

In 100 ccm 10,0 g NaCl	In 100 ccm 20,0 g NaCl
104,2 mg	10,5 mg
104,0 „	10,2 „
104,5 „	10,3 „
Mittel 104,2 mg	10,3 mg
	103,7 mg
	9,8 mg
	103,2 „
	9,8 „
	104,3 „
	9,9 „

Auch andere Chloride haben auf das Ergebnis nur einen geringen (verkleinernden) Einfluß. Bei Verwendung von je 1 ccm Kaliumjodidlösung (Gesamtmengen der Lösung 100 ccm) war das Gewicht des Niederschlags:

In Gegenwart von	Niederschlagsmenge
10,0 g KCl	10,4 mg
20,0 „ KCl	9,9 „
10,0 „ CaCl ₂	10,1 „
10,0 „ MgCl ₂	10,2 „

Die folgenden Verbesserungswerte wurden daher auf den Chloridgehalt der Lösung bezogen:

100 ccm enth. Chlor	Verbesserungswert
0,5—5,0 g	+ 0,1 mg
8,0 „	+ 0,2 „
10,0 „	+ 0,4 „
12,0 „ =	+ 0,6 „

In Gegenwart von 10 ccm n. Salzsäure wog der aus 100 ccm Flüssigkeit (1 ccm Kaliumjodidlösung) erhaltene Niederschlag 10,2 mg.

Wesentlich verschieden gestalten sich die Verhältnisse in Gegenwart von Bromiden. Sind nämlich Bromide zugegen, so gelangt auch Palladobromid zur Abscheidung, andererseits ist aber das Palladojodid in Alkalibromidlösungen etwas löslich, so daß das Gewicht des Niederschlags, je nachdem zu groß oder zu klein ausfällt; in günstigem Falle können sich die entgegengesetzten Fehler auch ausgleichen. Die aus 100 ccm Flüssigkeit erhaltene kaltgefäßte Niederschlagsmenge war bei Anwendung von 10 und 1 ccm Kaliumjodidlösung (Fällungsmittel ebenfalls 10 und 1 ccm) die folgende:

In 100 ccm	In 100 ccm
1 g NaCl u. 1 g NaBr	1 g NaCl u. 5 g NaBr
113,0 mg 10,2 mg	107,0 mg 9,5 mg
111,2 „ 9,9 „	106,7 „ 10,0 „
112,3 „ 10,5 „	106,7 „ 9,6 „
Mittel 112,2 mg 10,2 mg	106,8 mg 9,7 mg

Wurden in 100 ccm Wasser 10,0 g Natriumbromid gelöst, dann 1 ccm von der Kaliumjodidlösung und ebensoviel Palladochloridlösung hinzugefügt, so färbte sich die Flüssigkeit rotbraun, aber es entstand kein Niederschlag. Tags darauf hatte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein dunkles Häutchen gebildet. Am dritten Tage wurde gesehnt. Das Gewicht der auf dem Wattebausch gesammelten glänzenden Flittern betrug 4,0 mg anstatt 10,4 mg.

Zusammenfassend ergibt es sich, daß die Bestimmungsform des Jods als Palladojodid nur in Abwesenheit von Bromiden ganz genau ist; in Gegenwart geringer Mengen Brom (in 100 ccm höchstens einige Zehntelgramme) ist das Ergebnis zufriedenstellend, bei großen Mengen Brom (mehrere Gramme in 100 ccm) versagt das Verfahren. In Gegenwart von Bromiden hat der Niederschlag die Neigung, durch den Wattebausch zu dringen.

Sulfate und Nitrate in nicht zu großer Menge sind fast wirkungslos. Wurde nämlich die Bestimmung mit 100 ccm Flüssigkeit, die 1 ccm Kaliumjodidlösung und 1 g Natriumchlorid enthielt, in Gegenwart von 1,0 g Kaliumsulfat oder von 1,0 g Kaliumnitrat ausgeführt, so betrug das Gewicht des Niederschlags 10,0 oder 10,2 mg.

Die Bestimmung des Jods als Palladojodid wird daher zweckmäßig wie folgt vorgenommen:

Je nachdem neben Chloriden das Jod reichlich oder nur in geringer Menge zugegen ist, verfährt man etwas anders. Überwiegt das Jod, so wird die neutrale Lösung so weit verdünnt, daß die aus 100 ccm erwartete Niederschlagsmenge etwa 0,1 g ist. In der 100 ccm betragenden Lösung wird 1,0 g Natriumchlorid gelöst und unter Umschwenken 10 ccm Palladochloridlösung (s. w. o.) hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird erhitzt und so lange im ruhigen Sieden erhalten, bis der anfänglich flockige Niederschlag pulverförmig geworden ist. Am anderen Tage wird durch einen Wattebausch gesehnt, allenfalls mit Verwendung der Wasserstrahlpumpe. Der mit 100 ccm kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird bei 132° getrocknet. — Ist die Menge des Jods gering, so werden 100 ccm der mit Salzsäure eben

angesäuerten Lösung mit 1 ccm Palladochloridlösung versetzt und unter gelegentlichem Umschwenken bis zum anderen Tage bei Zimmerwärme stehen gelassen; bei sehr geringen Jodmengen wartet man zwei Tage. Der flockige Niederschlag wird weiterhin in eben beschriebener Weise behandelt und das Gewicht entsprechend verbessert. Wie schon erwähnt, ist die Bestimmung neben Bromiden keine genaue; bei reichlichen Brommengen versagt sie ganz.

Zusammenfassung.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungsverfahren der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure wurden auf ihre Genauigkeit geprüft und die bei ganz pünktlichen Untersuchungen nötigen Verbesserungswerte ermittelt.

[A. 41.]

Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.

Von EMIL HEUSER und ALFONS HAUG.

(Schluß von S. 100.)

Zur Bestimmung der Salzsäure nach jeder Chlorierung verfahren wir in folgender Weise:

Das chlorierte Reaktionsprodukt darf, um keine Salzsäureverluste zu erleiden, nur mit höchstens 30° heißem Wasser ausgewaschen werden, und zwar nur so lange, bis keine Chlorreaktion mehr auftritt. Die erhaltenen Waschwässer werden vorsichtig erwärmt zur Vertreibung des gelösten Chlors. Die nun vom Chlor befreite wässrige Salzsäure, in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen eingestellt, dient zur Bestimmung der Salzsäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Aus folgendem Beispiel einer der ersten Cellulosebestimmungen im Stroh, wobei zehnmal eine halbe Stunde chloriert wurde, ist das Ergebnis ersichtlich:

$\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge	Salzsäure
Nach der 1. halbst. Chlorierung $10 \times 9,8$ ccm	$= 0,3577$ g $= 17,8\%$
„ 2. „	$5 \times 9,15$ „ $= 0,2928$ „ $= 8,2\%$
„ 3. „	$5 \times 1,9$ „ $= 0,0316$ „ $= 1,57\%$
„ 4. „	$2,5 \times 2,2$ „ $= 0,0202$ „ $= 1,0$ „
„ 5. „	$2,5 \times 1,9$ „ $= 0,0173$ „ $= 0,86$ „
„ 6. „	$5 \times 0,65$ „ $= 0,0119$ „ $= 0,59$ „
„ 7. „	$5 \times 0,70$ „ $= 0,0107$ „ $= 0,63$ „
„ 8. „	$5 \times 0,60$ „ $= 0,0109$ „ $= 0,54$ „
„ 9. „	$5 \times 0,65$ „ $= 0,0120$ „ $= 0,60$ „
„ 10. „	$5 \times 0,60$ „ $= 0,0100$ „ $= 0,55$ „

Gesamte Salzsäuremenge nach fünfstündiger Chloreinwirkung: 32,34% HCl.

Daß die gebildete und titrierte Säure in der Tat nur Salzsäure war, ließ sich leicht beweisen. Zu diesem Zwecke bestimmten wir die gesamte Salzsäuremenge einer vollständigen Chlorierung auf gravimetrischem Wege, d. h. wir ermittelten den Chlorgehalt des gesamten Waschwassers auf übliche Weise und verglichen ihn, auf Salzsäure umgerechnet, mit den Titrationswerten.

100 ccm Waschwasser ergaben 0,2639 g AgCl $= 0,1986$ g Ag $= 0,0672$ HCl $= 32,77\%$ HCl.

Durch Titration gefunden: 32,82% HCl.

Eine zweite Bestimmung ergab:

titrimetrisch gefunden	32,99% HCl.
gravimetrisch gefunden	34,15% HCl.

Die während der Chlorierung von dem Stroh aufgenommene, d. h. verbrauchte Chlormenge wurde auf folgende Weise bestimmt:

Die gesamten Waschwässer, also die salzsäurehaltigen, sowie die Natronlaugenauszüge wurden eingeengt und auf 1000 ccm aufgefüllt. Von diesen dienten 100 oder 200 ccm zur Bestimmung des Gesamtchlors (an Lignin gebunden und in Form von Chloriden vorhanden). Zu diesem Zwecke engten wir die 100 oder 200 ccm ein und machten in der Platinschale eine Natron-Kalischmelze; hierin bestimmten wir dann in üblicher Weise das Chlor¹⁰.

¹⁰) Durch die Natron-Kalischmelze wird das an die organischen Reaktionsprodukte gebundene Chlor abgespalten. Auch Cross und Bevan bedienten sich dieser Methode; vgl. auch Heuser und Siebers Arbeit. Das Chlor der Reaktionssalzsäure (an Natron gebunden) wird nun mitbestimmt, so daß, um das nur an das Lignin (u. a. Nichtcellulosestoffe) gebundene Chlor zu ermitteln, von dem Gesamtchlor das der Reaktionssalzsäure entsprechende Chlor abzuziehen ist.

100 ccm ergaben 0,2875 g AgCl = 0,2163 g Ag	= 0,07135 g Chlor	= 41,22% Chlor
200 ccm ergaben 0,2923 g AgCl = 0,2185 g Ag =		
0,7200 g Chlor	= 41,61 „ „	

im Mittel = 41,40% Chlor

Das in Form von freier Salzsäure in den zuerst erhaltenen nur HCl-haltigen Waschwässern ermittelte Chlor betrug 31,90%

Somit verbleibt für das an die Reaktionsprodukte gebundene Chlor („Ligninchlorid“) 9,50%

Eine zweite Bestimmung ergab im Mittel 42,9% Gesamtchlor. Zieht man das der freien Salzsäuremenge von 32,99% entsprechende Chlor ab, so bleiben für das gebundene Chlor 10,81%.

Einwirkung des Chlors auf Pentosan.

Über das Verhalten des Xylans im Stroh gegen Chlor konnten schon während der Chlorierung der Fasermasse selbst einige Anhaltpunkte gewonnen werden, dadurch, daß die Waschwässer, die salzsäuren sowohl als auch die Natriumsulfat oder Natronlauge enthaltenden, einerseits auf die Reduktion gegen Fe h l i n g sche Lösung, andererseits auf die Anwesenheit von Pentosen oder auf die Fähigkeit, Furfurol abzuspalten, untersucht wurden. Denn es war wahrscheinlich, daß das Xylan oder doch ein Teil davon bei der Einwirkung des feuchten Chlors zunächst zu Xylose aufgespalten wurde, bevor es vollständig der Oxydation anheimfiel. In der Tat zeigten die genannten Auszüge zu Anfang der Chlorierung deutliche Pentosenreaktion sowie Reduktionsvermögen gegen Fe h l i n g sche Lösung; auch spalteten sie erhebliche Mengen Furfurol ab. Mit dem Fortschritt der Chlorierung aber verschwanden diese Reaktionen mehr und mehr. Dagegen fand sich in diesen späteren Auszügen, d. h. gegen Ende der Strohchlorierung noch unverändertes Xylan vor; diese Auszüge gaben keine Pentosenreaktion und reduzierten Fe h l i n g sche Lösung nicht; erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure traten Pentosen und Furfurol auf. Dieses Verhalten des Xylans im Stroh ist merkwürdig, auch dann, wenn man sich vorstellt, daß es im Stroh ungleich verteilt ist. Eine Erklärung gibt vielleicht folgende Überlegung: Ein Teil ist der Chlorierung leicht zugänglich, ein anderer wird dies erst, wenn die Fasermasse aufgeschlossen worden ist. Dann aber können die Waschmittel eine so kräftige Wirksamkeit entfalten, daß das Xylan mit den Reaktionsprodukten einfach herausgewaschen und so dem lösenden Angriff des Chlors entzogen wird. Andererseits ist das Verhalten des Xylans im Stroh ganz gut mit dem Verlauf der Reaktion in Einklang zu bringen. Zu Anfang der Chlorierung war der Eingriff des Chlors am heftigsten, kenntlich an der Salzsäureproduktion. Gegen Ende der Reaktion wirkt dieselbe Chlormenge nur noch schwach ein. Man kann sich nun vorstellen, daß bei dem anfänglichen starken Eingriff des Chlors auch das Xylan zerstört, d. h. zu Pentosen abgebaut wird, bei der späteren tragen Einwirkung des Chlors aber unangegriffen bleibt. Man könnte ferner daran denken, daß das Xylan sich in irgendeiner (wohl mechanischen) Verbindung mit den anderen Nichtzellulosestoffen befindet.

Die Reaktionen auf Pentosen in den Waschwässern wurden nach dem Vorschlag von T o l l e n s ausgeführt.

Von größerer Wichtigkeit schien nun aber die Feststellung, wie sich bei einer Chlorierung isoliertes Xylan verhält, wie es hierbei abgebaut wird, und ob bei dem Abbau erhebliche Mengen Salzsäure entstehen.

Als Ausgangsprodukt stand ein Präparat zur Verfügung, das wir nach der Vorschrift von S a l k o w s k y¹¹⁾ aus Stroh dargestellt hatten. Das Präparat kam in Pulverform zur Anwendung. In einem Goochtiegel wurde es zunächst der Einwirkung von Wasserdampf, sodann nach Entfernung des angesammelten Wassers einem Chlorstrom ausgesetzt. Folgende Daten geben eine Übersicht über die angestellten Versuche:

1. 0,3525 g Xylanpulver wurden fünf Minuten gedämpft, dann eine Stunde dem Chlorstrom ausgesetzt und drei Stunden darin stehen gelassen. Die Reaktionsmasse wurde aus dem Tiegel quantitativ in eine Porzellschale gebracht, mit Wasser verdünnt, und das gelöste Chlor durch vorsichtiges Erwärmeln verflüchtigt. Das Ganze wurde dann auf 500 ccm eingestellt und hierin die entstandene Salzsäure titrimetrisch bestimmt. Daneben wurde die Salzsäure auch gravimetrisch als Chlorsilber ermittelt, denn der Titrationswert gab ja zunächst nur ganz allgemein „Säure“ an. Stimmten jedoch

beide Werte für Salzsäure überein, so war damit bewiesen, daß bei der Reaktion in der Tat keine andere Säure als Salzsäure entstanden war.

Bei der Chlorierung entstanden:

titrimetrisch bestimmt	9,00% HCl
gravimetrisch bestimmt	9,11% HCl

Die Versuchsausführung war genau so, wie sie oben bei den Strohchlorierungen beschrieben worden ist.

2. 0,5840 g Xylanpulver wurden fünf Minuten gedämpft, dann zwei Stunden dem Chlorstrom ausgesetzt und 13 Stunden darin stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt stellten wir nach Vertreibung des Chlors auf 1000 ccm und bestimmten darin die Salzsäure titrimetrisch und gravimetrisch.

Bei der Chlorierung entstanden:

titrimetrisch bestimmt	16,98% HCl
gravimetrisch bestimmt	16,90% HCl

Es tritt also in der Tat Salzsäure, und zwar nur Salzsäure auf, wenn man Xylan chloriert. Die Menge wächst mit steigender Dauer der Chloreinwirkung. Es war nun jedoch denkbar, daß Chlor in das Molekül des Xylans eintritt, so daß also eine Art „Xylanchlorid“ entsteht.¹ Bei der oben angeführten Bestimmungsweise des Chlors, der Salzsäure, durch einfaches Ausfällen mit Silbernitrat, wurde das Chlor eines solchen Xylanchlorids nicht mitbestimmt. Bekanntlich bedarf es in solchen Fällen eines stärkeren Eingriffes. Es schien nun zweckmäßig, das Gesamtchlor (Chlor der Salzsäure und Chlor des Xylanchlorids) in der Reaktionsmasse wie vorher bei der Bestimmung in dem Waschwasser der Chlorierung zu ermitteln. Zieht man hier von dann das vorher titrimetrisch oder gravimetrisch ermittelte Chlor der Salzsäure ab, so findet man das Chlor, das in das Xylanmolekül eingetreten ist.

Zur Ermittlung der gesamten Chlormenge dampften wir 100 und 200 ccm der Flüssigkeit ein, machten davon eine Kali-Natron-schmelze und bestimmten hierin das Chlor als Chlorsilber. Zur Sicherheit wurde das erhaltene Chlorsilber durch Reduktion im Wasserstoffstrom in metallisches Silber übergeführt, denn es bestand die Möglichkeit, daß in Lösung gegangenes Xylan mit dem Chlorsilber niedergeschlagen und so dessen Gewicht irrtümlich vergrößert wurde.

Aus folgenden Bestimmungen errechnet sich der Gesamtchlorgehalt:

1. 100 ccm des Reaktionsproduktes ergaben 0,0436 g Ag
200 ccm des Reaktionsproduktes ergaben 0,0900 g Ag

im Mittel für 100 ccm = 0,0443 g Ag

Daraus ergaben sich 0,015 g HCl = 34,2% HCl und 33,3% HCl.

2. Das Chlor der Salzsäure ergab, titrimetrisch und gravimetrisch bestimmt = 16,98% HCl und 16,50% HCl.

Die Differenz der so gefundenen Chlormenge bei 1 und 2 von 16,8% Chlor stellt also das in das Xylanmolekül eingetretene Chlordin dar.

Die Reaktion zwischen Chlor und Xylan könnte also möglicherweise zum Teil in einem Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Chloratom bestehen. Dabei entstehen beträchtliche Mengen Salzsäure. Ob nun die Reaktion in dieser Weise wirklich stattfindet, und ob sie quantitativ verläuft, konnte vorläufig nicht ermittelt werden, denn die Chlorierung des Xylans ließ sich bei weitem nicht vollständig zu Ende führen. Die Reaktion erfordert offenbar viel Zeit, wenn man in der beschriebenen Weise verfährt. Das Xylan stellt eine träge Masse dar, die nur schwer vom Chlor angegriffen wird. Will man andererseits den unveränderten Teil des Xylans in Abzug bringen, um so zu quantitativen Verhältnissen zu gelangen, so ergeben sich beträchtliche Schwierigkeiten, die vorerst noch nicht überwunden wurden¹²⁾.

Vergleicht man nun diese Ergebnisse der Xylanchlorierung mit der Chlorierung des Strohes, so wird man sagen müssen, daß die hier auftretende, anfänglich starke Salzsäureproduktion doch nur zum geringsten Teil auf die Reaktion zwischen Chlor und Xylan zu setzen ist. Der erste Xylanchlorierungsversuch zeigte uns nach einstündiger Chlorierung und dreistündiger Stehen im Chlorstrom nur 9% Salzsäure. Bei der Chlorierung des Strohes traten aber schon nach halbstündiger Chlorierung 28—29% Salzsäure auf. Während dieser kurzen Zeit dürften also aus dem Xylan nur wenige Prozente Salzsäure hervorgegangen sein. Im Gegensatz zum Verlauf der Strohchlorierung wächst bei der Xylanchlorierung die Salzsäureproduktion. Für das Ergebnis kann natürlich auch die Form von Bedeutung sein, in der das Xylan der Chlorierung unterworfen wird (ein verteilt im Stroh oder als gequollene Masse außerhalb des Strohes).

[A. 42.]
(Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand folgen später.)

¹¹⁾ S a l k o w s k y, Z. physiol. Chem. 34, 162 [1902] und 35, 240 [1902].

¹²⁾ Es ist beabsichtigt, diese Untersuchung fortzusetzen.