸⁾ endlich empfehlen ganz neuerdings warm, die Erhitzung nicht durch Kochen auf einer Flamme, sondern im Wasserbade vorzunehmen.

Dass diese „Rohfaser“ nicht reine Cellulose ist, sieht man schon aus ihrem Verhalten gegen die Reagentien, welche die verholzte oder ligninhaltige Pflanzenzelle färben, speciell gegen das jetzt allgemein benutzte Lignin-Reagens, eine Lösung von Phloroglucin in einem Gemenge gleicher Volumina Salzsäure von

²⁾ W. Henneberg, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, sogen. Weender-Beiträge, 2. Heft, 1864, S. 48.

³⁾ Aus Henneberg's ursprünglichen Vorschriften (Landw. Vers.-Stat. 6, S. 497) geht hervor, dass die Schwefelsäure $1\frac{1}{4}$ Proc. Schwefelsäurehydrat, H_2SO_4 , und die Kalilauge $1\frac{1}{4}$ Proc. KOH, enthalten soll; also nicht etwa $1\frac{1}{4}$ Proc. der Anhydride dieser Substanzen.

⁴⁾ Wattenberg, Journ. f. Landw. 1880, S. 273.

⁵⁾ Landw. Jahrbücher, Suppl. 1877, S. 103.

⁶⁾ Österr.-Ung. Zuckerzeitschr. 1895, S. 35.

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 408.

⁸⁾ ebendas.

1,19 spec. Gew. und Wasser, welches rohes Holz und auch verschiedene „Rohfasern“ roth färbt.

Ferner ist besonders durch die Versuche von G. Kühn, Aronstein und H. Schulze⁹⁾ sowie von Kern¹⁰⁾ erwiesen, dass bei diesem Verfahren die Cellulose nicht intact bleibt, weil reine Cellulose, welche dem obigen Verfahren unterworfen wird, nicht unbedeutend an Gewicht verliert. (S. auch Krauch¹¹⁾ sowie¹²⁾ Krauch und v. d. Becke.)

Auch Poggiale¹³⁾ und Pelouze¹⁴⁾ haben schon vor langer Zeit gefunden, dass Cellulose beim Kochen selbst mit sehr verdünnter Säure angegriffen wird, und sie haben darauf aufmerksam gemacht, dass verschiedene Pflanzenstoffe sich hierbei recht verschieden verhalten.

Um die Cellulose reiner von Lignin-substanzen zu erhalten, sind von andern Chemikern oxydrende Agentien angewandt worden, und zwar einerseits Salpetersäure, andererseits die Halogene Chlor und Brom in verschiedener Gestalt.

Besonders ist hier die Methode von Franz Schulze¹⁵⁾ als aus älterer Zeit stammend und bis zum heutigen Tage in Gebrauch stehend zu erwähnen. Fr. Schulze digerirte die Substanzen mit 20 Th. Salpetersäure von 1,16 spec. Gew., welcher er allmählich 3 Th. chlorsaures Kali zusetzte. Henneberg¹⁶⁾ hat diese Methode etwas modifizirt (s. u.) und näher empfohlen.

Dies Verfahren ist langwierig, aber es führt in vielen Fällen zum Ziel; reine Cellulose wird hierbei nicht nennenswerth angegriffen, denn Kern¹⁷⁾ erhielt von 100 Thl. Cellulose, welche er dem Franz Schulze'schen Verfahren unterwarf, 99,5 Th. zurück, doch möchte das, was schliesslich als „Cellulose“ gewogen wird, z. Th. Oxy cellulose sein (s. u.).

Krauch und v. d. Becke¹⁸⁾ haben bei der Einwirkung des Schulze'schen Reagens auf Heu, Klee u. s. w. und auf die Rohfasern aus diesen Materialien „Cellulosen“ erhalten, welche erheblich mehr Kohlenstoff, als in reiner Cellulose vorhanden ist, besassen.

Auch Salpetersäure allein¹⁹⁾ sowie

Salpetersäure mit Schwefelsäure²⁰⁾ scheiden aus Holz Cellulose mit mehr oder weniger Oxy cellulose ab, aber Verluste sind hierbei nicht zu vermeiden.

Als Verfahren, welches die Henneberg'sche Rohfaser-Bestimmung ersetzen soll, ist von Hönig²¹⁾ das Erhitzen der Pflanzen-substanz mit Glycerin auf 210° angegeben worden. Hierbei sollen Eiweiss-substanzen und Stärke angegriffen werden, Cellulose dagegen nicht. Extraction mit Alkohol und Äther und dann Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure sollen die fremden Stoffe entfernen und die Rohfaser zurücklassen.

Das Hönig'sche Verfahren leistet jedenfalls nicht mehr als das Henneberg'sche, im Gegentheil nach Huston und Mc. Bride²²⁾ und Gabriel²³⁾ weniger, indem die Eiweiss-stoffe nicht genügend entfernt werden.

Andere Verfahren der Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalien sind von Jumeau, Pillitz, Withers gegeben, aber es ist nicht viel Nutzen durch dieselben erreicht worden.

Ein Verfahren von Hoffmeister²⁴⁾, welcher mit Salzsäure von 1,05 spec. Gew. und chlorsaurem Kali digerirt, ist nicht in allgemeineren Gebrauch gekommen, und Pfeiffer²⁵⁾ erklärt sich dagegen.

Chlor und Chlorwasser werden seit längerer Zeit zur Cellulose-Bestimmung benutzt, so geben Fremy und Terreil²⁶⁾ eine Vorschrift zur Holzanalyse, nach welcher man 1 g Sägespähne in 1 l Chlorwasser bringt.

Nach den Untersuchungen von J. König²⁷⁾ löst Chlorwasser zwar die begleitenden Stoffe auf, greift aber die Cellulose an; und ebenso wirkt Chlorkalklösung.

Cross und Bevan²⁸⁾ haben neuerdings auf die Anwendung von Chlorgas sowie einer Reihe nachher anzuwendender Reagentien eine Methode zur Analyse von besonders der Jute gegründet.

Man sehe das Nähere hierüber weiter unten.

Die Anwendung von Bromwasser hat Hugo Müller²⁹⁾ empfohlen, indem Bromwasser die Cellulose nicht angreifen soll.

²⁰⁾ Lifschütz, Ber. d. d. ch. Ges. 24, S. 1186;

25) Ref. S. 921.

²¹⁾ Chemiker-Zg. 1890, S. 868, 902.

²²⁾ Americ. Exp. Stat. Rec. 1894, S. 560.

²³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, S. 370.

²⁴⁾ Landw. Jahrb. 17, S. 239.

²⁵⁾ Centralbl. f. Agricultur-Chemie 1889, S. 328.

²⁶⁾ Bull. Soc. chim. (2) 9, S. 439.

²⁷⁾ Landw. Vers.-Stat. 16, S. 415.

²⁸⁾ Cross u. Bevan, Cellulose, an outline of the Chemistry of the structural elements of plants S. 95.

²⁹⁾ Centralbl. f. Agric.-Chem. 1877 Bd. 11, S. 273.

Nach Versuchen von Franchimont³⁰⁾ ist letzteres unwahrscheinlich, obgleich trockenes Brom die Cellulose nicht angreift.

Merkwürdig verhält sich Cellulose gegen die Alkalien.

In starker Kali- und Natronlauge schwillt Cellulose auf. Beim Erhitzen von cellulosehaltigen Materialien mit Natronlauge auf hohe Temperatur werden die Begleiter gelöst und bleibt reinere Cellulose zurück, welche mit Chlorkalklösung oder Chlor sich bleichen lässt, aber der Prozess kann nicht wohl quantitativ verlaufen, denn die Cellulose wird von Natronlauge in höherer Temperatur nach Tauss³¹⁾ bedeutend angegriffen.

Andererseits gibt Hoppe-Seyler³²⁾ an, dass Cellulose, welche mit Kalilauge eingetrocknet und auf 180° erhitzt wird, nicht angegriffen wird, und Lange³³⁾ hat hierauf eine nach seiner Angabe recht brauchbare Cellulosebestimmungs-Methode gegründet (s. u.).

Lange erhitzt 10 g Substanz (Holz u.s.w.) mit Ätzkali und Wasser in einer Retorte im Glycerinbade bis auf 180° so lange, bis das Wasser verdampft und die Masse eingetrocknet ist. Die so erhaltene Schmelze wird mit heissem Wasser versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit verdünnter Natronlauge ganz schwach alkalisch gemacht. Die in der Flüssigkeit suspendierte Cellulose wird abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

In neuester Zeit hat Lange³⁴⁾ seine Methode etwas umgestaltet, indem er die Schmelzung nicht mehr in einer Retorte, sondern in einem etwa 6,5 cm hohen, unglasirten Porzellantiegel vornimmt. Zum schnellen Absetzen und besseren Filtriren wird die wie oben beschrieben schwach alkalisch gemachte Lösung des Tiegelinhaltens energisch centrifugirt. In dieser Abhandlung vergleicht er seine Methode mit anderen Verfahren und findet, dass seine Methode bessere Resultate lieferte und auch reinere Cellulose gab als die anderen Methoden. Der Verfasser kommt aber von seiner Behauptung zurück, dass die Cellulose nicht angegriffen wird. Leider werden in der letzten Abhandlung Lange's keine analytische Beläge beigebracht.

Gabriel³⁵⁾ kombiniert gewissermaassen die Honig'sche Rohfaserbestimmung mit der

Lange'schen Methode. Er erhitzt die Substanz mit Glycerin-Kali (33 g Ätzkali in 1 l Glycerin) allmählich auf 180°. Wenn das Aufschäumen aufgehört hat, lässt man etwas abkühlen und giesst die Masse in 200 cc Wasser, wäscht zweimal mit Wasser, dann mit Wasser und etwas Salzsäure aus. Zuletzt wäscht man mit Wasser, Alkohol und Äther. Die Zahlen sind in den meisten Fällen denen der Weender-Methode ähnlich gewesen.

Schliesslich ist auf die Methode von König³⁶⁾ hinzuweisen, welcher aus dem durch Verbrennung zu bestimmenden Kohlenstoffgehalt der nach dem „Weender-Verfahren“ ermittelten Rohfaser die darin befindliche Cellulose berechnet. Er nimmt hierbei den Gehalt der Ligninstoffe zu 55 Proc. C an und berechnet, wie gross der Anteil an 44,44 Proc. C haltender Cellulose und 55 Proc. C haltendem Lignin sein muss, um den in der betreffenden Rohfaser gefundenen Kohlenstoff zu liefern. S. auch Krauch³⁷⁾ sowie Krauch und v. d. Becke³⁸⁾.

Man sieht, dass an Methoden zur Bestimmung der Cellulose kein Mangel ist.

Von den genannten Methoden schien die Methoden von Franz Schulze (Sulphopersäure und chlorsaures Kali) als lange anerkanntes Verfahren, und die Methoden von Lange und von Gabriel am meisten Vertrauen zu verdienen, doch war dies keineswegs erwiesen, und nur neue experimentelle Versuche über die Wirkung und Resultate der verschiedenen Methoden konnten Klarheit bringen.

Wir haben deshalb eine vergleichende Prüfung der meisten der genannten Methoden unternommen, indem wir dieselben Materialien, und zwar einerseits möglichst reine Cellulose, andererseits Stoffe der Natur, und besonders das nur schwierig reine Cellulose gebende Holz, nach den beschriebenen Methoden analysirten.

II. Darstellung des Untersuchungsmaterials.

A. Cellulose aus Filtrerpapier.

400 g nach mikroskopischer Beobachtung aus Leinen und Baumwolle hergestelltes Filtrerpapier (von M. Wallach & Co. in Cassel), welches sich mit Jodlösung schwach blau färbte, und welches dem Wasser, mit welchem eine Probe des Papiers eine Stunde gekocht war, auch die Fähigkeit, sich mit Jodlösung schwach zu bläuen, verlieh, wur-

³⁰⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 23, S. 242.

³¹⁾ Chem. Centralbl. 1890 2, S. 187.

³²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, S. 77.

³³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, S. 283.

³⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 561.

³⁵⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, S. 370.

³⁶⁾ Landw. Vers.-Stat. 16, S. 419.

³⁷⁾ Landw. Vers.-Stat. 25, 221.

³⁸⁾ Landw. Vers.-Stat. 27, 387.

den zerschnitten und nach dem Henneberg'schen Verfahren mit $1\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}$ proc. Kalilauge behandelt. Um die Asche möglichst zu entfernen, liessen wir die nach obigem Verfahren behandelte Masse noch 3 Stunden mit verdünnter Essigsäure stehen, wuschen, bis die saure Reaction verschwunden war, mit Wasser aus, pressten aus und liessen die Masse an der Luft trocknen. Vor und nach dem Behandeln mit verdünnter Essigsäure zeigte die Masse mit Jodlösung keine Blaufärbung mehr.

B. Cellulose aus Sägemehl nach Fr. Schulze.

400 g Sägemehl aus Tannenholz (Fichtenholz) wurden mit 4800 g Salpetersäure (sp. G. = 1,10) und 320 g chlorsaurem Kali 14 Tage unter mehrmaligem Umschütteln sich selbst überlassen. Die Masse war graubraun geworden, und die Behandlung schien nicht genügend zu sein. Wir behandelten deshalb die Masse nochmals nach demselben Verfahren. Zuletzt zogen wir die Substanz statt mit Ammoniak mit Kalilauge von $1\frac{1}{4}$ Proc. aus; hierbei färbte sie sich stark braun, und die abfiltrirte alkalische Lösung gab mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag, welcher abfiltrirt und ausgewaschen beim Erwärmen mit der Mischung aus gleichen Vol. conc. Salzsäure und Wasser und etwas Phloroglucin deutlich die Pentosen-reaction zeigte.

Nach dem Auswaschen der dunkelbraunen Masse liessen wir sie ungefähr 3 Stunden mit verdünnter Essigsäure in Berührung, wuschen dann mit Wasser aus und trockneten an der Luft. Die trockene Masse zeigte eine etwas gelbliche Farbe. Jodlösung färbte sie nicht blau.

Eine Probe der Substanz färbte sich beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure höchstens etwas gelb, beim Kochen mit mehr Phloroglucin dagegen roth. Da dies darauf deutete, dass diese Holzcellulose noch nicht ganz reine Cellulose war, destillirten wir einige Proben mit Salzsäure (sp. G. = 1,06) und versetzten die Destillate nach dem Verfahren von Krüger und Tollens³⁹⁾ mit Phloroglucin. Die Niederschläge wurden gewaschen, getrocknet, gewogen und mittels des Factors 1,82 auf Furfurol berechnet.

Substanz	Furfurol
1,9006 g	= 0,04505 g = 2,37 Proc.
1,8773	= 0,04494 = 2,39
1,8804	= 0,04417 = 2,34
1,8940	= 0,04318 = 2,27

Die „Holzcellulose“ enthält also noch „furfurolgebende Substanz“, sei es einen Rest

³⁹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 40, 194.

an Pentosanen, sei es, wie es wahrscheinlicher ist, „Oxycellulose“, welche nach Cross, Bevan und Beadle⁴⁰⁾, und nach Flint⁴¹⁾, Tromp de Haas⁴²⁾ und Tollens beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol liefert.

Das zweimal mit dem Fr. Schulze'schen Gemisch behandelte Fichtenholz besteht also noch nicht aus reiner Cellulose; da jedoch auf diese Weise wohl kaum zu reinerer Cellulose zu gelangen ist, haben wir das obige Material als „Holzcellulose“ zu unseren Untersuchungen verwandt.

C. Darstellung des gereinigten Holzes oder des sogenannten „Lignins“ nach Lange⁴³⁾.

500 g rindenfreie Sägespähne von Tannenholz (Fichtenholz) liessen wir unter häufigem Umrühren 24 Stunden lang mit destillirtem Wasser stehen, dann wurde abgepresst und nachgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt war. Die Holzspähne wurden darauf mit 5 proc. Salzsäure einen Tag lang in der Kälte behandelt, die Masse sodann bis zur völligen Entfernung der Säure, bez. jeder Halogenreaction, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nun wurde nacheinander mit Alkohol und Äther extrahirt. Sowohl diese Flüssigkeiten, als auch der erste Wasserauszug waren mehr oder weniger braun gefärbt. Es wurde solange mit Alkohol bez. mit Äther nachgewaschen, bis beide farblos blieben. Den an der Luft getrockneten Rückstand behandelten wir mit Ammoniakwasser. Nach 24 stündigem Stehen wurde abgesaugt und dann mit Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaction verschwunden war.

Zu dem noch feuchten Rest setzten wir Natronlauge (sp. G. 1,10), gossen diese nach etwa 36 Stunden ab und behandelten dieselbe Holzportion zu wiederholten Malen mit frischer Lauge, um gewiss zu sein, dass das so ausziehbare Holzgummi vollständig extrahirt wurde. Die letzten Laugemengen gaben weder mit Säure noch mit Alkohol auch nur den geringsten Niederschlag, und der Rückstand dürfte so frei von Holzgummi geworden sein, wie er durch wiederholtes Behandeln mit Alkalien werden kann.

Nachdem durch Abpressen und gehöriges Auswaschen die Natronlauge völlig entfernt, der Rückstand nochmals mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther behandelt war, wurde er längere Zeit an der Luft getrocknet. Die auf die genannte Weise hergestellte Substanz unterscheidet sich dem

⁴⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 2520.

⁴¹⁾ Ann. Chem. 272, S. 288.

⁴²⁾ Ann. Chem. 286, S. 300.

⁴³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1890 Bd. 14, S. 18.

äusseren Ansehen nach nur durch ihre bedeutend hellere Farbe von dem ursprünglichen Holze. Bevor wir die Masse zur Analyse verwandten, trockneten wir sie bei 100° und mahlten sie in noch heissem Zuge, siebten den feinsten Theil ab und gebrauchten diesen zu unseren Untersuchungen.

Lange nennt das auf diese Weise gereinigte Holz „Lignin“, indem er die im Holz vorhandene Verbindung von Cellulose mit Ligninstoffen oder Ligninsäuren Lignin nennt.

Letzteres scheint uns nicht empfehlenswerth, da bekanntlich die neben Cellulose (oder auch in Verbindung mit ihr) in der Holzfaser vorhandenen Stoffe allgemein Lignin genannt werden, und zwar im Gegensatz zur Cellulose.

Bei der obigen Reinigung des Holzes wird nun ein Theil der neben Cellulose vorhandenen Stoffe entfernt, und das gereinigte „Holz“ ist somit nicht etwa reicher an „Lignin“ als das rohe, sondern ärmer an diesem Stoff, und die Benennung „Lignin“ kann hier nur zu Verwechslungen führen. Wir nennen das obige Product also „gereinigtes Holz“.

Ausser den eben genannten Materialien haben wir noch zu unseren Untersuchungen Filtrirpapier, Sägespäne, Baumwolle und Jute verwandt (s. u.)

III. Cellulose - Bestimmungen in den genannten Materialien.

Wir haben, wenn nichts anderes bemerkt wird, nicht bei 100° getrocknete Präparate, sondern die lufttrocken abgewogenen Präparate zur Analyse verwandt und zugleich eine besondere Wasserbestimmung ausgeführt, da wir bald fanden, dass das scharfe Trocknen der Präparate nicht ohne Einfluss auf die Zahlen der Analyse ist (s. u.).

Zur Wasserbestimmung trockneten wir ungefähr 3 g Substanz 3½ Stunde lang im Wasser-Trockenschrank bei 100° (97%).

A. Weender-Rohfaser-Verfahren.

Diese Analysen führten wir nach der in der Einleitung schon angeführten Vorschrift Henneberg's mit Wattenberg's Schalen mit blauem Rande aus.

Unter Anwendung von je etwa 3 g Substanz wurden folgende Resultate erhalten:

I. Watte (Charpie-Baumwolle).

Angew. Trockensubst.	Cellulose	
aschenfrei	aschenfrei	
2,8794	2,6162	90,86 Proc.
2,9164	2,5718	88,18
2,8672	2,5826	90,07
2,8465	2,5846	90,80
2,7899	2,5791	92,44
2,6679	2,4516	91,89

II. Filtrirpapier (Wallach & Comp.).

Angew. Trockensubst.	Cellulose	
aschenfrei	aschenfrei	
2,8807	2,7068	93,96 Proc.
2,8332	2,6564	93,75
2,9484	2,7270	92,49
3,1688	2,9586	93,37

III. Holzcellulose.

Angew. Trockensubst.	Cellulose	
aschenfrei	aschenfrei	
2,8868	2,6440	91,93 Proc.
2,8924	2,6542	91,11

IV. Filtrirpapiercellulose.

Angew. Trockensubst.	Cellulose	
aschenfrei	aschenfrei	
3,0615	2,9280	95,86 Proc.
2,8453	2,7162	95,40.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass alle von uns angewandten „Cellulosen“ bei dem Weender-Verfahren angegriffen werden, und zwar verlor hierbei die Watte 10 bis 12 Proc. ihres Gewichts, die Holzcellulose 8 bis 9 Proc., das Filtrirpapier 6 bis 7½ Proc., die Filtrirpapiercellulose (also das schon einmal dem Weender-Verfahren unterworfenen Filtrirpapier) 4 bis 5 Proc. Die Resultate dieser Versuche sind im Einklang mit den schon in der Einleitung erwähnten Angaben von Kern⁴⁴⁾, welcher aus schwedischem Filtrirpapier nach der Weender-Methode 91,4 und 92,9 Proc. Cellulose, also 7,1 bis 8,6 Proc. Verlust erhielt. Mit den Angaben von G. Kühn, Aronstein und H. Schulze⁴⁵⁾, welche fanden, dass die Cellulose beim Kochen mit 1¼ proc. Schwefelsäure für sich ebensowenig angegriffen wird, wie mit 1¼ proc. Kalilauge für sich, dass dagegen der Verlust dann eintritt, wenn dieselbe Substanz erst mit Schwefelsäure und dann mit Kalilauge behandelt wird, stimmt, dass in unseren Versuchen die erste abgehebte saure Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht reducirt, also umgewandelte Cellulose kaum enthalten konnte, und dass die zweite alkalische Flüssigkeit, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert war, einen Niederschlag gab.

Die angeführten Zahlen ergeben zur Genüge, dass das Henneberg'sche Verfahren zwar den Bedürfnissen der Praxis die bekannten ausserordentlich grossen Dienste geleistet hat, aber nicht den theoretischen Anforderungen, die man an eine Cellulose-Bestimmung zu stellen berechtigt ist, genügt; zweitens aber beweisen unsere Versuche, dass bei dieser Methode Cellulosen verschiedener Herkunft auch verschiedenes Verhalten zeigen.

⁴⁴⁾ Journ. f. Landwirthsch. 1876, S. 19.

⁴⁵⁾ G. Kühn, Aronstein und H. Schulze, Journ. f. Landwirthsch. 1866, S. 289.

B. Methode nach Fr. Schulze.

Wir arbeiteten nach der von Henneberg⁴⁶⁾ modifirten Methode, nämlich: 1 Th. Trockensubstanz wurde mit 12 Th. Salpetersäure (sp. G. = 1,10) und 0,8 chlorsaurem Kali 14 Tage in geschlossenen Gefässen in Berührung gelassen, dann wurde filtrirt, mit kaltem und heissem Wasser gehörig ausgewaschen, und hierauf wurde der Inhalt des Filters etwa $\frac{3}{4}$ Stunden bei ungefähr 60° mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit digerirt. Die Masse wurde jetzt filtrirt, so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos durchlief, und zuletzt mit Alkohol und Äther nachgewaschen.

I. Watte (Charpie-Baumwolle).

Trockensubstanz aschenfrei	Cellulose aschenfrei	
1,9333	1,8964	98,09 Proc.
1,9127	1,8820	98,38
1,9240	1,8920	98,33
1,9118	1,8878	98,74

II. Filtrirpapier (Wallach & Comp.).

Trockensubstanz aschenfrei	Cellulose aschenfrei	
2,1144	2,0944	98,83 Proc.
1,8546	1,8166	97,95
2,1546	2,1058	97,73
1,8647	1,8306	98,17

III. Holzcellulose.

Trockensubstanz aschenfrei	Cellulose aschenfrei	
2,1984	2,1657	98,51 Proc.
2,0268	2,0000	98,68
2,1210	2,0856	98,33

IV. Filtrirpapiercellulose.

Trockensubstanz aschenfrei	Cellulose aschenfrei	
2,0633	2,0556	99,62 Proc.

V. Schwedisches Filtrirpapier
(in 1 cm grossen Stückchen. Wasserzeichen Munktell).

Trockensubstanz	Cellulose	
	aschenfrei	
0,9593	0,9224	96,10 Proc.
0,9901	0,9588	96,84
0,9616	0,9308	96,80

VI. 2 g rohes Tannenholz gaben:

0,9460 g Cellulose = 47,30 Proc.
0,9580 - = 47,90

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Filtrirpapiercellulose, d. h. Filtrirpapier, welches vorher der „Weender-Methode“ unterworfen worden war, nur 0,38 Proc. durch die Behandlung nach Fr. Schulze verloren hatte. Das nicht vorher der Weender-Methode unterworfen gewesene Filtrirpapier hat etwa 2 Proc. verloren; ebensoviel hat Watte verloren; schwedisches Filtrirpapier 3 bis 3,9 Proc.; Holzcellulose etwa 1,5 Proc. Das rohe (lufttrockne) Holz dagegen hat über 50 Proc. seines Gewichtes verloren.

⁴⁶⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, S. 130.

Jedenfalls wird bei Franz Schulze's Methode die Cellulose weniger als bei der „Weender-Methode“ angegriffen, und man kann sagen, dass bei wirklich reiner Cellulose der Verlust kaum 1 Proc. übersteigen wird.

C. Rohfaser-Bestimmung nach Höning^{47).}

Höning's Methode zur Bestimmung der Rohfaser und Stärke (s. o), welche darauf beruht, dass beim Erhitzen mit Glycerin bis auf 210° Eiweiss und Stärke angegriffen werden, die Cellulose aber nicht, wird folgendermaassen ausgeführt: 2 g Substanz werden mit 60 cc Glycerin in ein grosses Probirglas, welches in einer Flasche mit conc. Schwefelsäure steht, gebracht. Man erhitzt die Schwefelsäure am Anfang nicht zu stark, um allzu heftiges Schäumen der kochenden Glycerinmischung zu verhindern. Bei 130° beginnt eine zuweilen ziemlich heftige Reaction, welche bei 160° aufhört. Das Erhitzen wird darauf bis 210° fortgesetzt; man lässt dann etwas abkühlen, giesst die Glycerinflüssigkeit in 200 cc Alkohol, welche sich in einem Becherglase befinden, wäscht das Probirglas mit höchstens 50 cc Wasser nach und setzt der Flüssigkeit ungefähr $\frac{1}{5}$ Vol. Äther zu. Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag ab und kocht ihn mit Wasser, wobei lösliche Stärke und Dextrin in Lösung gehen, die Cellulose dagegen zurückbleibt und nachher getrocknet und gewogen wird.

Gabriel⁴⁸⁾ hat sich sehr eingehend mit dieser Methode beschäftigt, und von dieser Untersuchung möge zuerst erwähnt werden, dass er nicht den Schwefelsäureapparat von Höning, sondern einfach eine Kochflasche anwandte, in welcher er die Substanz mit dem Glycerin auf einer Flamme erhitzte.

Das Resultat seiner Untersuchungen ist, dass die Höning'sche Methode höhere Zahlen gibt als die Weender-Methode, und Gabriel nennt als Ursache dieses Unterschiedes (bei Heu ungefähr 11 Proc.), dass die Glycerin-Rohfaser nicht nur durch stickstoffhaltige, sondern auch noch durch stickstofffreie, nicht celluloseartige Stoffe verunreinigt ist, und er bewies dies dadurch, dass er die durch die Glycerin-Methode erhaltenen Rohfaser zwei Minuten lang mit einer $1\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure kochte und dann das Filtrat prüfte, denn dies Filtrat reducirt Fehling'sche Lösung recht erheblich.

Wir haben das von Höning angewandte grosse Probirrohr, d. h. eine unten rund ge-

⁴⁷⁾ Höning, Chemzg. 1890, S. 868 u. 902.

⁴⁸⁾ Gabriel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, S. 570.

schlossene Röhre von 3,5 cm Durchmesser und 28 cm Höhe beibehalten, dies jedoch nicht in einer grossen Flasche mit conc. Schwefelsäure auf 210° erhitzt, weil uns das Erhitzen von wenigstens 500 bis 1000 g conc. Schwefelsäure in Glasgefäßen auf so hohe Temperatur recht gefährlich erschien, sondern wir haben die in neuerer Zeit mehrfach angewandte Methode des Erhitzen im Dampfe siedender Flüssigkeiten angewandt, welches weniger gefährlich ist und welches zugleich die genaue Innehaltung bestimmter Temperatur bequemer erlaubt, als die stete Beobachtung eines (vielleicht auch nicht ganz richtigen) Thermometers.

Wir haben ein das obige Protrrohr umgebendes Mantelrohr mit Naphtalin angewandt, in welchem das Naphtalin auf einem Drahtnetz mit darunter brennender Lampe zum Sieden, also auf 210°, erhitzt wurde. Eine Ausbauchung, welche den oberen Theil des inneren Rohres umgibt, hält das letztere in der richtigen Höhe, so dass der Boden des inneren Rohres etwa 3 cm über dem Boden des äusseren Rohres schwebt.

Zur Prüfung der Höning'schen Methode erhitzen wir Sägespähne mit Glycerin auf 210° und fanden, dass das Holz zwar angegriffen wird, aber auch, dass der schliesslich erhaltene Rückstand die bekannte Ligninreaction, nämlich die Rothfärbung beim Befeuchten mit Phloroglucin und Salzsäure, noch wenigstens ebenso stark zeigte wie das ursprüngliche Holz. Es war somit dieser Rückstand so weit entfernt von reiner Cellulose, dass es nicht angezeigt schien, weitere quantitative Versuche anzustellen.

Dies Resultat bestätigt Gabriel's Behauptung, dass durch die Glycerinmethode die neben Cellulose vorhandenen Stoffe nur unvollkommen entfernt werden. Die Höning'sche Methode soll und kann also nicht als Cellulose-Bestimmungsmethode, sondern höchstens zum Ersatz der Rohfasermethode dienen. Da sie nun aber andere Resultate als diese liefert, und da die Henneberg'sche Methode als conventionelle Methode noch in allgemeiner Anwendung ist, bietet Höning's Methode keine Vortheile vor jener.

D. Cellulose-Bestimmung nach Lange.

Auf Grund der Hoppe-Seyler'schen Angabe⁴⁹), dass die Cellulose beim Schmelzen mit starkem Ätzkali bis zu 200° nicht merkbar angegriffen werde, schlug Lange⁵⁰) folgende neue Methode der quantitativen

Bestimmung der Cellulose vor. Je 10 g der auf ihren Cellulosegehalt zu untersuchenden Substanz werden mit dem 3 bis 4 fachen Gewicht reinem Ätzkali und etwa 30 bis 40 cc Wasser in eine geräumige, ziemlich steile tubulirte Retorte gebracht, diese sodann mittels eines Glasstöpsels geschlossen und im Ölbad erhitzt. Die Temperatur des Ölades wird durch ein Thermometer, dessen Kugel sich mit dem Boden der Retorte in gleicher Höhe befindet, gemessen.

Bei etwa 140° tritt in der Retorte unter lebhaftem Schäumen das Sieden ein; die Temperatur wird nach und nach bis gegen 180° gesteigert und das Erhitzen etwa eine Stunde fortgesetzt. Das Aufschäumen ist dann vorüber, die Massen in der Retorte fallen zusammen, glätten sich und trocknen schliesslich ein, worauf die Reaction beendigt ist. Die Retorte wird nun aus dem Ölade entfernt, der Inhalt nach dem Erkalten auf etwa 70° mit heissem Wasser versetzt und vorsichtig unter gründlichem Nachwaschen mit heissem Wasser, schliesslich mit kaltem Wasser in ein Becherglas gespült. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an. Der Inhalt des Becherglases wird nun durch vorsichtigen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge eben schwach alkalisch gemacht, so dass alle ausgefällten Substanzen mit Ausnahme der Cellulose wieder in Lösung gehen.

Mit starker Wasserstrahlpumpe wird nun über einen aus einem Stück bestehenden siebartig fein durchlöcherten Platinconus, der sich auf einer mit einem Gummiring versehenen Saugröhre befindet, abgesogen, der Rückstand tüchtig mit heissem und kaltem Wasser nachgewaschen, aus dem Conus in ein Becherglas gebracht, mit Alkohol digerirt, wieder abgesaugt und mit Äther gewaschen, schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Durch Veraschen des Rückstandes und Subtraction des Gewichtes der Asche vom Gesamtgewicht des erhaltenen Productes findet man den Gehalt an reiner Cellulose. Der Process soll bei einiger Übung einen Zeitaufwand von nur 5 bis 6 Stunden erfordern und den Vortheil grosser Genauigkeit des erhaltenen Resultates bieten, da die Cellulose durch das Schmelzen nicht angegriffen werde.

Lange gibt als Resultate folgende Procente an Cellulose an:

I. Mit rohem Holz:

	I.	II.	III.
Buchenholz	54,0	53,0	53,5
Eichenholz	55,0	56,0	56,0
Tannenholz	51,0	50,0	50,6

⁴⁹) Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, S. 77.

⁵⁰) Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, S. 286.

II. Mit gereinigtem Holz (Lignin):

Buchenholz 64,0
Eichenholz 61 bis 63

Dieselben erstgenannten Holzarten (I) analysirte Lange auch nach der Fr. Schulze'schen Methode und fand durchweg etwas geringere Mengen Cellulose. Die nach der Schulze'schen Methode erhaltenen Cellulose hat Lange auch nochmals mit Ätzkali geschmolzen, und er bekam hierbei Resultate, welche beweisen, dass durch die Schulze'sche Methode alle die Rohfaser incrustirenden Substanzen zerstört werden, so dass nur noch Cellulose erhalten wird. Hierbei werden keine analytischen Beläge gegeben.

{Schluss folgt.}

Über die Jodzahl der Öle.

Von

Dr. Hugo Mastbaum.

Die Veröffentlichung der Herren B. A. van Ketel und Dr. A. C. Amatusch über Leinkuchenfett, in Heft 19 dieser Zeitschrift, gibt mir Veranlassung zu einigen Bemerkungen.

Die Verfasser betonen die hinlänglich bekannte Wichtigkeit der Jodzahl für die Beurtheilung von Leinölen bezüglich ihrer Reinheit und unterwerfen ihre aus reinem unkrautsamenfreien Leinsamen von ihnen selbst dargestellten Leinöle einer erneuten Untersuchung. Sie bedienen sich zur Gewinnung des Leinölfetts der Extraction der zerkleinerten Samen vermittels Petroleumäthers und finden als Mittelwerth ihrer Analysen, in Übereinstimmung mit R. Williams, die Jodzahl 185.

Es ist zu bedauern, dass nicht auch die Anzahl der untersuchten Muster und die Grenzen angegeben sind, innerhalb welcher die Werthe der Jodzahlen schwankten. Es ist danach eigentlich durchaus nichts gebessert in dem von den beiden Autoren hervorgehobenen etwas sonderbaren Zustand der Leinölcchemie, der sie am Eingang ihrer Mittheilung sagen lässt, die Grösse der Jodzahl der Leinöle könne als annähernd feststehend angenommen werden, die Angaben der Literatur darüber seien aber nicht übereinstimmend. Wenn etwa gesagt werden sollte, dass die Grösse der Jodzahl bei Leinölen verschiedener Provenienz annähernd constant sei, so ist die Angabe eines Mittelwerths ganz unzureichend, das zu bekräftigen.

Dass die von v. Hübl gefundene Zahl 158 zu niedrig ist, wie die Verfasser richtig vermuthen, hat Benedikt bereits 1887 ge-

funden und ungenügenden Jodüberschuss als Ursache der fehlerhaften Bestimmung nachgewiesen¹⁾. Alle späteren Bestimmungen mit Anwendung eines grossen Jodüberschusses und genügend langer Einwirkungsdauer haben wesentlich höhere Zahlen ergeben. Beispielsweise führe ich allein aus Arbeiten, die sich in dieser Zeitschrift wiedergeben finden, an:

	Jodzahl
Hazura, 1888, 316	170 bis 181
Holde, 1891, 712	180; 179
Amsel, 1895, 76	180 bis 183,5
Ephraim, 1895, 257	179,9.

Ich selber habe bei Leinölen des Handels, die im Übrigen alle Merkmale der Unverfälschtheit zeigten, Zahlen zwischen 178 bis 183 gefunden.

Es scheint nicht unwichtig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Herren van Ketel und Amatusch ihre Leinöle durch Extraction darstellten. Man kann, glaube ich, sehr wohl Bedenken darüber haben, ob die Zahlen, welche bei der Analyse des durch Extraction aus Leinsamen gewonnenen Gesamtfettes resultiren, auch ohne Weiteres zur Beurtheilung von Handelsleinölen verwendet werden können, die ja sämmtlich durch kalte oder warme Pressung der zerkleinerten Samen erhalten werden. Da alle natürlich vorkommenden Öle Gemische von Glyceriden mit verschiedenem Schmelzpunkt vorstellen, so ist a priori zu vermuten, dass durch die Pressung eine Trennung derselben bewirkt wird und dass die abgepressten leichter flüssigen Glyceride, die ja im Allgemeinen diejenigen der ungesättigteren Säuren sind, eine höhere Jodzahl zeigen werden, als der im Presskuchen verbleibende Rest von Fettkörpern. Der Einfluss der durch die Pressung wirkten Trennung der Elementarfette auf die Jodzahl zeigt sich deutlich beim Pressen unter verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur, wofür ich zwar nicht beim Leinöl, wohl aber bei Olivenöl und Purgueiraöl Erfahrungen habe. Die nachfolgenden Zahlen, welche mir mein College Herr Dr. Otto Klein aus einer noch unveröffentlichten Arbeit freundlichst zur Verfügung stellt, beweisen das zur Genüge.

Der soeben beschriebene Sachverhalt erklärt vielleicht zu einem kleinen Theil die von den beiden Autoren gemachte Wahrnehmung, dass die aus käuflichen Leinkuchen durch Extraction gewonnenen Öle häufig ganz bedeutend geringere Jodzahlen zeigten als frisches Gesamtfett.

¹⁾ Analyse der Fette und Wachsarten, 2. Aufl., S. 297.