

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 10.

Spiritus aus Cellulose und Holz.

Von

E. Simonsen.

(Mit der goldenen Medaille des polytechnischen Vereins zu Christiania belohnt.)

(Schluss von S. 196.)

Cap. II. Inversion von Cellulose.

Es gilt bei der Inversion zuerst das Verhältniss der Cellulose zu untersuchen, indem der Einfluss der 4 Factoren: Druck, Wassermenge, Zeit und Säuremengen jeder für sich geprüft werden muss.

1. Einfluss des Druckes und der Säuremengen.

Die Abhängigkeit der Ausbeute vom Druck wurde dadurch untersucht, dass man die anderen 3 Factoren constant behielt und nun den Druck variiren liess. Die Zuckerausbeute ist berechnet in Procenten von der trockenen Cellulose.

40 g Cellulose (abs. trocken) + 1080 cc Wasser, Zeit = 4 Stunden³⁾.

a) Die Säuremenge = 8 Proc. der Cell., oder die angewandte Säure hatte eine Stärke von 0,3 Proc.

Versuch	Druck	Ausbeute
1	1,3 Atm.	2,5 Proc. v. Cell.
-	2	6,6
-	3	9,3
-	4	16,4
-	5	28,0
-	6	38,4
-	7	43,1
-	8	36,6

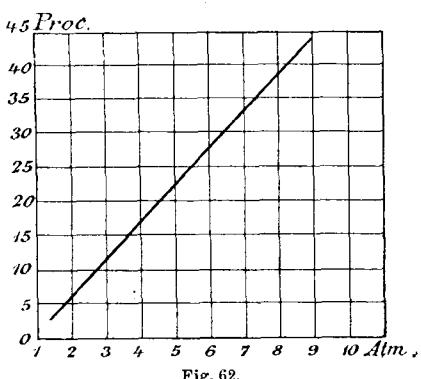


Fig. 62.

³⁾ Bei allen folgenden Versuchen bis zu einem Druck von 4 Atm. ist die Inversion im Autoclav ausgeführt, wo man nicht den Druck, sondern die Temperatur direct beobachten konnte. Diese ist dann zu dem entsprechenden Druck convertirt worden.

Man ersieht hieraus, dass die Ausbeute gleichmässig mit dem Drucke von 2,5 Proc. steigt, bis die Curve ihr Maximum bei 9 Atm. mit 43,1 Proc. erreicht hat. Bei noch höherem Druck wird die Ausbeute geringer, was man auch erwarten kann, da die Destruction kaum zu vermeiden ist, da 9 Atm. einer Temperatur von ungefähr 175° entspricht, während einer Inversionszeit von 4 Stunden.

Benutzt man andere Säuremengen, so kann man annehmen, das Maximum der Curve bei einem anderen Drucke zu finden. Um dies zu untersuchen, wurde eine Reihe von Versuchen mit Säuremengen von 12, 16 und 4 Proc., auf trockene Cellulose berechnet, ausgeführt.

Die übrigen Factoren wie früher.

b) Die Säuremenge = 12 Proc. von Cell., d. h. die Säurestärke = 0,45 Proc.

Versuch	Druck	Ausbeute
9	1,3 Atm.	2,7 Proc. v. Cell.
-	2,1	8,6
-	2,7	11,3
-	6 ⁴⁾	30,7
-	8	45,0
-	10	30,0

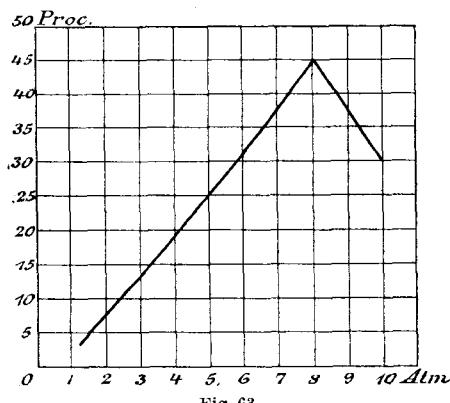


Fig. 63.

Wie hieraus hervorgeht, erreicht man das Maximum nun bei 8 Atm.

c) Die Säuremenge = 16 Proc. von Cell., oder die Säurestärke = 0,6 Proc.

Versuch	Druck	Ausbeute
15	1,3 Atm.	3,1 Proc. v. Cell.
-	2,1	10,6
-	2,7	12,6
-	4	20,3
-	6	43,9
-	8	33,3
-	10	18,0

⁴⁾ Der Versuch mit 4 Atm. ging verkehrt, wurde aber nicht von Bedeutung befunden, wurde daher nicht wiederholt.

Das Maximum wurde hier bereits bei 6 Atm. erreicht (Fig. 64).

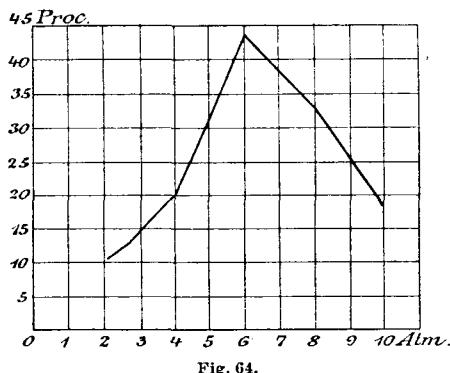


Fig. 64.

Der Vollständigkeit wegen ist eine Reihe Versuche auch mit weniger Säure als bei den früheren Versuchen ausgeführt worden.

d) Die Säuremenge = 4 Proc. von Cell.; die Säurestärke = 0,15 Proc.

Versuch	Druck	Ausbeute
22	6 Atm.	21,5 Proc. v. Cell.
23	8	30,5
24	10	35,0
25	12	38,4
26	14	20,0

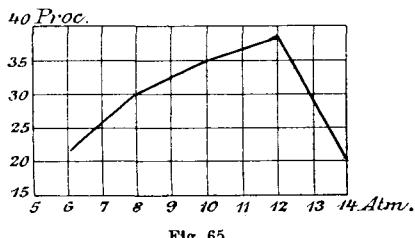


Fig. 65.

Die Curve steigt hier langsamer und erreicht erst ihr Maximum bei 12 Atm. Ein einzelner Versuch No. 26 b wurde mit einer Säuremenge von 25 Proc. der Cellulose bei 5 Atm. Druck ausgeführt. Die Ausbeute erreichte nun nur 35,2 Proc.

Bei 2 Atm. wurden einige Inversionen mit Säuremengen von 20, 30 und 40 Proc. der Cellulose ausgeführt, einem Säuregehalt von 0,8, 1,2 und 1,6 Proc. entsprechend.

Die übrigen Factoren wie früher.

Vers.	Säuremenge	Ausbeute
27	20 Proc. v. Cell. = 0,8 Proc.	10,4 Proc.
- 28	30 - - - = 1,2	11,5
- 29	40 - - - = 1,6	13,1

Hieraus ersieht man, dass durch eine grössere Säuremenge nichts von Bedeutung gewonnen ist, wenn so wie hier der Druck sehr gering (2 Atm.) ist.

Es wäre von Interesse, auch das Inversionsvermögen anderer Säuren zu untersuchen. Einige Versuche sind mit Oxalsäure ausgeführt, in einer Menge von 10 Proc. der Cellulose.

Versuch	Druck	Ausbeute
30	2,1 Atm.	7,3 Proc.
- 31	2,7	9,2

Benutzt man 20 Proc. Oxalsäure, so wird die Ausbeute etwas grösser.

Versuch 32	2,1 Atm.	Ausb. 7,9 Proc.
- 33	2,7	- 10,6

Werden diese Versuche mit den entsprechenden Versuchen bei 2,1 und 2,7 Atm. mit Anwendung von Schwefelsäure verglichen, so zeigt es sich, dass Oxalsäure ein geringeres Inversionsvermögen hat, was man übrigens auch im Voraus erwarten konnte. Selbst nicht durch Anwendung einer Oxalsäuremenge von 30 und 40 Proc. der Cellulose erhält man eine erhebliche Ausbeute.

Säuremenge	Versuch 34	Ausb. = 8,8 Proc.
- 35	40	- = 8,4

Der Druck war hier 2,0 Atm.

Wie die 4 nachfolgenden Versuche 36 bis 39 zeigen, hilft auch eine lange Inversionszeit nichts. Die Ausbeute wird immer geringer als bei Anwendung von Schwefelsäure.

Druck 2,7 Atm.

a) 10 Proc. Säuremenge:

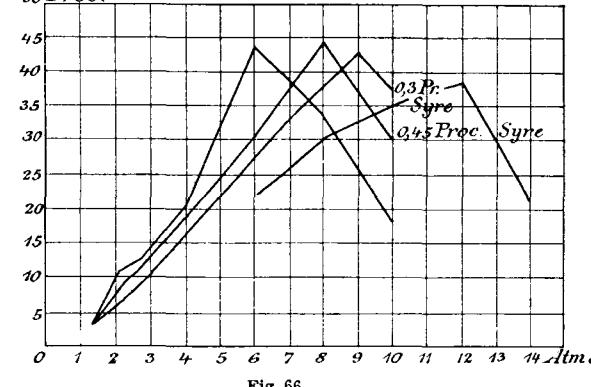
Versuch 31	4 Stunden, Ausb.	= 9,2 Proc.
- 36	6	- = 11,0
- 37	8	- = 11,0

b) 20 Proc. Säuremenge:

Versuch 33	4 Stunden, Ausb.	= 10,6 Proc.
- 36	6	- = 11,8
- 37	8	- = 10,6

Bei Anwendung der früher angegebenen Wassermengen im Verhältniss zur Cellulose (27:1) scheint daher Schwefelsäure in einer Stärke von 0,45 bis 0,6 Proc. die vortheilhafteste zu sein. Die Maximumausbeute 45 Proc. erreicht man dann bei einem Drucke von 8 bez. 6 Atm.

50 Proc.



Der Übersicht wegen und zum Vergleiche sind die 4 Curven in Fig. 66 zusammengestellt.

2. Einfluss der Zeit.

Es ist anzunehmen, dass bei einem geringeren Drucke (bez. Temp.) eine lange Kochzeit günstig ist, während das Verhäl-

niss ein anderes wird, wenn die Temperatur (der Druck) zu stark steigt, indem die hierdurch gewonnene Mehrausbeute durch die Destruction verloren geht, welche man bei Inversion unter einem höheren Druck in zu langer Zeit zu erwarten hat.

Um den Einfluss der Zeit zu untersuchen, sind einige Versuche gemacht worden, die mit den Versuchen 3, 11 und 17 verglichen, folgende Zahlen ergeben:

Druck = 2,7 Atm. Wasser und Cell. wie früher.
a) Die Säurestärke = 0,3 Proc. (d: 8 Proc. von Cell.)

	Zeit	Ausbeute
Versuch 3	4 Stunden	9,3 Proc. von Cell.
- 40	6	11,3
- 41	8	12,6

b) Die Säurestärke = 0,45 Proc. (d: 12 Proc. von Cell.)

	Zeit	Ausbeute
Versuch 11 (42)	4 Stunden	11,3 Proc. von Cell.
- 43	6	13,6
- 44	8	15,3

c) Die Säurestärke = 0,6 Proc. (d: 16 Proc. von Cell.)

	Zeit	Ausbeute
Versuch 17	4 Stunden	12,6 Proc. von Cell.
- 45	6	15,0
- 46	8	17,4

Es ergibt sich hieraus, dass die Ausbeute langsam mit der Zeit steigt. Um Gewissheit über das Verhältniss bei einem höheren Drucke zu bekommen, wurden neue Versuche ausgeführt. Hier war doch die Wassermenge im Verhältniss zur Cellulose 17 : 1 statt wie früher 27 : 1, wodurch nun eine Säuremenge von 4, 8, 12 und 16 Proc. der Cellulose Säurestärken von bez. 0,23, 0,46, 0,69 und 0,92 Proc. gibt.

a) Die Säurestärke = 0,23 Proc. (d: 4 Proc. von Cell.)

	Zeit	Ausbeute
Versuch 47	4 Stunden	8,4 Proc. von Cell.
- 48	6	8,9

b) Die Säurestärke = 0,46 Proc. (d: 8 Proc. von Cell.)

	Zeit	Ausbeute
Versuch 49	4 Stunden	11,7 Proc. von Cell.
- 50	6	16,5

c) Die Säurestärke = 0,69 Proc. (d: 12 Proc. von Cell.)

	Zeit	Ausbeute
Versuch 51	4 Stunden	12,8 Proc. von Cell.
- 52	6	20,0

d) Die Säurestärke = 0,92 Proc. (d: 16 Proc. von Cell.)

	Zeit	Ausbeute
Versuch 53	4 Stunden	14,1 Proc. von Cell.
- 54	6	22,1

Hieraus ergibt sich, dass auch bei einem Drucke von 4 Atm. eine lange Inversionszeit vortheilhaft ist.

Es dürfte von besonderem Interesse sein, den Einfluss der Zeit bei den früher gefundenen günstigsten Drucken und Säuregehalt zu untersuchen. Einige Versuche wurden daher mit Kochen durch 1, 2, 3 und 4 Stunden angestellt.

8 Atm. Die Säurestärke = 0,45 Proc. (d: 12 Proc. von Cell.). Cell. und Wasser wie früher 1:27.

Versuch	55	1 Stunde,	35,7 Proc. von Cell.
-	56	2 Stunden	45,4
-	57	3	41,1
-	13	4	45,0

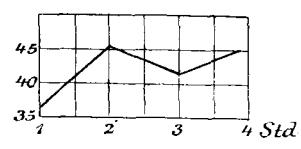


Fig. 67.

Hieraus ergibt sich, dass bei den oben erwähnten Verhältnissen bereits bei einem Kochen durch 2 Stunden Maximum erreicht wird. Der Grund dazu ist entweder der, dass Cellulose überhaupt eine grössere Ausbeute nicht geben kann, oder dass ebenso viel, wie weiter neu gebildet wird, destruiert wird. Diese Frage soll später behandelt werden.

Nach den 4 letzten Versuchen konnte eine Möglichkeit da sein, dass eine Inversionszeit von 4 Stunden bei den früheren Versuchen bereits eine zu lange Kochzeit gewesen wäre, wobei eine bedeutende Destruction schon eingetreten. Um dieses Verhältniss zu untersuchen, wurden einzelne Versuche mit einer kürzeren Kochzeit bei dem Maximum der Curven 1—4 gemacht.

	Cell. g	Wasser g	Säurest. Proc.	Zeit St.	Druck Atm.	Ausb. Proc.	
Versuch	58	40	1080	0,3	2	10	45,3
-	59	-	-	0,13	2	12	44,0
-	60	-	-	0,6	1	10	42,5
-	61	-	-	0,15	1	14	48,0
-	62	-	-	0,9	2	5	25,0
-	63	-	-	0,3	3	9	25,0

(Die Auflösung beim Versuch 61 wurde nach kurzer Aufbewahrung trübe.)

Hieraus ersieht man, dass eine nennenswerthe Destruction nicht eingetreten ist. Die Kochzeit darf indessen bedeutend eingeschränkt werden.

3. Der Einfluss der Wassermenge und Säurestärke.

Es ist allgemein geglaubt, dass, in je grösserer Verdünnung die Inversion vor sich geht, desto vollständiger sie wird. Um dieses Verhältniss zu untersuchen, wurde eine Reihe Versuche gemacht mit besonderer Rücksicht darauf, wie weit man die Inversion mit geringeren Flüssigkeitsmengen vornehmen kann. Eine zu grosse Verdünnung wird immer für eine ökonomische Ausnutzung der cellulosehaltigen Rohmaterialien auf diesem Wege hindernd im Wege stehen, weil ein nachheriges Eindampfen die Methode weniger lohnend macht.

Um die beste Säurestärke und Flüssigkeitsmenge zu finden, wurde mit einer bestimmten Menge Säure invertirt, die mit

verschiedenen Wassermengen versetzt war. Von der besten Ausbeute kann man dann auf die vortheilhafteste Säurestärke schliessen. Darauf muss man die günstigsten Verhältnisse suchen, unter denen man mit dieser Säure invertiren kann, wobei die Flüssigkeitsmenge möglichst gering sein soll.

40 g Cell., 2 Stunden, 8 Atm., 4,8 g Schwefelsäure in Wassermengen vertheilt.

Vers. 64 in 250 g Wasser, Ausbeute = 18,4 Proc.
 - 65 - 500 - - - = 35,0 -
 - 66(56) - 1080 - - - = 45,4 -
 - 67 - 1500 - - - = 32,5 -

Die Säurestärke wird also bei diesen Versuchen bez. 1,5 Proc., 0,75 Proc., 0,44 Proc. und 0,23 Proc.

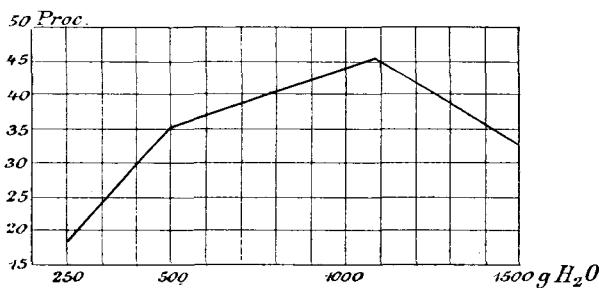


Fig. 68.

Daraus ergibt es sich, dass eine Säurestärke von ungefähr 0,5 Proc die vortheilhafteste ist.

Um näher zu untersuchen, ob eine grosse Flüssigkeitsmenge die Ausbeute vergrössern könnte — bei anderen Säurestärken als im Versuch 67 (0,23 Proc.) —, wurden 2 Versuche angestellt. Die Säurestärken von 0,9 Proc. und 0,45 Proc. wurden gewählt. Die Flüssigkeitsmenge war 1500 cc.

Versuch 68 Säurest. 0,45 Proc., Ausb. = 41,6 Proc.
 - 69 - 0,9 - - - = 34,9 -

Hieraus kann man ersehen, dass die Ausbeute nicht so gross wird, wenn die Säurestärke so bedeutend wie 0,9 Proc. ist. Durch Vergleich von Versuch 68 und 66 ersieht man, dass die Ausbeute bei einer Flüssigkeitsmenge von 1500 cc (1 Cell. zu 37 Wasser) nicht grösser wird wie bei 1080 cc Wasser (1 Cell. : 27 Wasser). Es ist nun von Interesse zu untersuchen, ob nicht eine verhältnissmässig reichliche Ausbeute sich bei einer Säurestärke von 0,5 Proc. erhalten lässt, selbst wenn die ganze Flüssigkeitsmenge geringer wäre, z. B. 250 cc für 40 g Cell. Man könnte indessen erwarten, dass die übrigen Factoren, wie Zeit und Druck, vielleicht verändert werden müssten. Bei den 4 folgenden Versuchen sind die Verhältnisse: 40 g Cell., 250 cc Schwefelsäure (von Stärke 0,5 Proc.), Zeit = 2 Stunden.

	Druck	Ausbeute
Versuch 70	6 Atm.	25,0 Proc. von Cell.
- 71	8 -	36,8 - - -
- 72	10 -	40,9 - - -
- 73	12 -	31,0 - - -

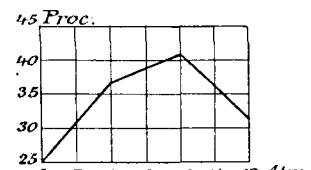
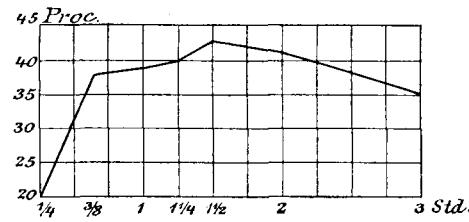


Fig. 69.

Hieraus ergibt sich, dass auch nun — bei einem Drucke von 10 Atm. — eine Ausbeute bis über 40 Proc. erreicht werden kann. Dies sind viel günstigere Verhältnisse wie früher, da die so erhaltene zuckerhaltige Flüssigkeit eine Stärke von ungefähr 7 Proc. hat und sich nun ohne vorhergehende Eindampfung direct vergären lässt. Bei den 4 letzten Versuchen war die Zeit 2 Stunden. Es lag nun nahe, diese Zeit so weit wie möglich zu beschränken. Deswegen wurden die nachfolgenden 8 Versuche angestellt.

40 g Cell., 250 cc Schwefelsäure (0,5 Proc.), 10 Atm.

	Zeit	Ausbeute
Versuch 74	15 Minuten	20,1 Proc. von Cell.
- 75	37 -	37,3 - - -
- 76	45 -	38,2 - - -
- 77	1 Stunde	39,0 - - -
- 78	1 1/4 -	40,0 - - -
- 79	1 1/2 -	42,7 - - -
- 72	2 Stunden	40,9 - - -
- 80	2 -	35,0 - - -



Hieraus ergibt sich, dass 1 1/2 Stunde hier die vortheilhafteste Zeit ist. Doch erhält man bei einer viel kürzeren Zeit, z. B. 37 Min., auch eine bedeutende Ausbeute.

Um ganz sicher zu sein, dass die gefundenen Verhältnisse 40 g Cell., 250 cc Schwefelsäure (0,5 Proc.), 10 Atm. und 1 1/2 Stunde die günstigsten sind, wurden einige zerstreute Versuche angestellt, zum Theil mit veränderten Verhältnissen:

40 g Cell., 250 cc Schwefelsäure (0,5 Proc.)	
Versuch 81: 8 Atm., 3 Std.	Ausb. = 38,7 Proc.
- 82: 9 - 1,5 - - -	= 37,3 -
- 83: 9 - 3 - - -	= 30,5 -
- 84: 11 - 1 - - -	= 29,4 -

Bei keinem dieser Versuche wird eine so hohe Ausbeute wie früher erreicht.

Das Resultat der bisher angestellten Versuche ist also, dass bei Invertiren von Cellulose die günstigsten Bedingungen für eine grosse Ausbeute die folgenden sind (wenn auch Rücksicht auf das Ökonomische genommen wird):

1 Th. Cellulose und 6 Th. Schwefelsäure (0,5 Proc.), 10 Atm., $1\frac{1}{2}$ Stunde. Bei diesen Verhältnissen wird also eine reducirende Zuckerart in einer Menge von 41 Proc. aus der trocknen Cellulose erhalten. Der Zucker ist durch Fehling's Flüssigkeit bestimmt.

4. Gegenseitiges Verhältniss des Druckes und der Temperatur bei Inversion von Cellulose.

Vor Behandlung der Gährungen werden wir kurz eine theoretische, besondere, interessante Frage untersuchen, nämlich ob der hohe Druck allein die Inversion bewirkt, oder ob sie aus der Temperaturerhöhung dem vergrösserten Drucke entsprechend hervorgeht. Zwei Möglichkeiten sind da zu bedenken: die eine, dass die Inversion (Wasseraufnahme?) sich von dem Drucke herschreibt, trotz der hohen Temperatur, welcher man eine gewisse dissocirende Wirkung zuschreiben kann, die andere, dass erst bei der höheren Temperatur die hier wirkenden chemischen Kräfte zur Wirksamkeit kommen können, und dass der Druck eine geringe oder keine Rolle spielt. Um dies zu untersuchen, wurde eine Inversion vorgenommen, bei welcher der äussere Raum zwischen und unter dem Bleigefässe und der Wände des Autoclav theilweise mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit von grosser Dampfspannung gefüllt war; hierfür wurde Chloroform gewählt. Hierdurch wurde erreicht, dass die Inversion bei 10 Atm. Druck und einer Temperatur von nur 138° statt der den 10 Atm. entsprechenden Temperatur von $180,3^{\circ}$ vorgenommen werden konnte. Wenn man annimmt, dass Chloroform in sich selbst gegenüber der Cellulose unwirksam ist, wird man also Antwort auf die gestellte Frage erhalten können.

Das Verhältniss war übrigens:

40 g Cell., 250 cc Schwefelsäure (0,5 Proc.), 1 Stunde und 10 Atm. Druck (Temp. 138°).

Versuch 85. Ausbeute = 13,2 Proc. von Cell.

Dies, mit Versuch 77 zusammengestellt, wo die Ausbeute 39,0 Proc. war, zeigt, dass es nicht der Druck, sondern die hohe Temperatur ist, welche die Inversion bewirkt.

Es würde im Anschluss hierzu noch von Interesse sein, das umgekehrte Experiment auszuführen, nämlich bei einer höheren Temperatur als der dem Drucke entsprechen-

den zu invertiren. Man müsste, um dies zu bewirken, starke Salzlösungen anwenden, die dann unmittelbar die Cellulose berühren würden. Dies würde aber doch den ganzen Versuch so unsicher machen, dass es nicht ausgeführt wurde. Im Grossen würde wohl auch solch ein Verfahren unübersteigliche Schwierigkeiten mit sich führen.

5. Das Residuum nach der Inversion.

Bei den angestellten Versuchen war die Menge des Residuum augenscheinlich verschieden. Quantitativ wurde es bei Versuch 66 bestimmt. Hier betrug das trockene Residuum 44 Proc. der getrockneten Cellulose. Bei Versuch 63 war Residuum nur in einer Menge von 15 Proc. der getrockneten Cellulose da. Das Residuum von Versuch 66 wurde aufs neue getrocknet und invertirt. Dieser Versuch (86) gab 26,8 Proc. Ausbeute, auf trockenes Residuum berechnet.

Das bei dem Kochen der Cellulose sich ergebende Residuum noch weiter zu invertiren, scheint also nicht lohnend zu sein.

Aus Versuch 86 könnte man vielleicht den Schluss ziehen, dass die Ursache, dass die Inversion sich nicht weiter als bis zu einer Ausbeute von ungefähr 45 Proc. der Cellulose treiben lässt, nicht die sein kann, dass die Cellulose überhaupt nicht mehr Zucker geben kann. Es ist gewiss noch eine Möglichkeit vorhanden, eine bedeutend grössere Ausbeute nach der Natur der Cellulose zu erhalten. Aber die hohe Temperatur bei der Inversion bewirkt eine Destruction des bereits gebildeten Zuckers.

Es ist indessen auch noch möglich, dass das Residuum durch das Herausnehmen beim Trocknen in der Luft eine derartige chemische Veränderung erleidet, dass man dadurch später noch etwas Zucker erhalten kann.

6. Enthält die invertierte Flüssigkeit Traubenzucker und nur diesen Körper?

Die allgemeinen Reagentien: Fehling'sche Flüssigkeit, Soldaini's Auflösung, Sachs'sche Auflösung und Phenylhydrazin sind mit positiven Resultaten versucht worden. Gährungsversuche zeigen auch, dass Spiritus herauskommt.

Die eingedampfte Flüssigkeit gab einen braunschwarzen Syrup von bitterem Geschmacke. Bei den früher erwähnten Versuchen 63 und 65 belief das Residuum nach der Inversion sich auf 15 Proc. bez. 44 Proc. der trockenen Cellulose. Die gleichzeitig gewonnene Zuckermenge war 25 Proc. und 45,4 Proc. Beim Versuch 63 war also das Residuum und Zucker zusammen nur 40 Proc.,

beim Versuche 66 hingegen 89,4 Proc. der Cellulose. Der fehlende Theil, bez. 60 Proc. und 10,6 Proc., muss also in der invertirten Flüssigkeit gelöst sein, sofern man keine Rücksicht auf das chemisch aufgenommene Wasser nimmt. Bei Versuch 66 wurde die Extractmenge in der Lauge bestimmt. Diese enthielt 0,94 Proc. Extract, von welchem 0,17 Proc. Zucker waren, oder von dem Extract sind nur 81 Proc. Zucker. Die näheren Eigenschaften des anderen (oder vielleicht mehrerer) Körpers, der also mit dem Zucker gleichzeitig gebildet wird, zu untersuchen, damit bin ich in einer anderen Verbindung zur Zeit beschäftigt. So viel kann hier mitgetheilt werden, dass es eine Säure zu sein scheint und in verschiedenen Mengen bei den einzelnen Versuchen auftritt. Im Allgemeinen kann man sagen, dass, je länger die Inversionszeit getrieben wird, je mehr von diesem Körper man erhält. Durch Zusatz von Natronlauge wurde die Flüssigkeit dunkelbraun, fast schwarz, ganz wie bei Pyrogalloyl. (Von diesem Körper war doch keine Spur da; die Flüssigkeit gab keine Reaction mit Eisenchlorid.) Beim Titiren der freien Schwefelsäure in der angewandten Lauge scheint diese ganz bedeutend zugenommen zu haben.

Beim Titiren mit $\frac{1}{10}$ n.-Na OH blieb die Flüssigkeit beinahe schwarz, wenn sie sich der Neutralisation näherte, und es wurde als Indicator Fluorescein angewandt; dies gab eine verhältnissmässig scharfe Endreaction. Zur Neutralisation der freien Schwefelsäure in der totalen Flüssigkeitsmenge sollten 25,4 cc Normal-Na OH erforderlich sein. Bei den nachfolgenden Versuchen ergab sich der Verbrauch an Natron bedeutet grösser. Die unter dem Natronverbrauch angeführten Zahlen sind Mehrverbrauch, also durch das Abziehen von 25,4 von dem totalen gefundenen Natronverbrauche hervorgekommen.

	Zeit	Zucker-gehalt	Normal-Na OH-verbrauch
Versuch 75	37 Min.	37,3 Proc.	21 cc
-	76 $\frac{3}{4}$ Std.	38,2	47
-	77 1 -	39,0	50
-	79 1,5 -	42,7	55
-	72 2 -	40,9	70
-	83 3 - 9 Atm.	30,5	95
-	85 1 - 10 -	13,2	35

(Versuch 85. Temperatur 128°)

Von diesem Körper, der wahrscheinlich eine Säure ist (Cellulose ist vielleicht ein Glycosid), wird um so mehr gebildet, je länger die Inversionszeit dauert, ohne dass doch der Zuckergehalt in nennenswerther Weise abnimmt. Aus diesem kann man vielleicht schliessen, dass die Säure sich kaum durch Destruction des Traubenzuckers gebildet hat,

sondern aus der Cellulose selbst entstanden ist. Nach der Neutralisation der freien Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk war der Natronverbrauch = 0. Dieser organische Körper wird nach diesem auch von Carbonaten neutralisiert, was darauf hindeutet, dass der Körper eine Säure ist.

7. Vergährung des gewonnenen Zuckers.

Gährungsversuche wurden ausgeführt, ehe die Beobachtung gemacht worden war, dass die Inversion mit so geringen Flüssigkeitsmengen (250 cc auf 40 g Cellulose) vorgenommen werden kann.

Die Lauge nach Versuch 66 wurde angewandt. Nach der Neutralisation mit geschlemmter Kreide wurde bis ungefähr $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Der Zuckergehalt war jetzt 3,5 Proc. Die Flüssigkeit wurde dann mit gewöhnlicher frischer Oberhefe vergohren. Von der vergohrenen Flüssigkeit wurden 1300 cc destillirt.

Hiernach sollte man theoretisch (nach dem Zuckergehalte) 27 cc abs. Alkohol erhalten können. Dies kann man natürlich nicht erwarten, da während der verschiedenen Operationen ein bedeutender Verlust nicht zu vermeiden ist. (Bei den Brennereien rechnet man 10 bis 20 Proc. Verlust.) Rechnet man 20 Proc. Verlust ab, so kann man 21,6 cc abs. Alkohol erwarten. Bei dem angestellten Versuche wurden nach der Destillation und darauf folgender Umdestillation 350 cc Spiritus von einer Stärke mit Ebulioskop 5,7 Proc. und mit Pyknometer 5,7 (sp. Gew. 0,9918 bei 18,4°) erhalten.

Dies gibt statt 21,6 cc abs. Alkohol eine etwas geringere Zahl, nämlich 20,0 cc abs. Alkohol.

Daraus kann man schliessen, dass der durch Inversion von Cellulose erhaltene Zuckergehalt, mit Fehling's Flüssigkeit bestimmt, zum grössten Theil (vielleicht ganz) Traubenzucker ist.

Der erhaltene Spiritus hatte einen eigenthümlichen, zum Theil empyreumatischen Geruch. Er war im Besitze aller charakteristischen Reactionen für Alkohol. Er gab:

- a) Jodoform-Reaction,
- b) Essigäther-Reaction,
- c) schmeckte in mehr conc. Form brennend,
- d) kochte unter 100° u. s. w.

Capitel III. Inversion von Sägespänen.

Es wurden gewöhnliche, luftgetrocknete Fichtensägespäne (ungefähr 15 Proc. Feuchtigkeit enthaltend) angewandt. Bei den folgenden Versuchen sind 100 g benutzt worden,

die mit 500 g Wasser zusammen im Ganzen ein Volum von 750 cc einnahmen.

Ein vorläufiger Versuch wurde gemacht, um zu sehen, ob man aus Holz nennenswerthe Mengen von Zucker bei Inversion mit Hochdruck erhalten kann. Die früher gefundenen günstigsten Verhältnisse wurden gewählt.

Versuch 86. 100 g Sägespäne, 581 cc Schwefelsäure (0,58 Proc.), 1 Stunde, 10 Atm.

Die ausgepresste Flüssigkeit war nach der Inversion bersteingelb und von angenehmem Geruch. Die Ausbeute war 17 Proc. von den luftgetrockneten Sägespänen. Inwiefern diese 17 Proc. wirklich Traubenzucker sind, wird später untersucht werden. Die enthaltene Zuckermenge entspricht 15,5 bis 16 Theilen Stärke. Man sollte also aus 100 k Sägespähne dieselbe Ausbeute erhalten können, wie aus 100 k Kartoffeln, ein vorläufiges Resultat, das sehr versprechend scheint.

Indessen galt es auch hier, wie bei Cellulose, die günstigsten Verhältnisse mit Rücksicht auf Säurestärke, Zeit und Druck zu finden.

1. Einfluss der Säurestärke.

100 g Sägespäne, 1 Stunde, 10 Atm., 500 cc Schwefelsäure.

	Säurestärke	Ausbeute von den Sägespänen
Versuch 87	0,3 Proc.	18,4 Proc.
- 88*)	0,58	19,6
- 89	0,75	19,2
- 90	1,0	19,6
- 91	1,5	5,0

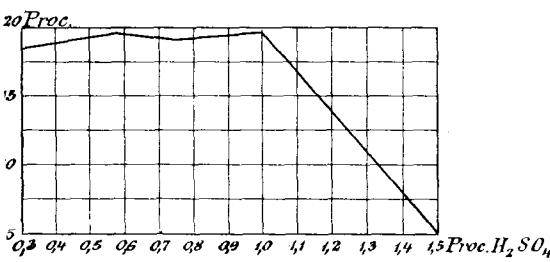


Fig. 71.

Die beste Säurestärke scheint hier 0,5 bis 1 Proc. zu sein. Die Ausbeute geht herab, wie man sieht, sehr stark, wenn die Concentration über 1 Proc. ist, während eine Säurestärke von etwas unter 0,5 Proc. noch eine grosse Ausbeute gibt.

2. Einfluss des Druckes.

Die nachfolgenden 5 Versuche sind mit denselben Constanten wie bei den letzten 5 Versuchen und mit einer Säurestärke von 0,5 Proc. ausgeführt.

*) Versuch 88 ist mit anderen Sägespänen als den bei Versuch 86 angewandten ausgeführt.

100 g Sägespäne, 500 cc Schwefelsäure (0,5 Proc.), 1 Stunde.

	Druck	Ausbeute von den Sägespänen
Versuch 92	8 Atm.	18,2 Proc.
- 93	9	19,6
- 94	10	19,6
- 95	11	19,2
- 96	12	15,2

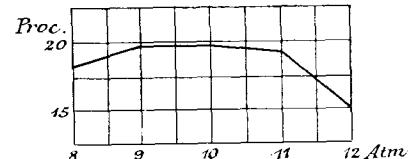


Fig. 72.

Hieraus ergibt sich, dass der beste Druck 9 bis 10 Atm. ist. Bei einem Druck von 8 Atm. ist die Ausbeute etwas geringer. Zwischen 11 und 12 Atm. sinkt die Ausbeute bedeutend.

3. Einfluss der Zeit.

100 g Sägespäne, 500 cc Schwefelsäure (0,5 Proc.), 9 Atm.

Zeit:	Ausbeute.
Versuch 97: $\frac{1}{8}$ Stunde,	22,2 Proc. von den Sägesp.
- 98: $\frac{1}{4}$	22,5
- 99: $\frac{1}{2}$	20,8
- 100: 1	19,6
- 101: $1\frac{1}{2}$	16,6
- 102: 2 Stunden	16,1

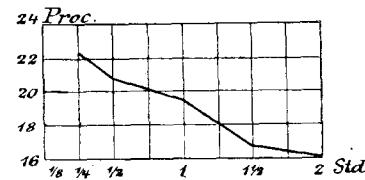


Fig. 73.

Hieraus ersieht man, dass die beste Zeit $1\frac{1}{2}$ Stunde ist, und dass die Ausbeute gleichmäßig mit dem Zunehmen der Zeit sinkt. Holz scheint also leichter als Cellulose invertirbar zu sein, bei welcher das Maximum der Zeitcurve erst bei $1\frac{1}{2}$ Stunde erreicht wurde.

Ein einzelner Versuch wurde gemacht, um näher zu untersuchen, ob die Ausbeute nicht steigen würde, falls die Inversionszeit nur 5 Minuten, aber der Druck 12 Atm. ist. Versuch 103: 5 Minuten, 12 Atm. Ausbeute 22 Proc.

Dadurch ist also nichts gewonnen.

Die besten Bedingungen für Inversion von Holz sind daher:

Säurestärke = 0,5 Proc.

Druck = 9 Atm.

Holz } in Verhältniss $\frac{1}{5}$

Flüssigkeit } Zeit $\frac{1}{4}$ Stunde

Die bisher gemachten Versuche sind, darf man sagen, mit Dampfffeuerung ausge-

führt worden, indem das Bleigefäß frei im Autoklaven auf einigen Stückchen Quarz gestanden hat, also rings herum und unten von Wasser umgeben war. Um möglicherweise Inversionen in grösserem Maassstabe durch Ausnutzung des ganzen Inhaltes des Autoklaven ausführen zu können, wurde eine Inversion mit directem Feuer geprüft. Die Masse wurde ohne Bleigefäß in den Autoklaven gefüllt. Eine theilweise Verbrennung und Destruction könnte man da erwartet haben, aber Versuch 104 zeigt, dass dies nicht der Fall war.

200 g Sägespäne, 1000 cc Schwefelsäure (0,5 Proc.), $\frac{1}{4}$ Stunde, 9 Atm.

Ausbeute 23,4 Proc., also etwas grösser als früher.

4. Salzsäure als Inversionsmittel.

Eine Reihe Versuche wurde gemacht, um zu prüfen, ob nicht Salzsäure grössere Ausbeute als Schwefelsäure geben könnte. Directes Feuern ist auch hier angewandt. (Rohmaterial: 200 g Sägespäne, Säuremenge: 1000 cc.)

	Proc.	Proc.
Vers. 105: HCl 0,5, $\frac{1}{4}$ Stunde, 9 Atm., Ausb. 21,9	-	-
- 106: - 0,7 - 9 -	-	17,4
- 107: - 0,3 - 9 -	-	22,7
- 108: - 0,3 $\frac{1}{6}$ - 12 -	-	19,8

Wie man hieraus ersehen kann, ist die Ausbeute bei Salzsäure etwas geringer als bei Schwefelsäure; daher ist es kein Vortheil, dieselbe anzuwenden, besonders da es sich gezeigt hat, dass Blei in bedeutenden Mengen von der dünnen Salzsäure bei 9 Atm. aufgelöst wird, Kupfer dagegen nicht. Ein mit Blei gefüllter Autoklav ist nicht brauchbar, wenn man Salzsäure anwenden will.

Einige Versuche sind ferner gemacht worden, um zu untersuchen, ob man mit Vortheil mit noch weniger Flüssigkeit invertiren kann. (Rohmaterial 200 g Sägespäne.)

	Proc.	Proc.
V. 109: 750 cc HCl 0,5, $\frac{1}{4}$ Std., 9 Atm., Ausb. 20,2	-	-
- 110: 500 - 0,5 - 9 -	-	18,3

Man kann eine Flüssigkeitsmenge von 2,5 Th. auf 1 Th. Holz anwenden. Die Flüssigkeit erhält dann einen Zuckergehalt von 7,3 Proc. Wegen des grossen Volumens der Sägespäne muss aber eine Auswaschung nachfolgen, und es ist daher zweifelhaft, ob die kleine Flüssigkeitsmenge einen wirklichen Vortheil bietet.

5. Inversion des Residuum.

Das Residuum nach Versuch 104 wurde aufs Neue unter denselben Verhältnissen, also mit Schwefelsäure, invertirt.

Versuch 111: Der Ausbeute 10,2 Proc. von getrocknetem Residuum.

Versuch 112: Das Residuum nach Versuch 105 wurde mit Salzsäure unter denselben Bedingungen wie bei Versuch 105 invertirt.

Ausbeute: 13 Proc.

Eine Inversion vom Residuum vorzunehmen, davon kann im Grossen kaum die Rede sein. Das Residuum, welches braun ist und welches die Form der Sägespäne bewahrt hat, dürfte vielleicht als Rohmaterial für die Oxalsäurefabrikation verwendbar sein. Ist es zu nichts anderem zu gebrauchen, so kann es jedenfalls nach dem Trocknen in der Luft als Brennmaterial in einer etwaigen Fabrik Anwendung finden, wodurch in dieser Weise bedeutende Mengen von Kohlen erspart werden können.

6. Natronverbrauch in der Lauge.

	Mehrverbrauch Säurestärke	Normal-NaOH
Versuch 88: 0,58 Proc.	-	60,0 ee
- 90: 1,0 -	-	150,0 -

Aus diesem ersieht man, dass, um so mehr Säure man als Inversionsmittel anwendet, desto mehr organische Säure (oder Säuren) bei der Inversion von Holz gebildet werden.

Bei den zwei Versuchen, wo das Residuum aufs Neue invertirt wurde:

Versuch 111 war der Mehrverbrauch 60,0 Proc.	-	-
- 112 -	-	90,0 -

7. Vergleichung der Inversionskurven für Holz und Cellulose.

Eine Vergleichung zeigt, dass, das Holz — gegen Erwartung — sich leichter als Cellulose invertiren lässt. Die Reservation muss indessen gemacht werden, dass der Zuckergehalt mit Fehling'scher Flüssigkeit bestimmt worden ist. Das Maximum der Zeitcurve, welches bei Cellulose bei etwa 1,5 Stunden liegt, findet man beim Holz bereits nach $\frac{1}{4}$ Stunde. Dagegen erhält man bei Holz nur ein wenig über 20 Proc. Zuckerausbeute, während Cellulose ungefähr 45 Proc. gibt. Inwiefern es nun die Cellulose im Holze ist oder ob es die incrustirenden Substanzen sind, die den Zucker geben, kann man mit Bestimmtheit nicht sagen. Auffallend ist es aber, dass die erhaltene Zuckermenge genau dem Quantum entspricht, welches die im Holze erhaltene Cellulose gegeben hätte, wenn dieselbe für sich allein mit einer Ausbeute von 45 Proc. invertirt worden wäre. Das Residuum zeigte die Ligninreaction mit Phloroglucin ebenso deutlich, wie die Sägespäne. In dieser Hinsicht scheinen die incrustirenden Substanzen unverändert zu sein.

Es ist möglich, dass das Lignin sich nicht verändert hat, aber dass nur die Cellulose Zucker gegeben hat. Denn, was man zur Zeit ganz sicher weiss, ist, dass die Cellulose Zucker geben kann, während man dies nicht mit Sicherheit von Lignin weiss. Wenn diese Annahme richtig ist, hat man sich früher sehr geirrt, wenn man glaubte, dass man die incrustirenden Substanzen invertiren könnte und dass man das Residuum, welches man als Cellulose betrachtete, zur Papierfabrikation verwenden könnte. Das Residuum war gewiss nicht Cellulose. Um dies festzustellen, sollte man das Residuum aus den Sägespänen, z. B. mit Natronlauge, kochen, um aus dem Residuum Cellulose darzustellen, wenn solche vielleicht zu erhalten wäre; ihre Menge würde dann näheren Bescheid über die Zusammensetzung des Residuums, sowie zugleich indirecte Auskunft über diejenigen Processe geben können, welche während der Inversion stattgefunden hatten. Diese Untersuchungen, die mehr theoretisches Interesse haben, werden mit mehreren der früher erwähnten später ausgeführt werden.

Meine jetzige Aufgabe war es, nur Spiritus darzustellen. Bei diesen Versuchen ist indessen vieles hervorgetreten, welches einer Untersuchung werth wäre, die auch gewiss viel Interessantes darbieten würde.

8. Gährungsversuche.

Es wurden nun Proben vorgenommen, um zu untersuchen, inwiefern der in der Holzlauge mit Fehling'scher Flüssigkeit bestimmte Zucker gährungsfähig sei. Es wurden fünf Inversionen bei directer Feuerung mit jedesmal 600 g Sägespänen in Gang gesetzt. Salzsäure in einer Stärke von 0,5 Proc. wurde dazu benutzt. Der Grund, warum zuerst Salzsäure versucht wurde, war der, dass, wenn alles nach Wunsch ginge, sich bei der Neutralisation Ca Cl_2 und Überschuss von Ca CO_3 bilden würde, dies wäre weniger genirend bei der Filtration und Auswaschung wie der feine Bodensatz von Ca SO_4 .

Der Druck war 9 Atm. und die Zeit $\frac{1}{4}$ Stunde. Die vereinten Flüssigkeitsmengen hatten nach der Neutralisation und Auswaschung ein Volumen von 14 l, mit einem Zuckergehalt von 3,7 Proc., also zusammen bez. 51,8 g Traubenzucker. Nach der vermuteten Gährung, die sehr schwach war, wenn Gährung überhaupt stattgefunden, wurde zu wiederholten Malen destillirt. Das letzte Destillat betrug 2560 cc. Sein spec. Gewicht war grösser als 1. Das Ebulioskop gab 0,75 Proc. Alkohol an. Das Destillat hatte einen Geruch, der an Furfurol erinnerte. Es

hatten sich also keine oder höchstens nur geringe Mengen von Alkohol gebildet.

Ein Versuch wurde nun unter denselben Verhältnissen, wie eben angegeben, ausgeführt, doch mit dem Unterschied, dass Schwefelsäure dazu angewandt wurde. Zusammen wurden 15,5 l Flüssigkeit gewonnen, welche 4,1 Proc. Zucker (?) enthielt. Nach der darauf folgenden Destillation wurde eine Ausbeute von 3565 cc von einer Flüssigkeit erhalten, die, mit dem Alkoholometer geprüft, 2,25 Proc. und mit Ebulioskop 0,4 Proc. zeigte. Dieser Versuch war also auch ohne Resultat, indem im letzteren Falle ein Alkoholgehalt von 7 bis 8 Proc. gewesen sein sollte. Das erhaltene Destillat war nun gelblich, hatte einen brennenden Geschmack und roch nach Furfurol. Es gab auch die Aldehydreaction mit Fuchsin + Schwefelsäure. Die Flüssigkeit, welche in dem Destillationsapparat zurückblieb, wurde auf Zucker geprüft. Es zeigte sich dann, dass sämmtlicher Zucker zurück war, nichts war vergohren. Die Ursache hierfür ist vielleicht die, dass in der Flüssigkeit überhaupt kein Zucker war, aber dass ein anderer da gewesener Körper die Fehlingsche Flüssigkeit reducirt hatte. Oder es findet sich Zucker in der Flüssigkeit, zugleich aber auch ein oder mehrere gährungshemmende Körper. Diese könnten in diesem Falle flüchtig sein. Man könnte sich denken, dass sie mit den Wasserdämpfen destilliren würden, wenn das Ventil bei und während des Kochens geöffnet würde. Um dies zu prüfen, wurde ein Versuch gemacht. Der ausströmende Wasserdampf wurde abgekühl und aufgesammelt. Ein eigenthümlicher, an Furfurol erinnernder Geruch wurde auch in diesem Destillat beobachtet. Eine Gährung trat indessen auch in diesem Falle nicht ein. Die Koblensäureentwicklung in der Waschflasche, welche mit dem Gährungsgefäß in Verbindung stand, war unbedeutend oder so gut wie unmerkbar.

Hier nach konnten weitere Arbeiten nutzlos erscheinen. Sägespäne werden also nicht als Rohmaterial für Spiritus dienen können, wenn die Inversionsbedingungen dieselben wie die angegebenen sind.

Es scheint doch eine Möglichkeit dafür zu sein, dass die directe Feuerung destruierend wirkt, wobei der Zucker zu einem caramelähnlichen Körper überführt wird, der vielleicht Fehling'sche Flüssigkeit reduciren, aber nicht gären kann. Um diese Frage zu entscheiden, wurde nun durch indirecte Feuerung in einem Bleigefäß mit Schwefelsäure invertiert, und zwar unter denselben Bedingungen wie früher. Die Gährung verlief nun elegant.

Die Kohlensäureentwickelung war sehr lebhaft; man konnte bis 50 Bläschen pro Minute in der Waschflasche beobachten. Nach Verlauf von $2\frac{1}{2}$ Tagen wurde der gebildete Alkohol abdestillirt; dieser gab nun eine deutliche Essigätherreaction. Das Destillat hatte keinen Geruch nach Furfurol mehr, aber einen eigenthümlichen, empyreumatischen Geruch, ganz denselben wie der aus Sulfitcellulose erhaltene Alkohol. Die Flüssigkeit war milchig, aber durch Filtration über Beinkohle klärte sie sich und blieb zugleich grösstenteils von dem empyreumatischen Geruch befreit. Eine quantitative Bestimmung konnte bei diesem Versuche nicht ausgeführt werden, da ein zufälliger Fehler bei dem Destillationsapparat einen nicht unbedeutenden Verlust verursachte. Die erhaltene Menge zeigte doch, dass ungefähr 60 Proc. des erhaltenen Zuckers vergohren waren. Es wurde nun ein neuer Versuch gemacht, um die Menge des gebildeten Alkohols genau zu bestimmen.

Aus 450 g Sägespähnen war die Ausbeute 1 l Spiritus von 2,8 Proc. Stärke, mit dem Alkoholometer bestimmt. Nach wiederholter Destillation zeigte der stärkere Spiritus einen Gehalt, welcher die Richtigkeit der früher gefundenen Stärke von 2,8 Proc. bestätigte. Das Product war kaum ganz rein; es enthielt gewiss einen Theil ätherischer Öle. Diese ätherischen Öle haben im Allgemeinen ein grösseres specifisches Gewicht als der Alkohol und auch einen höheren Siedepunkt als derselbe. Wenn sie im Spiritus anwesend sind, werden sie wahrscheinlich bewirken, dass das Aräometer sowohl als auch das Ebullioskop zu niedrig zeigen. Dieser Fehler war wahrscheinlich nur sehr gering, da hier nur ganz kleine Mengen wirksam sein konnten, da ja der Spiritus über Beinkohle filtrirt worden war. Die erhaltene Zahl für die Ausbeute muss man daher unter den angeführten Inversionsverhältnissen als eine Minimumzahl betrachten. Das Ebullioskop gab 1 l mit einer Stärke von 3,3 Proc. Ist die kleinste Zahl, nämlich 2,8 Proc., richtig, so sind 62 Proc. der mit Fehling'scher Flüssigkeit bestimmten Zuckermenge vergohren.

Die Muthmaassung konnte man haben, dass dann, wenn die Gährung in der Flüssigkeit zusammen mit dem ausgewaschenen Residuum vorgenommen wird, auch die Ausbeute möglicherweise steigen könnte. Dies wurde geprüft, ein neuer Versuch wurde ausgeführt, und zwar unter denselben Bedingungen wie früher. Die Ausbeute blieb sodann 1 l 3,2 Proc., aber zeigte nach 3 stündiger Behandlung mit Beinkohle 2,8 Proc., d. h. genau so viel wie früher. Das Ebullioskop zeigte nun 3,5 Proc. Es ist daher

kein Vortheil, das Residuum während der Gährung in der Zuckerauflösung vertheilt zu haben.

Dass man eine grössere Ausbeute nicht erreichen konnte und dass der Zucker nicht länger als bis ungefähr 60 Proc. vergohren hatte, ist vielleicht durch die Hefe verursacht; dieselbe war nicht controlirt und konnte möglicherweise weniger frisch sein. Ein neuer Versuch mit bester Sorte Hefe wurde gemacht: 1 k Sägespäne gab 1 l Spiritus mit einer Stärke von 6,6 Proc. oder einen Vergärungsgrad von 64 Proc. der gesammten Zuckermenge, mit Fehling'scher Flüssigkeit bestimmt. Nach einer neuen Destillation wurden 640 cc erhalten, die mit dem Aräometer 10,37 Proc. und mit dem Ebullioskop 10,5 Proc. gaben, also eine ganz zufriedenstellende Übereinstimmung. Es scheint daher, als ob 64 Proc. der höchste Vergärungsgrad wäre, den man erreichen kann. Doch ist es nicht unmöglich, dass eine Temperatur, die einem Druck von 9 bis 9,5 Atm. entspricht, schon destruierend gewirkt hat. Ein neuer Versuch wurde bei einem Druck von 8 Atm. und mit einem Quantum von 600 g Sägespänen gemacht. Die Ausbeute war 1 l 4,3 Proc. oder ein Vergärungsgrad von nur 57 Proc. also geringer.

Die verschiedenen gesammelten Destillate wurden weiter concentrirt. Bei einer Stärke von 50 Proc. hatte der erhaltene Spiritus einen ganz angenehmen Geruch und auch keinen übeln Geschmack.

Resultat: 100 kg geben 6,5 l abs. Alkohol.

Nachschrift. Diese Arbeit ist zum Theil im Jahre 1889 angefangen im Laboratorium der hiesigen Universität unter Leitung des Herrn Prof. Waage. Später ist die Arbeit weitergeführt im Laboratorium der techn. Schule. Die Herren Michael Clauson und O. W. Dahl waren hier meine Assistenten. Den oben genannten Herren bringe ich hierdurch meinen besten Dank. Die Resultate der später angestellten fabrikmässigen Versuche werden in der nächsten Zukunft publicirt.

Der 32. und 33. Jahresbericht des Oberinspectors der Chemischen Fabriken Englands.

Von
Konrad W. Jurisch.

Der 32. und 33. Jahresbericht¹⁾ von R. Forbes Carpenter enthält die Ergebnisse

¹⁾ Thirty-second Annual Report on Alkali etc. Works by the Chief-Inspector for the year 1895. London 1896, Eyre & Spottiswoode, 8½ d. Thirty-