

I.	II.
3,24 . . . H ₂ O . . .	3,81
80,40 . . . Ca ₂ (PO ₄) ₂ . . .	60,26
6,50 . . . SiO ₂ . . .	3,50
2,90 . . . Fe PO ₄ . . .	12,65
1,96 . . . Al PO ₄ . . .	14,78
5,00 . . . Ca Fl ₂ . . .	5,00

Die Bestimmungen nach meiner Methode ergaben:

I. Proc. Al PO ₄	II. Proc. Al PO ₄
1,92	14,69
1,96	14,80
1,93	14,76
1,94	14,72
1,95	14,83

im Mittel 1,94 im Mittel 14,74

Es ist hierdurch erwiesen, dass sowohl bei kleinem als auch grösserem Gehalt an phosphorsaurer Thonerde die Methode genaue Resultate gibt und dass stark wechselnde Gehalte von phosphorsaurem Kalk und Kieselsäure ohne Einfluss auf das Resultat sind.

Der Niederschlag bestand aus 41,75 Proc. Al₂O₃ und 58,08 Proc. P₂O₅, während er nach der Berechnung 41,80 Proc. Al₂O₃ und 58,20 Proc. P₂O₅ enthalten musste.

2. Bestimmung des Eisengehaltes. 100 cc von der sub 1. angefertigten salzsauren Lösung wurden in einen 250 cc-Kolben gegeben, reines Zink zugesetzt, sowie nach Bedarf verdünnte Schwefelsäure und etwa 1 Stunde in der Wärme dem nascirenden Wasserstoff ausgesetzt, um das Eisenoxyd vollständig zu reduciren. Nach der Reduction wird abgekühlt, aufgefüllt und nach Fresenius 50 cc des Filtrates, die in ein 50 cc 20 proc. Schwefelsäure und 200 cc H₂O enthaltendes Becherglas gegeben wurden, zur Titration mit Chamäleonlösung genommen. Zu der austitrirten Flüssigkeit werden weitere 50 cc der Eisenlösung hinzugefügt und titriert und so noch ein drittes und nöthigenfalls viertes Mal; gewöhnlich stimmt schon die dritte Titration genau mit der zweiten überein und diese Zahl ist dann maassgebend: durch entsprechende Rechnung wird der Gehalt an Eisenoxyd leicht gefunden. Wird diese von Fresenius schon angegebene Theilung der Titration in mehrere Theile befolgt, so erhält man auch in salzsaurer Lösung genaue Resultate, und ist eine Entfernung des Chlors nicht nöthig.

Die Untersuchungen der vorher angeführten Rohphosphate I und II ergaben bei dieser Titration:

I.	II.
gefunden 1,50 Proc. Fe ₂ O ₃	6,76 Proc.,
während 1,54 Proc. und	6,70 Proc. Fe ₂ O ₃

hätten gefunden werden sollen.

Das in der Tabelle (S. 574 d. Z.) der Glaser'schen Analysen unter No. III auf-

geführte Floridaphosphat II, welches dort einen Mittelgehalt von 3,23 Proc. an Eisenoxyd und Thonerde ergeben hatte, zeigte nach meiner Methode untersucht folgenden Gehalt an:

$$\begin{aligned} \text{Thonerde} &= 1,93 \text{ Proc.,} \\ \text{Eisenoxyd} &= 1,12 \text{ Proc.} \\ \text{zusammen} & 3,05 \text{ Proc. Sesquioxide.} \end{aligned}$$

Die Glaser'sche Methode muss stets höhere Resultate ergeben, da die Halbirung die Verschiedenheit der Molekulargewichte nicht berücksichtigt.

Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde nach meiner vorstehend beschriebenen Methode hat gegenüber der Glaser'schen und den früher üblichen Bestimmungsmethoden den grossen Vortheil einer bedeutenden Zeitersparniß durch die Einfachheit des Verfahrens und der geringen Anzahl der Operationen für sich; sie schliesst den Fehler aus, welcher durch die bisher übliche Halbirung der gefundenen Gesammtmenge an phosphorsauren Sesquioxiden entsteht, und gewährt gleichzeitig den bedeutenden Vortheil, dass man beide Körper getrennt erhält, wodurch das Studium des Einflusses beider auf die Fabrikationsergebnisse wesentlich erleichtert ist.

Ich kann auf Grund meiner Untersuchungen diese Methode allen Collegen nur auf das Wärmste empfehlen.

Untersuchungen über verschiedene Bestimmungsmethoden der Cellulose.

Von

Dr. H. Suringar und B. Tollens.

[Schluss von S. 719.]

Unsere Aufgabe war nun, zu untersuchen, ob wirklich die reine Cellulose von Kali bei 180° nicht angegriffen wird.

Wir arbeiteten möglichst genau nach der obigen Methode, erhielten jedoch die Rettorte statt im Ölbad in dem reinlicheren und angenehmeren Glycerinbade auf 180 bis 185°⁵⁰.

Zum Abfiltriren der gewonnenen Cellulose wandten wir später den Lange'schen Platinconus mit oder ohne eingelegtes getrocknetes Filter, zuerst jedoch einen Gooch'schen Porzellantiegel an, durch welchen die Filtration ebensogut von statthen ging. Die Trocknung der Cellulose er-

⁵⁰ Lange giebt (Zeitschr. f. physiol. Chem. 14 S. 219) an, dass er die Temperaturen des Ölbades nie über 185° gesteigert hat, und S. 20 wird „Schmelzung bis zu 185°“ angeführt.

forderte mindestens 4 bis 6 stündiges Verweilen im Wassertrockenschränk. Die Versuchung geschah in der Muffel.

Stets haben wir jedoch nicht 10 g, sondern nur 4 bis 5 g Substanz nebst den entsprechend verkleinerten Mengen Kali und Wasser angewandt.

In den ersten Versuchsserien brachten wir erst die Substanz, dann Kali (Kali caust. alc. dep.), endlich Wasser in die Retorte, später lösten wir das Kali vorher in dem Wasser und gossen die Lauge auf die Substanz.

Je 4 g lufttrocknes Holz (Fichtensägespähne) gaben bei 100° (97%) getrocknete Cellulose:

I.	1,5510 g	= 38,76 Proc.
II.	1,5842	= 39,61
III.	1,5630	= 39,08
IV.	1,4450	= 36,13
V.	1,5410	= 38,68
VI.	1,5082	= 37,71
VII.	1,5480	= 38,70
VIII.	1,5936	= 39,84
IX.	1,6530	= 41,33

Je 4 g lufttrocknes gereinigtes Holz (sog. Lignin Lange's) gaben folgende Zahlen:

Angewandt Trockensubstanz	Erhalten Cellulose	
I. 3,6228	1,7700 g	48,83 Proc.
II. 3,6228	1,7300	48,02
III. 3,6228	1,6360	45,15
IV. 3,6228	1,6028	44,24

Bei diesen Versuchen ist die Schmelzung mit Kali stets gut vor sich gegangen, die Masse fällt nach beendigtem Schäumen zusammen und allmählich hört das Entweichen von Wasser aus dem Halse der Retorten auf. Nach 10 bis 15 Minuten langem Innehalten der Temperatur auf 180 bis 185° wurden die Retorten aus dem Glycerinbade herausgenommen, und, als nach einigen Minuten vorsichtig erst tropfenweise dann schneller warmes Wasser eingespritzt wurde, löste sich die braune Schmelze und liess sie sich in ein Becherglas von etwa $\frac{1}{2}$ l Inhalt spülen. Nach guter Verdünnung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit Natronlauge sehr vorsichtig wieder eben alkalisch gemacht (s. u.)

Wenn man die Flüssigkeit jetzt gleich auf das Filter bringt, verstopft sich letzteres — sei es der Gooch-Tiegel, der Platinconus oder Papier — sehr schnell, und es ist nicht oder kaum möglich, die Operation zu Ende zu bringen. Füllt man jedoch das Becherglas mit heissem Wasser, lässt gut absitzen, zieht die klar gewordene Flüssigkeit mit einem Heber von dem Bodensatze, vermischt diesen wieder mit viel Wasser, lässt wieder absitzen, hebt ab und sammelt dann den Bodensatz auf dem Saugfilter, so lässt sich

bei guter Wirkung der Pumpe das Filtriren gut ausführen.

Bald fanden wir, dass die Flüssigkeit nur ganz schwach alkalisch reagiren darf, denn bei etwas stärker alkalischer Reaction erhielten wir erheblich weniger Cellulose. So sind in Tab. II die Proben I und II mit 48,83 und 48,02 Proc. ganz schwach, die Proben III und IV stärker alkalisiert worden. In Tab. I sind VI und VII mit 37,71 und 38,70 Proc. etwas stärker, VIII und IX mit 39,84 und 41,33 Proc. dagegen sehr schwach alkalisiert worden.

Diese Beobachtung des Einflusses geringer Überschüsse an fixem Alkali veranlasste uns, statt mit Kali oder Natron mit Ammoniak die angesäuerte Flüssigkeit zu neutralisieren, und wir erhielten hierbei in einer neuen Versuchsserie in der That etwas höhere Ausbeute von Cellulose und auch etwas regelmässigere Zahlen.

4 g lufttrocknes Tannenholz gaben:

Cellulose:

1,6104 g	= 40,26 Proc.
1,6806	= 42,02
1,6216	= 40,54
1,6730	= 41,83
1,6252	= 40,63
1,5700	= 39,25
1,6060	= 40,15
1,6248	= 40,62
1,6486	= 41,22
1,6680	= 41,70

4 g lufttrocknes gereinigtes Holz (Lignin) gaben:

Angewandte Trockensubstanz	Erhalten Cellulose	
3,6228	1,7370 g	47,97 Proc.
3,6228	1,7850	49,25
3,6228	1,8018	49,73
3,6228	1,8152	50,14

Filtrirpapiercellulose.

Trockensubstanz	Cellulose	
2,8665 g	2,1848 g	75,90 Proc.
3,2037	2,4396	76,15

Bei anderen Versuchen mit Filtrirpapiercellulose nahmen wir statt Wasser Alkohol als Lösungsmittel des Ätzalkalis. Es ergab sich jedoch, wie die Resultate zeigen, kein bedeutender Unterschied gegen die obigen:

3,6630	2,7246	74,37
3,2693	2,7052	75,14

Holzcellulose (nach Fr. Schulze erhalten).

Trockensubstanz	Cellulose	
2,9465 g	1,4062 g	47,92 Proc.
3,1357	1,5212	48,52

Bei den folgenden Proben ist die Cellulose nicht verascht und folglich keine Asche abgezogen worden, weil wir die Cellulose zu anderen Versuchen brauchten.

Holzcellulose (nach Fr. Schulze).

Trockensubstanz	Cellulose	
2,8159 g	1,4314 g	50,83 Proc.
2,8405	1,4864	52,38
2,8260	1,4730	52,12
2,8129	1,4568	51,79

Filtrirpapier (Wallach & Comp.).

Trockensubstanz	Cellulose	
3,2637 g	2,8110 g	86,16 Proc.
3,2156	2,7976	87,00

Watte (Charpie-Baumwolle).

Trockensubstanz	Cellulose	
4,1104 g	2,6080 g	63,45 Proc.
4,1122	2,6512	64,47

Jute.

Trockensubstanz	Cellulose	
2,8559 g	1,7550 g	61,45 Proc.
2,8055	1,6966	60,47
2,8471	1,7366	60,99
2,1393	1,2046	56,38
2,7446	1,5770	57,44
2,8040	1,7078	60,90

Die verschiedenen Cellulosen werden also durch diese Methode recht stark und verschiedenartig angegriffen, und dies ist besonders bei der Watte, welche nur 63 bis 65 Proc. „Cellulose“ liefert hat, und bei der „Holzcellulose“ mit nur etwa 48 Proc. „Cellulose“ merkbar.

Andererseits bleibt aber durch das öfters heftige Aufschäumen der Masse, welches auch bei vorsichtigem Erwärmen kaum zu vermeiden ist, ein kleiner Theil der zur Analyse verwendeten Masse unangegriffen, weil er durch das Aufschäumen an die oberen Theile der Wände der Retorte gelangt, dort haften bleibt und nicht auf 180° erhitzt wird. In der That zeigte die auf diese Weise aus Holz hergestellte Cellulose einzelne sich mit Phloroglucin und Salzsäure noch rothfärbende Partikelchen. Um die Theilchen, welche durch das Aufschäumen hochgekommen sind, auch der Temperatur von 180° auszusetzen, muss man statt des Glycerinbades, welches nur den unteren Theil der Retorte erhitzt, einen Apparat anwenden, welcher die ganze Retorte zu erhitzten erlaubt, und hier schien das einfachste, die Erhitzung im Dampfe einer bei 180° siedenden Flüssigkeit, als welche sich das Phenol empfahl, zu sein.

Es wurde also ein kupferner, aus zwei Theilen bestehender Siedeapparat construirt, durch dessen Wand der Hals der Retorte passirte. Schrauben hielten die beiden Theile des Apparates zusammen, und Ringe aus Asbestpappe bewirkten die Dichtung.

Mit dem Apparate lässt sich, sobald die Retorte darin befestigt ist, bequem und schnell arbeiten, und die Schmelzung ist in 1 1/4 Stunde vollendet. Man muss so lange erhitzten, bis die Phenoldämpfe oben aus der

kleinen, im Deckel des Apparates angebrachten Öffnung herauskommen, dann aber die Flamme so reguliren, dass kein Phenol mehr erscheint. Wie Versuche bewiesen, ist die Temperatur, wenn man nach oben genannter Vorschrift handelt, im Inneren des Mantels 180°.

Ein Nachtheil des Apparates ist, dass das Einbringen der Retorte und das Befestigen derselben umständlich sind, und, dass die Dichtungen mittels Asbestpappe und Kautschuk schwer vollkommen zu erreichen sind.

Mit diesem Apparate erhielten wir folgende Resultate:

Filtrirpapiercellulose.

Trockensubstanz	Cellulose	
2,5104 g	2,0882 g	83,18 Proc.
3,1734	2,6754	84,31

Schwedisches Filtrirpapier.

(Anmerkung: Wegen des grossen Volums des Papiers wandten wir nur etwa 1 g an.)

Trockensubstanz	Cellulose	
0,9921 g	0,8506 g	85,73 Proc.
0,9659	0,8226	85,16
0,9782	0,8160	83,41

Gereinigtes Holz (sog. Lignin).

Trockensubstanz	Cellulose	
1,7893 g	0,8706 g	48,65 Proc.
1,8584	0,8936	48,08

Jute (in Fasern von 1 cm geschnitten, nicht vorher bei 100° getrocknet). S. a. o. S.

Trockensubstanz	Cellulose	
1,8235 g	1,0716 g	58,77 Proc.
1,8522	1,0834	58,49
1,8453	1,0596	57,42
1,8522	1,0640	57,44
1,9111	1,1392	59,55
1,8632	1,0596	57,94
2,1919	1,2726	58,05
1,7651	1,0560	59,82

Jute (vorher bei 100° getrocknet).

Trockensubstanz	Cellulose	
1,0564 g	0,5894 g	55,79 Proc.
1,0544	0,5710	54,15
1,6208	0,8646	53,34
1,5370	0,8272	53,83

Vorher bei 100° getrocknete Jute hat also weniger Cellulose gegeben als dasselbe Trockengewicht an nicht vorher getrocknet gewesener Jute, und dies steht im Einklange mit Beobachtungen von Anderen, z. B. von Winterstein⁵¹⁾, von G. Kühn, Aronstein und H. Schulze⁵²⁾, welche fanden, dass vorher bei 105° getrocknet gewesene Cellulosepräparate von 1 1/4 proc. Schwefelsäure mehr angegriffen wurden als nicht vorher getrocknet gewesene.

Die in dem beschriebenen Apparate erhaltenen „Cellulosen“ aus Jute und aus

⁵¹⁾ Zürcher Dissert. 1892, S. 41.

⁵²⁾ Journ. f. Landwirthsch. 1866, S. 289.

Holzcellulose waren entschieden reiner als die in Retorten, welche nur im gewöhnlichen Glycerinbade erhitzt waren, gewonnenen. In der Dissertation ist ihr Verhalten gegen Phloroglucin und Salzsäure genauer beschrieben, und es möge hier nur angegeben werden, dass es nur mit Schwierigkeit gelang, mittels der Phloroglucin-Salzsäure-Rothfärbung in der Jute-Cellulose Spuren von Pentosen-Reaction nachzuweisen.

Die mit Kali sowohl beim Schmelzen im Glycerinbade bei 180 bis 185° als auch im Phenoldampf bei 180° erhaltenen niedrigen Celluloseprocente liessen uns schon vermuten, dass entgegen den Angaben von Hoppe-Seyler und von Lange durch das Schmelzen mit Kali nicht nur die Beimengungen der Cellulose angegriffen werden, sondern die letztere selbst. Um dies näher zu erforschen, haben wir Cellulose, die wir durch Schmelzen verschiedener Materialien mit Kali erhalten hatten, noch ein oder mehrere Male mit Kali auf 180° erhitzt und constatirt, dass stets von Neuem erheblicher Gewichtsverlust hierdurch veranlasst wird.

Cellulose aus Watte; zweite Schmelzung mit Kali.

Trockensubstanz	Cellulose	
2,3830 g	2,2486 g.	94,36 Proc.
2,4096	2,1794	90,45

Cellulose aus Watte von der obigen Operation; dritte Schmelzung mit Kali:

Trockensubstanz	Cellulose	
1,6410 g	1,4144 g	86,18 Proc.
1,7360	1,5486	89,20

Cellulose aus Filtrirpapier mit Kali erhalten; zweite Schmelzung mit Kali.

Trockensubstanz	Cellulose	
2,6990 g	2,4226 g	89,76 Proc.
2,6980	2,5396	94,03

(Cellulose, trocknes Kali und Wasser waren in die Retorte gebracht und hierbei die Befeuchtung der voluminösen Masse nicht gleichmässig bewirkt worden; bei den folgenden Operationen war die Cellulose mit der Kalilösung gut durchfeuchtet worden.)

Trockensubstanz	Cellulose	
2,7826 g	2,6666 g	95,93 Proc.
2,4440	2,3124	94,61

Die Rückstände dieser Operationen dienten zur dritten Schmelzung.

Cellulose aus Filtrirpapier; dritte Schmelzung mit Kali.

Trockensubstanz	Cellulose	
2,4408 g	2,2228 g	91,06 Proc.
1,9378	1,7690	91,28
1,8580	1,6194	87,15
2,0646	1,8190	88,10

Cellulose aus Jute mit Kali erhalten; zweite Schmelzung mit Kali.

Trockensubstanz	Cellulose	
2,1664 g	1,7890 g	86,57 Proc.

Aus diesen sämtlichen Versuchen sieht man sehr deutlich, dass das Schmelzen der Substanzen mit Kali stets einen Theil der Cellulose angreift, denn bei jeder neuen Schmelzung hat sich die Cellulose vermindert.

Der Verlust wird allmählich geringer, hält sich aber je nach den Materialien immer noch auf der beträchtlichen Höhe von 5 bis 10 Proc. der Cellulosen.

Da nun die reine oder nahezu reine Cellulose, welche aus verschiedenen Materialien mit Kali gewonnen worden ist, beim neuen Schmelzen mit Kali stets wieder beträchtlich angegriffen wird, folgt unweigerlich, dass auch beim ersten Schmelzen der Substanz die Cellulose derselben angegriffen wird, und es sind auf diese Weise die von uns bei der Kalischmelze gegenüber den Resultaten der Fr. Schulze'schen Methode erhaltenen niedrigen Resultate sehr erklärliech. So erhielten wir z. B.

Aus	folgende Procante an Cellulose:	
	Nach Fr. Schulze	Nach Lange mit Kali
Filtrirpapiercellulose	99,62	78,17
Schwedischem Filtrirpapier	96,58	84,76
Gewöhnlichem Filtrirpapier	98,17	86,58
Watte	98,38	63,96

Dass bei der Kalischmelzung der „Cellulosen“ Substanz aufgelöst wird, beweist auch die Untersuchung der Filtrate von den neu gewonnenen Cellulosen, denn, als wir die durch Abfiltriren gewonnenen alkalischen Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerten, entstanden Niederschläge, welche nach dem Abfiltriren und Erwärmern mit verdünnter Salzsäure Flüssigkeiten lieferten, die mit Phloroglucin und Salzsäure in der Wärme in den meisten Fällen Rothfärbung gaben.

Weiter beweist dies der Umstand, dass bei allen Schmelzungen, auch der reinsten durch ein- oder zweimaliges Schmelzen mit Kali von anderen Stoffen befreiten Cellulosen mit Kali ohne Ausnahme Gelb- und Braunfärbung auftraten, und die über der Cellulose in den Lösungen der Schmelzen stehenden Flüssigkeiten stets stark gefärbt waren, also aus der Cellulose gebildete Zersetzungspredkte enthielten.

Die mittels der Kalischmelze gewonnene Cellulose ist fast rein, und besonders gibt sie, wie oben mitgetheilt ist, die charakteristische Rothfärbung des Lignins beim Betupfen oder gelinden Erwärmern mit Phloroglucin und Salzsäure nicht oder kaum mehr.

Ganz frei von anderen Bestandtheilen ist sie jedoch noch nicht, und speciell ist zu bemerken, dass beim Destilliren dieser Cellulose mit Salzsäure Furfurol in Mengen sich bildet, welche zwar gering, aber doch grösser sind als die „Spuren“, welche beim Destilliren von Rohrzucker, Stärke u. s. w. mit Salzsäure sich bilden.

So geben Cellulose aus Jute und aus Holzcellulose folgende nach der Methode von Krüger und Tollens ermittelte Furfurolprocente.

Cellulose aus Jute.

Angew. Trockensubst.	Furfurol	Furfurol
1,5070 g	0,03021 g	2,00 Proc.
1,1956	0,01956	1,63
1,2984	0,02461	1,89

Cellulose aus nach Fr. Schulze hergestellter Holzcellulose.

Angew. Trockensubst.	Furfurol	Furfurol
2,6074 g	0,02637 g	1,01 Proc.
2,6394	0,02725	1,03

Dass die „furfurolgebenden Stoffe“ dieser Cellulosen Pentosane sind, ist jedoch unwahrscheinlich, denn Reste von etwa 2 Proc. Pentosan in den „Cellulosen“ würden erhebliche Rothfärbung beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure veranlasst haben. Eher möchten diese Substanzen den Oxyzellulosen zurechnen sein, welche beim Oxydiren von Cellulose mit Salpetersäure, mit unterchlorigsauren Salzen u. s. w. entstehen und besonders von Cross und Bevan⁵⁶⁾ neuerdings studirt worden sind.

Diese furfurolgebenden Stoffe sind nach E. Schulze⁵³⁾ und Winterstein in der nach dem Verfahren von Fr. Schulze mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali enthaltenen Cellulose, ferner nach Flint⁵⁴⁾, Tromp de Haas⁵⁵⁾ und Tollens in der mit Salpetersäure aus Holz gewonnenen Oxy cellulose und nach Cross, Bevan und Beadle⁵⁶⁾ in den „Cellulosen“ und „Oxy cellulosen“, welche die Genannten aus Baumwolle, Stroh, Spartgras und ähnlichen Materialien gewonnen haben, enthalten; sie werden auch beim Erhitzen von Cellulose mit Kali auf 180° aus der Cellulose irgend welcher Herkunft entstehen; ein Theil der Oxy cellulose wird sich in den alkalischen Waschflüssigkeiten auflösen und so den Verlust der Cellulose beim Schmelzen mit Kali, Auswaschen u. s. w. erklären, ein anderer Theil dagegen mag mit der eigentlichen Cellulose verbunden blei-

ben und den „furfurolgebenden Bestandtheil“ oder nach Cross und Bevan das „Furfuroïd oder Furfurosan“ der Cellulose bilden.

Nach den beschriebenen Versuchen liefert die Lange'sche Kali-Schmelzmethode zwar annähernd reine Cellulose, doch ist sie keineswegs als stets verlässliche Probe zu betrachten.

Übrigens ist sie, wenn man darauf eingiebt ist, leicht und ohne Schwierigkeit auszuführen, und es sei erlaubt, die Art des Operirens, welche wir als die beste erkannt haben, hier kurz zu recapituliren.

Ein Theil der zu untersuchenden Substanz (je nach dem grösseren oder geringeren Volum nimmt man 1 bis 4 g) werden mit 4 Th. Ätzkali in Stangen, welche in ihrem 2 1/2 fachen Gewicht, also in 10 Th. Wasser, vorher gelöst sind, in eine tubulirte Retorte von etwa 400 cc Inhalt gebracht und im Glycerinbade oder (mittels Phenol) in dem oben beschriebenen Apparate auf 180 bis allenfalls 185° erhitzt, welche Temperatur man etwa 1/4 Stunde andauern lässt. Nach einigem Abkühlen des Apparates wird die Masse mit heissem Wasser in ein Becherglas gespült, mit Schwefelsäure sauer und dann mit Ammoniak alkalisch gemacht, tüchtig umgerührt und 2 Stunden bei Seite gestellt, dann wird vorsichtig abgehebert und der Rückstand wieder mit heissem Wasser aufgerührt. Nach neuem Absitzen und Abhebern sammelt man die Cellulose auf einem vorher getrockneten und gewogenen quantitativen Filter, welches in einem Trichter mit Platinconus steckt, saugt mit der Wasserstrahlpumpe ab und wäscht mit heissem und kaltem Wasser und schliesslich mit heissem Alkohol und Äther nach. Zuletzt werden Filter und Inhalt 3 1/2 Stunden bei 100° getrocknet und dann in verstöpselten Wägegläschchen 1/2 Stunde im Exsiccator über Schwefelsäure abgekühlt und gewogen.

Man kann dann veraschen und die Asche abziehen, doch macht dies meistens weniger als 1 Proc. aus.

Ganz neuerdings hat der Eine von uns (wie bei Gabriel's Methode s. u.) das grosse Probirglas mit Mantelrohr, welches bei der Hönig'schen Methode beschrieben worden ist, zu den Kali-Schmelzungen angewandt, indem nicht Naphtalin, sondern Phenol in dem Mantelrohr zum Sieden gebracht wurde.

Bei Anwendung von etwa 2 g Substanz, 8 g Kali und 20 cc Wasser kann man mittels eines Glasstabes das auftretende Schäumen bemeistern, und in etwa 1 Stunde ist, nachdem die Phenoldämpfe sich 10 bis 15 Minuten lang oberhalb der zusammengefal-

⁵³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 2277.

⁵⁴⁾ Ann. Chem. 272, S. 288.

⁵⁵⁾ Ann. Chem. 286, S. 300.

⁵⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 2520.

lenen Schmelze verdichtet haben, die Operation vollendet.

Die Apparate halten eine beträchtliche Reihe von Operationen, ohne zu zerbrechen, aus.

Mit Watte wurde Folgendes erhalten:

Trockensubstanz	Cellulose	
0,5718 g	0,4248 g	74,29 Proc.
0,5665	0,4198	74,10

d. h. beträchtlicher Verlust an Gewicht, aber doch sehr erheblich weniger als bei den früheren in der Retorte mit Watte angestellten Versuchen. Vielleicht ist nicht lange genug erhitzt worden.

*E. Cellulose-Bestimmung nach Gabriel,
Glycerin-Kali-Methode.*

Diese Methode kann als Combination von Lange's und von Hönig's Methode aufgefasst werden, denn Gabriel⁵⁷⁾ erhitzt die betreffenden Substanzen mit einer Lösung von Kali in Glycerin. 2 g Substanz werden mit 60 cc Glycerin-Kalilauge (33 g Ätzkali auf 1 l Glycerin) im Kolben mit Thermometer auf freier Flamme erhitzt, bis die Temperatur 180° erreicht hat. Nachdem die Masse auf 140° erkaltet ist, entleert man sie in eine Schale, in welcher sich 200 cc siedendes Wasser befinden. Man röhrt um, lässt gut absitzen und zieht die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mit einem mit Leinwand überspannten Heber ab. Man wiederholt das Aufkochen mit 200 cc Wasser noch 2 mal, das letzte Mal unter Zusatz von 5 cc 25 proc. HCl, dann wäscht man mit Wasser, Alkohol und Äther.

Mit der Glycerin-Kali-Methode erhielt Gabriel weniger „Cellulose“ oder „Rohfaser“, als man nach der Hönig'schen Methode erhält, und seine Resultate kommen denen der „Weender-Methode“ nahe.

Cellulose soll bei dieser Methode nicht mehr als bei der Weender-Methode angegriffen werden, und es erhielt Gabriel mittels seiner Methode aus schwedischem Filterpapier 83,87 bis 84,76 Proc. Cellulose.

In der erhaltenen Cellulose soll wenig Stickstoff vorhanden sein; weiter ist die Cellulose nicht leicht durch schwache Säuren angreifbar, und sie gibt beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren kaum Substanzen ab, welche Fehling'sche Lösung reduciren.

Wir haben einige Analysen von vegetabilischen Producten genau nach Gabriel's Beschreibung ausgeführt, nur haben wir zum Erhitzen der Mischung statt des einfachen Kolbens den auf S. 717 bei Gelegenheit

der Beschreibung der Hönig'schen Methode angegebenen Apparat benutzt. Den Inhalt des inneren Rohres haben wir durch Phenol, welches wir im äusseren Rohre zum Sieden erhitzten, auf die constante Temperatur 180° gebracht.

Auf diese Weise ist man im Stande, die gewünschte Temperatur von 180° mit grosser Sicherheit innezuhalten. Die in das innere Rohr gebrachte Mischung von 2 g Substanz und 60 cc Glycerin-Kali geräth in dem Phenoldampf ins Sieden und schäumt mehr oder weniger, so dass man gut thut, mit einem Glasstabe oder Thermometer sie gelinde umzurühren. Allmählich hört, indem die Temperatur steigt, das Schäumen auf, die Mischung wird braun, die Zone, in welcher sich der Phenoldampf condensirt, steigt höher und, sobald diese Zone sich oberhalb der Glycerinflüssigkeit hält, ist die Temperatur im Innern der Flüssigkeit 180°; nach etwa 2 Minuten löscht man die Flamme, lässt etwas erkalten, giesst den Inhalt des Rohres in Wasser u. s. w. Die ausgefällte Cellulose lässt sich gut auf dem Platinconus und Filterpapier abfiltriren, waschen, trocknen.

Eine Reihe von Versuchen mit verschiedenartigen Materialien, bei welchen wir auch das Verhältniss von Kali variiren liessen, gab folgende Resultate:

Holzcellulose.

2 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
2,5542 g	1,4556 g	56,98 Proc.
1,9396	1,0646	54,89

4 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
1,9700 g	1,0730 g	54,47 Proc.
1,9647	1,0386	52,86

6 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
2,1195 g	1,1008 g	51,82 Proc.
1,9269	0,9819	50,96

8 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
2,2628 g	1,2050 g	53,25 Proc.
1,9243	1,0194	52,98

Filterpapier-Cellulose.

2 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
1,9568 g	1,5596 g	79,70 Proc.
1,8972	1,5150	79,85

4 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
1,9273 g	1,5752 g	81,70 Proc.
2,2364	1,7980	80,40

6 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
1,9440 g	1,5484 g	79,65 Proc.
2,2633	1,7704	78,27

⁵⁷⁾ Gabriel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, S. 370.

8 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
2,2467 g	1,7730 g	78,92 Proc.
2,1860	1,7361	79,42

Watte.

2 g Kali auf 60 cc Glycerin:

Trockensubstanz	Cellulose	
1,9640 g	1,3290 g	67,67 Proc.
1,9624	1,3364	68,10

Watte-Cellulose

(vom obigen Versuche wiedergewonnen, zum zweiten Male mit 2 g Kali und 60 cc Glycerin erhitzt):

Trockensubstanz	Cellulose	
1,8434 g	1,7920 g	97,21 Proc.

Watte-Cellulose

(wiedergewonnen, zum dritten Male mit 2 g Kali und 60 cc Glycerin erhitzt):

Trockensubstanz	Cellulose	
1,7270 g	1,6860 g	97,62 Proc.

Jute.

Trockensubstanz	Cellulose	
1,9197 g	1,3986 g	72,85 Proc.
1,9387	1,3228	68,54
1,7917	1,2960	72,33
1,3189	0,9328	70,72
1,9156	1,3860	72,35
1,9386	1,4162	73,05

Holzcellulose.

Trockensubstanz	Cellulose	
1,8959 g	1,1100 g	58,55 Proc.
1,9356	1,1270	58,37
1,8705	1,0704	57,22
1,8624	1,0706	57,48

hierbei ist keine Asche bestimmt worden.

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich, dass die mittels Gabriel's Glycerin-Kali-Methode erhaltenen Cellulose-Procente im Allgemeinen höher sind als die mittels Lange's Kali-Schmelzmethode gewonnenen. Verlust ist aber immerhin vorhanden.

Andererseits hat sich gezeigt, dass die nach Gabriel erhaltenen „Cellulose“ weniger rein ist als die nach Lange gewonnene, denn die nach Gabriel gewonnenen Cellulosen enthielten, wie Proben mit Phloroglucin und Salzsäure durch Rothfärbung und Spectralreaction zeigten, noch erhebliche Mengen Pentosan, und die Destillationen dieser Cellulosen mit Salzsäure gaben erhebliche Mengen durch Phloroglucin fällbaren Furfurols.

Jute cellulose:

Trockensubstanz	Furfurol	Furfurol
1,3674 g	0,12582 g	9,20 Proc.
1,0086	0,13785	13,67

Cellulose aus Holzcellulose:

Trockensubstanz	Furfurol	Furfurol
2,1962 g	0,05215 g	2,37 Proc.
2,1290	0,04890	2,29

Gabriel's Methode ist leicht und gut auszuführen, sie wirkt nach Art von Lange's Methode, nur weniger energisch. Sie greift

die Cellulose weniger an als die Lange'sche Methode, andererseits ist dagegen die abgeschiedene Cellulose weniger rein als die nach Lange erhaltenen.

F. Chlormethode nach Cross und Bevan.

In neuerer Zeit ist von Cross und Bevan⁵⁸⁾ eine Methode warm empfohlen worden, welche sich an die Untersuchungen von Fremy über die Einwirkung von Chlor auf die Ligninsubstanzen und die Brommethode von Hugo Müller anschliesst.

Cross und Bevan haben ihre Methode besonders auf Jute angewandt, und sie geben folgende Vorschrift.

Ungefähr 5 g vorher bei 100° getrockneter Jute werden: a) zur Vorbereitung 30 Minuten in einer 1 proc. Natronlauge gekocht, ausgewaschen, ausgepresst und noch feucht b) in einem Becherglas, in welches man einen langsamem Strom feuchtes Chlorgas leitet, in Berührung mit diesem Gase gebracht, wobei schnelle Reaction erfolgt, und die Farbe sich von braun in goldgelb ändert; c) die Masse wird jetzt mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt, und dann mit einer wässerigen Lösung, welche 2 g Natriumsulfit und 0,2 g Ätnatron in 100 cc enthält, 5 Minuten gekocht, darauf wird d) mit heißem Wasser ausgewaschen und dann mit einer kalten Lösung, welche 0,1 Proc. unterchlorigsaures Natron oder 0,1 Proc. übermanganasaures Kali enthält, während einiger Minuten behandelt, um die letzten Reste der Nichtcellulose zu entfernen und die Faser zu bleichen. Zuletzt wird die Masse mit verdünnter schwefliger Säure befeuchtet und so lange mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaction verschwunden ist, dann getrocknet und gewogen. Hierbei erhielten aus Jute Cross und Bevan 73 bis 84 Proc. und Pears⁵⁹⁾ 80 bis 84 Proc. Cellulose.

Wir führten die folgenden Operationen aus:

a) Kochen mit 150 cc 1 proc. Natronlauge; b) 30 Minuten Chlorgaseinleiten und weiteres Verbleiben während 30 Minuten in der Chlorgas - Atmosphäre; c) Kochen mit 150 cc 2 proc. NaHSO₃ und 0,2 proc. NaOH-Lösung; d) Übergiessen mit 150 cc 1 proc. KMnO₄-Lösung; e) Behandeln mit schwefliger Säure, Auswaschen u. s. w.

Unsere Resultate mit Jute sind:

Trockensubstanz	Cellulose	
4,9262 g	3,7434 g	75,98 Proc.
4,9698	3,7012	74,47

⁵⁸⁾ Cellulose, an outline of the Chemistry of the Structural elements of plants, S. 95.

⁵⁹⁾ Journ. of the chem. Soc. 63, S. 964.

Die zu den Wasserbestimmungen verwendet gewesene Jute gab folgende Resultate:

Trockensubstanz	Cellulose	
4,9366 g	3,5820 g	72,56 Proc.
4,9720	3,6046	72,49

also etwas niedrigere Zahlen, als die nicht vorher getrocknet gewesene Substanz; und unsere Zahlen sind niedriger als das Mittel der von Cross und Bevan gefundenen Zahlen 73 bis 84 Proc., liegen ihnen aber recht nahe.

Die erhaltene „Cellulose“ aus Jute war eine faserige, zusammenhängende Masse, sah im Allgemeinen weiss aus, war aber mit noch gelblich gebliebenen Fasern durchsetzt. Wir unterwarfen sie folgenden Reactionen:

A. Phloroglucin und Salzsäure in der Kälte. Ein gelblich gebliebenes Stückchen wurde stark geröthet, die weissen Partien färbten sich nicht.

B. Weisse Stückchen wurden zerzupft, mit einem Gemenge von 1 Vol. conc. Salzsäure und 3 Vol. Wasser im Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht; die klare abgegossene Lösung mit noch $\frac{1}{3}$ Vol. Salzsäure, dann mit etwas Phloroglucin versetzt, färbte sich sofort gelb und bei gelindem Erwärmen dunkelbläulich-violett, beim stärkeren Erwärmen rothviolettdunkel, und die mit Alkohol geklärte, schön kirschothe Lösung zeigte jetzt vor dem Spectralapparate einen schönen Pentosen-Absorptionsstreifen rechts von der Natriumlinie.

Übersicht der aus verschiedenen Materialien erhaltenen Cellulose-Procente.
Mittel aus den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultaten.

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Anzahl der Einzelversuche.

	Fr. Schulze's Chlormethode	Weender- Verfahren	Lange's Kali- Schmelzmethode	Gabriel's Kali- Glycerin- methode	Cross u. Bevan's Chlormethode
Holzcellulose	98,51 (3)	91,52 (2)	48,22 (2)	55,93 (2)	—
Filtrerpapiercellulose . .	99,62	95,63 (2)	78,17 (6)	79,77 (2)	—
Schwedisches Filtrerpapier	96,58 (3)	—	84,76 (3)	—	—
Gewöhnliches Filtrerpapier	98,17 (4)	93,39 (4)	86,58 (2)	—	—
Watte	98,38 (4)	89,98 (4)	63,96 (2)	67,88 (2)	—
Jute	—	—	57,93 (8)	71,64 (6)*	75,27 (2)*
Lignin	—	--	49,27 (4)	—	—
Rohes Holz	47,60 (2)	—	46,56 (4)	—	—
			40,82 (10)	—	—
			38,87 (9)	—	—

* Die Asche ist in diesen Versuchen nicht bestimmt und abgezogen worden.

Hiernach ist ziemlich viel Pentosan in der mittels der Chlormethode aus Jute hergestellten „Cellulose“, und auf dasselbe deutet auch das Verhalten dieser „Cellulose“ beim Destilliren mit Salzsäure, denn es entsteht hierbei eine bedeutende Menge Furfurol.

2 g lufttrockne „Cellulose“ aus Jute gaben 0,3414 g Phloroglucid = 0,18758 g oder 9,38 Proc. Furfurol.

⁶⁰⁾ Cellulose an outline etc., S. 96.

⁶¹⁾ Journ. Chem. Soc. 63, S. 964.

Man sieht, dass auch die Cellulose der Chlormethode nicht frei von Pentosan oder von Furfurol erhalten wird.

G. Schlussfolgerungen.

Die untersuchten Methoden genügen sämmtlich nicht den Anforderungen, welche man an eine gute Cellulosebestimmungs-Methode stellen muss, nämlich der Forderung, in nicht zu langer Zeit die in der Substanz enthaltene Cellulose ohne Verlust und frei von Beimengungen zu liefern, denn die „Cellulosen“ der beschriebenen Verfahren enthielten zwar zuweilen sehr wenig, zuweilen aber auch erhebliche Mengen furfurolgebende Substanz, also wohl Pentosan oder auch Oxycellulose, und ferner zeigte sich, dass außer der Fr. Schulze'schen die Methoden die Cellulose selbst nicht intact lassen. Besonders kommen von den Cellulosebestimmungen die Lange'sche Kali-Schmelzmethode und die Gabriel'sche Glycerin-Kali-Methode in Betracht. Die erstere gibt zwar ziemlich reine Cellulose, aber es sind erhebliche Verluste an Cellulose nicht zu vermeiden; bei der zweiten sind die Verluste geringer, aber die „Cellulose“ ist weniger rein.

Die Lange'sche und die Gabriel'sche Methode geben, wenigstens bei Watte, Filtrerpapier, Holzcellulose, Filtrerpapiercellulose, erheblich geringere Zahlen, als die Weender- und die Fr. Schulze'sche Methode.

Die Cross und Bevan'sche Chlormethode liefert keineswegs reine Cellulose, sie möchte allenfalls als conventionelle Untersuchungsmethode für Jute beizubehalten sein. Die Hönig'sche Glycerin-Methode liefert recht wenig reine Cellulose, sie wird höchstens Resultate liefern, welche der Weender-Rohfaser-Methode an die Seite zu stellen sind.

Über Fr. Schulze's Chlorat-Methode können wir kein abschliessendes Urtheil

äussern, weil wir hierzu nicht genügend zahlreiche Versuche mit derselben angestellt haben. Doch scheint sie uns wirklich die richtigsten Zahlen für die vorhanden gewesene Cellulose zu liefern, obgleich dasjenige, was man als „Cellulose nach Fr. Schulze“ wägt, zum Theil aus Oxycellulose bestehen wird. Ein Übelstand dieser Methode ist jedenfalls die lange Zeit, welche bei Ausführung derselben nöthig ist, und dass Holz mehrmalige Behandlung mit dem Chloratgemisch erfordert. (Es ist anzunehmen, dass hierbei ein Theil der Cellulose in Lösung geht.)

Die sämmtlichen Methoden sind, sobald man eingeübt ist, ohne grosse Schwierigkeit auszuführen.

Über die Entfernung des Thiophens aus dem Benzol mittels Aluminiumchlorid.

Von
Fr. Heusler.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

In meiner kürzlich S. 318 d. Z. veröffentlichten Abhandlung über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöldestillate habe ich angegeben, dass es mir im Gegensatz zu den Angaben des D.R.P. 79 505 der Société anonyme des matières colorantes de St. Denis zu Paris nicht gelungen sei, das thiophenhaltige Benzol des Handels oder auch Rohbenzol von seinem Gehalt an Thiophen quantitativ zu befreien. Demgegenüber haben nun die Herren Haller und Michel¹⁾ die Bedingungen genau mitgetheilt, unter welchen ihnen die quantitative Entfernung des Thiophens aus dem Benzol gelungen sei und die Hoffnung ausgesprochen, dass ich nunmehr ihre Resultate werde bestätigen können. In der That haben meine neuerdings angestellten Versuche die Richtigkeit der Vermuthung der französischen Chemiker bewiesen; da indess einmal eine Differenz stattgefunden hat, so halte ich es für angemessen, auch meine früheren diesbezüglichen Versuche etwas genauer mitzutheilen.

Die oben erwähnte Patentschrift sagt: „Man erhitzt das Thiophen enthaltende Benzol mit 0,5 Proc. Aluminiumchlorid einige Stunden, dann kühlst man das Gemenge ab und erhält dadurch einen geringen theerichen Bodensatz. Hierauf decantirt man den flüssigen Theil ab, destillirt ihn, u. s. w.“

Statt diesen decantirten flüssigen Theil trocken zu destilliren, habe ich in diesem wie vielen andern Fällen denselben anfangs mit Wasserdampf destillirt. Wenn man das thut, so erhält man ein Benzol, welches immer noch wenig Thiophen enthält, auch wenn man statt 0,5 Proc. mehrere ganze Proc. Aluminiumchlorid anwendet.

Dasselbe Resultat erreichte ich, als ich das decantirte Product trocken destillirte. Dabei ist zu bemerken, dass ich die Decantation so vornahm, dass das Benzol schnell aus dem Reactionsgefäß in einen trockenen, zur Destillation vorbereiteten Kolben umgegossen wurde.

Haller und Michel geben nun einmal an, dass sie bei thiophenreichem Benzol bedeutend mehr als 0,5 Proc. Aluminiumchlorid in Reaction brachten, sodann, dass sie von dem Reactionsproduct von Benzol und Aluminiumchlorid entweder direct das Benzol abdestilliten, oder aber dass sie decantirten unter Feuchtigkeitsabschluss und dann destillirten.

Ich habe daher einmal 120 cc eines stark thiophenhaltigen, im Grossbetrieb durch die Schwefelsäurewäsche gereinigten Benzols mit 5,8 g Aluminiumchlorid, bei einem zweiten Versuche 120 cc Rohbenzol (aus oberschlesischen Kokereigasen gewonnen) mit nahezu 9 g Aluminiumchlorid je 9 Stunden am aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt und sodann, ohne zu decantiren, bei Feuchtigkeitsabschluss das Benzol abdestillirt. Dasselbe erwies sich nach dem Waschen mit Natronlauge und Trocknen mit Chlorcalcium in beiden Fällen als thiophenfrei. Ich befnde mich daher nunmehr mit Haller und Michel in Übereinstimmung. Es ergibt sich aus den besprochenen Versuchen die Schlussfolgerung, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf thiophenhaltiges Benzol zunächst ein Zwischenproduct entsteht, welches bei der niederen Reactionstemperatur nur zum Theil in das von mir beschriebene schwefelhaltige Harz übergeht, und welches, in Benzol löslich, von Wasser leicht unter Rückbildung von Thiophen zersetzt wird.

Beim Xylol hingegen wird infolge der höheren Reactionstemperatur das Zwischenproduct, welches bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Thioxen entsteht, quantitativ zersetzt, sodass das decantirte Xylol mit Wasser versetzt werden kann, ohne dass Thioxen zurückgebildet wird.

¹⁾ Bull. Soc. chim. [3] 15, 1065 (1896).