

ward, sind in den Tabellen jedesmal durch die in $\mu\mu$ ausgedrückten Wellenlängen (λ) bezeichnet. Bei der Untersuchung der Fasern folgten die Messungen in der Richtung von rot nach violett, von λ 720 bis λ 430, an 27 sich ununterbrochen folgenden Stellen.

Tafel II.

$\lambda =$	(a) Methyl- violett I B 0,1 % Lösung $i =$	(b) Kunstseide- faser mit Methyl- violett I B stark gefärbt $i =$	(c) Kunstseide- faser mit Methyl- violett I B schwach gefärbt $i =$
720—700	87,5	90,0	100,0
700—680	56,0	76,0	
680—670	55,0	71,8	
670—660	55,0	60,2	
660—650	46,0	50,2	
650—640	37,5	40,0	99,8
640—630	37,5	32,0	99,0
630—620	30,0	26,0	98,5
620—610	17,5	23,0	90,2
610—600	10,0	16,0	87,3
600—590	6,8	14,9	86,0
590—580	5,0	14,2	73,0
580—570	5,0	15,8	73,0
570—560	5,7	16,2	73,0
560—550	5,7	15,9	76,0
550—540	6,0	15,9	76,0
540—530	5,0	15,0	74,0
530—520	5,0	15,8	74,0
520—510	5,8	16,0	75,5
510—500	5,8	16,0	77,2
500—490	7,6	17,5	84,0
490—480	10,5	23,8	94,0
480—470	15,0	25,7	95,0
470—460	20,0	38,8	95,0
460—450	26,7	52,5	100,0
450—440	32,9	67,0	
440—430	40,0	80,0	

Mit Hilfe des Mikrospektralphotometers kann man in erster Linie die Spektren der flüssigen Farbstoffe und der mit diesen Farbstoffen gefärbten Fasern qualitativ und quantitativ vergleichen, wie Tafel II und die Kurven es zeigen. Weiter kann man die Spektren der nebeneinanderliegenden, verschieden gefärbten Fasern miteinander vergleichen und die Färbungsintensitäten der verschiedenen Fasern von derselben Färbung wie unsere Tafel und Tabelle zeigen, kennen lernen.

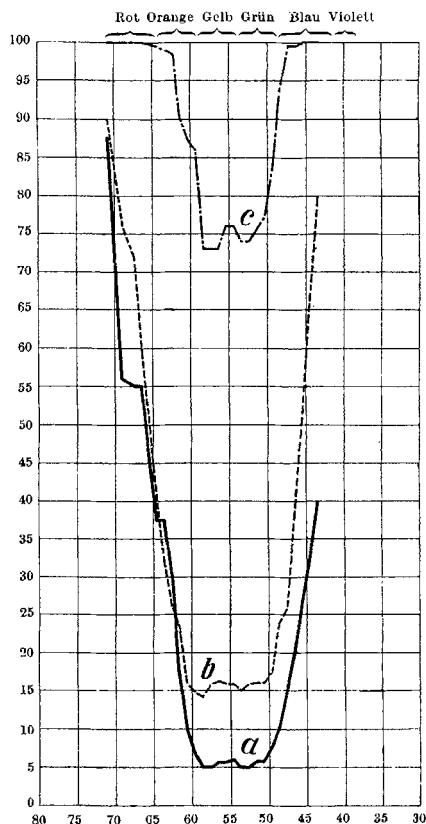
III. Zusammenstellung.

1. Mit Hilfe des Ultramikroskops nach Siedentopf kann man die Qualitäten verschiedener Spinnfasern prüfen und die Ursachen dieser Qualitäten erklären.

2. Mit Hilfe des Spektralphotometers nach Engelmann kann man die kleinsten Mengen der Farbstoffe und die einzelnen Fasern farbenanalytisch (qualitativ und quantitativ) untersuchen, die farbenanalytischen Eigenschaften der Farbstoffe und der mit diesen Farbstoffen gefärbten Fasern vergleichen, die Spektren mehrerer nebeneinander-

liegender Fasern zu gleicher Zeit beobachten und die Intensitäten der Färbung verschiedener Fasern desselben Stoffes miteinander vergleichen.

Diese Arbeit ist nicht als eine ausführliche zu Ende geführte Untersuchung der behandelten Probleme zu betrachten, sondern vielmehr als ein Ent-



- a) — Spektrophotometrische Kurve der 0,1% Lösung von Methylviolett I B. 10 mm Schichtdicke.
 b) Spektrophotometrische Kurve der mit Methylviolett I B stark gefärbten Kunstseidefaser.
 c) Spektrophotometrische Kurve der mit Methylviolett I B schwach gefärbten Faser.

wurf einiger Methoden, die — wie die hier besprochenen Resultate zeigen — in der Wissenschaft und in der Praxis eine sehr große Bedeutung haben können. Es mögen die Fachleute diese Methoden näher berücksichtigen und mit Hilfe derselben wichtige und glänzende Resultate bekommen.

Bestimmung des Trockengehalts von Cellulosematerialien.

Von CARL G. SCHWALBE.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. d. 8./2. 1908.)

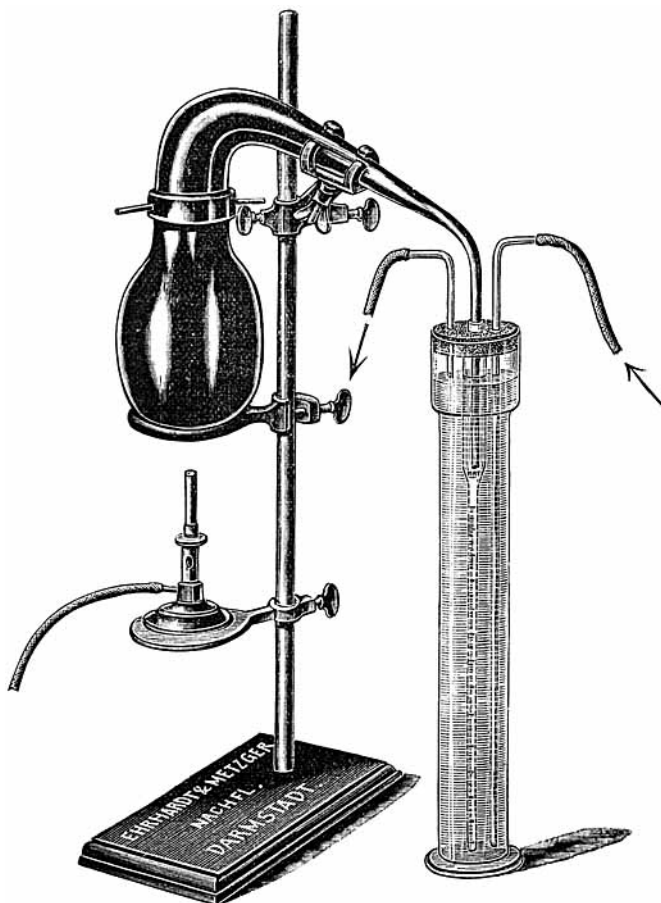
Bei der Trockengehaltsbestimmung von Cellulosepräparaten sind gewöhnlich verschiedene, zum mindesten zwei Wägungen, der sehr hygroskopischen

Stoffe erforderlich. Ich habe nun vor einiger Zeit¹⁾ ein Verfahren zur Bestimmung des Hydratwassers in Cellulosematerialien angegeben. Durch Erhitzen mit Toluol gelingt es, hygroskopisches und Hydratwasser durch Abdestillieren eines kleinen Bruchteils der Toluolmenge zu erhalten. Diese Methode legte es nahe, auch die Bestimmung des hygroskopischen Wassers, den Feuchtigkeitsgehalt der Cellulosematerialien mit der Toluolmethode zu versuchen. Sollte diese Bestimmung technisch brauchbar werden, so mußte die Messung der abgegebenen Wassermenge nicht durch Gewichtszunahme von Chlorcalcium, sondern durch Volumenmessung erfolgen. Ferner war es nötig, wie ein heftiger Brand im Laboratorium lehrte, an Stelle von Glasgefäßen solche aus Metall anzuwenden.

Versuche zur Wasserbestimmung durch Destillation mit Kohlenwasserstoffen sind schon öfters beschrieben worden. So habe ich zufällig in Dresden das Hofmann-Schulze²⁾ Verfahren der Wasserbestimmung im Getreide in Anwendung gesehen. Die für diesen Zweck erforderliche komplizierte Apparatur konnte mich zu einer Änderung der unten beschriebenen einfachen Versuchsanordnung nicht veranlassen. Kürzlich hat nun Thörner³⁾ einen Apparat zur Wasserbestimmung in Nahrungsmitteln angegeben, der im wesentlichen dem von mir benutzten Apparate gleicht, und unter seinen Versuchsergebnissen auch eine Wasserbestimmung in Cellulose aufgeführt. Da ich mich speziell mit solchen Bestimmungen beschäftigt habe, möchte ich im folgenden dennoch die Ergebnisse meiner Versuche darlegen.

Die Trockengehaltsbestimmung von Zellstoffpappen kann sehr rasch folgendermaßen durchgeführt werden. 50 resp. 100 g der Pappe werden auf einer gewöhnlichen Apothekerwaage abgewogen, in Stücke zerrissen (nicht geschnitten, da die scharfen Schnittländer dem Kohlenwasserstoff den Zutritt erschweren), in einen 2 l fassenden, innen verzinnnten Kupferkessel⁴⁾ mit Retortenhelm, wie nebenstehende Abbildung zeigt, gebracht und mit ca. 1,5–2 l Petroleum erhitzt. Der Retortenhelm ist, wie die Figur zeigt, zur Röhre verjüngt, die das Destillat in eine Meßröhre befördert. Nur der enge, ca. 25 cm fassende Teil der Meßröhre ist mit Teilung versehen, der obere Raum hat etwa 200 cm Fassungsraum. Die Röhre ist in einen Standzylinder mit Kühlwasser eingesenkt, den man ev. mit Zu- und Abfluß frischen Kühlwassers für heiße Sommermonate versehen kann. Das Anheizen dauert 10–15

Minuten, das Destillieren, das bis zur völligen Durchsichtigkeit des Destillates fortgesetzt wird, 10 Minuten. Bis die Flüssigkeit vollkommen geklärt ist, vergehen ca. 3–4 Stunden. Es wurde daher auch auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Finger versucht, diese Zeitspanne durch Ausschleudern abzukürzen. Hat man nur kleine Destillatmengen, die sich in ihren Meßröhren in die für Milchuntersuchung üblichen Zentrifugen einlegen lassen, so ist in der Tat in 3 Minuten völlige Klarheit eingetreten und die Röhre zur Ablesung bereit. Bei den



großen Flüssigkeitsmengen, die man bei den sehr festen Sulfitzellstoffpappen abdestillieren muß (125–150 cm) wird es einfacher sein, 3–4 Stunden zu warten und mehrere Meßröhren in Vorrat zu halten, um den Destillationsapparat nach der durch Einstellen in kaltes Wasser bewirkten Abkühlung zum neuen Versuch verfügbar zu haben.

Die Kühlung des Auffanggefäßes ist, wie übrigens auch Thörner hervorhebt, der Kühlung der Retortenröhre ganz entschieden vorzuziehen. Es bilden sich leicht Schlieren von Wasser und Kohlenwasserstoff, die im Kühlrohr adhären. Ihr Auftreten im Meßrohr kann man verhüten durch peinlichste Befreiung der Gefäßwänden von jeder Spur Fett, wie es ja leicht durch Stehenlassen mit Bichromat und Schwefelsäure erreicht werden kann.

Der Apparat ergibt, wie nachstehende Analysen beweisen, genügend genaue Zahlen:

1) Vgl. diese Z. 20, 1735, 2166 [1907].

2) J. F. Hoffmann, Wochenschr. f. Brauerei 1904, Nr. 12.

3) Vgl. diese Z. 21, 148 [1908]. Die zugrunde liegende Methode ist schon früher von Graefe (Braunkohle 3, 681 [1905/6]) benutzt worden.

4) Der Apparat kann von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachf., Darmstadt, bezogen werden.

4,5488 g Sulfitecellulose, gebleicht, gaben im Toluoltrockenschrank (100—105°) 0,3348 g Wasser ab = 7,3%. Abgelesen: 7,3 ccm = 7,3% bei 100 g Apparatfüllung.

4,9704 g Sulfitecellulose, gebleicht, ergaben im Toluoltrockenschrank 0,4006 = 8,06%. Abgelesen: 4 ccm bei 50 g Apparatfüllung.

4,4608 g Natroncellulose, gebleicht, ergaben 0,3658 g Wasser = 8,1%. Abgelesen: 4,054 ccm bei 50 g Apparatfüllung.

Ich möchte noch bemerken, daß die Verwendung von Toluol-Benzolgemischen von ca. 105°

Siedepunkt keine brauchbaren Resultate gab. Im Hinblick auf die beginnende Zersetzung der Sulfitecellulose bei 90° wäre es wünschenswert gewesen, mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen auszukommen. Die Entwässerung ist aber beim Siedintervall 90—110° durchaus ungenügend. Von Toluol wurde des Preises wegen Abstand genommen. Bei 50—100 g Zellstoff verliert man ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ l Petroleum, die aufgesaugt werden. Durch Aufbewahrung des Petroleumvorrates über Wasser erübrigt es sich, eine Korrektur für das vom Petroleum gelöste Wasser anzubringen.

Referate.

Anmerkung: Die Abkürzungen der häufig wiederkehrenden Firmen der chemischen Industrie werden bei den Überschriften der Patent-Referate in derselben Weise wie im Register des Jahrganges 1907 angewendet.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

C. G. Hopkins und J. E. Readhimer. Die Verbesserung des Bodens im Hügel land von Illinois. (Bll. Univers. of Illinois **115**, 1907.)

Es wäre von größter Wichtigkeit, die ausgedehnten unproduktiven Länderstrecken des südlichen und westlichen Teiles von Illinois der Kultur zugänglich zu machen. Der Boden ist arm an Stickstoff und Humus und stark sauer; Kalkdüngung ist mit bestem Erfolg angewendet. Bei den Anbauversuchen ergab sich, daß in einer dreijährigen Rotation, Mais, Weizen, Klee oder Kuhbohne, die Getreideernte (im County Johnson) pro Morgen des unbearbeiteten Bodens 7,75 Doll., nach Gründüngung (untergepflügt) 9,54 Doll., nach Kalken und Gründüngung 14,71 Doll. betrug. *Nn.*

A. R. Whitson und C. W. Stoddart. Die Beziehungen der Bodensäure zu dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 757 [1907]. Wisconsin.)

Es ist in verschiedenen Vegetationsversuchen gezeigt worden, daß saure Böden auf Phosphatdüngung sehr reaktionsfähig sind; doch hat man die Natur dieses Zusammenhanges noch nicht scharf charakterisiert. In vorläufiger Mitteilung geben Verf. ihre Versuchsergebnisse bekannt, die in dieser Richtung gefunden wurden. Von 19 Böden der im Sommer 1906 ausgeführten Feld- und Gefäßversuche waren 13 saurer Natur. Letztere bedurften alle der Phosphatdüngung; von den nicht sauren drei. Für den Mangel an ausnutzbarer Phosphorsäure kommt bei den sauren Böden ihr geringer Kalkgehalt in Betracht, der nie mehr als 0,11% CaCO_3 entsprach, während die nicht sauren Böden alle einen beträchtlich höheren Kalkgehalt aufwiesen. *Nn.*

A. D. Hall und C. T. Gillingham. Die Reaktion zwischen Ammoniumsalzen und den Bodenbestandteilen. (J. chem. soc. **91**, 677 [1907]. Rothamstedt.)

Es ist bekannt, daß nach intensiver Ammoniakdüngung leicht saure Reaktion des Bodens eintritt. Verf. haben den Einfluß der Ammoniumsalze auf die Bodenbestandteile prüfen wollen, um eine Aufklärung dieser Erscheinung zu ermitteln. Ammoniumsalzlösungen verschiedener Konzentration ($\frac{1}{1}$ -n. bis $\frac{1}{100}$ -n.) wurden 24 Stunden lang mit Kieselerde, Tonerde, Calciumcarbonat, Humus geschüttelt und dann die Zusammensetzung der Lösung bestimmt. Mit Kieselerde wurde keine Umsetzung beobachtet. Mit Tonerde war eine Reaktion erfolgt, indem Ammoniak der Lösung entzogen und durch äquimolekulare Mengen Ca, Mg und K ersetzt war. Bei verschiedener Stärke der Lösung kann die Reaktion durch die Formel:

$$\frac{(\text{NH}_4 \text{ Menge entzogen})^2}{\text{NH}_4 \text{ Menge verblieben}} = K$$

dargestellt werden, solange Ton im Überschuß war. Ist dieses nicht der Fall, so ist die Reaktion unabhängig von der Konzentration der Lösung, und es wird nur ein bestimmter Betrag an NH_4 aufgenommen. Es tritt keine saure Reaktion auf, und auch Salz als ganzes wird nicht absorbiert. Mit Calciumcarbonat geht die Reaktion nicht weit, der Verlauf läßt sich durch eine ähnliche Formel ausdrücken. Auch mit natürlichem Humus ist die Reaktion eine ähnliche, wie mit Tonerde; Kalk und andere Basen werden durch NH_4 substituiert, Absorption des ganzen Salzes und saure Reaktion sind dagegen nicht beobachtet. Die im Ackerboden festgestellte saure Reaktion ist also nicht anorganischen Ursprungs, sondern wohl auf biologische Vorgänge zurückzuführen. *Nn.*

H. Immendorf, H. Schmoeger, F. Mach, B. Schulze, W. Schneidewind, E. Wein, F. Strohmeyer, A. Hardt, M. Gerlach, v. Koppen, v. Feilitzen. Neue Düngungsversuche mit Kalkstickstoff und anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln. (Mitt. d. L. D. G. 1907, 93.)

Bei der Wichtigkeit billiger Stickstoffnahrung für unsere Kulturgewächse ist es erklärlich, daß von allen Seiten Berichte über Düngungsversuche mit dem aus dem Luftstickstoff gewonnenen Calciumcyanamid veröffentlicht werden. Immendorf, der wohl am eingehendsten das Verhalten dieses Düngemittels studiert und seine Anwendungsart festgelegt hat, gibt folgende Direktive: Der Stick-