

Deutschland und den nördlichen wie östlichen Gebieten Rußlands mit Einschluß Sibiriens erscheinen. Riga ist somit auch der Ort, wo die deutsche Wirtschaft künftig einen guten Teil jener hochwertigen Waren herstellen wird, durch welchen sie ihre besondere Stellung auf dem Weltmarkt einnimmt. Welche maßgebende Bedeutung aber eine wissenschaftlich-technische Lehranstalt, gleichsam ein Nervenzentrum des Wirtschaftskörpers für eine solche Entwicklung hat, braucht in Deutschland nicht erst nachgewiesen zu werden.

Wie in der Vergangenheit wird auch in Zukunft das Baltische Polytechnikum seine Lehrkräfte zu einem guten Teil aus dem Reich heranziehen. Dadurh wird ein stets erneuter Kreislauf geistigen Blutes mit dem alten Reich hergestellt, der in wirksamster Weise das Zusammenwachsen der neuen Teile mit den alten befördert wird. Denn jeder dieser Lehrer wirkt auf Hunderte, ja Tausende von Schülern, unter denen nach wie vor zahlreiche fremdsprachige ohne jeden Zwang mit deutscher Wissenschaft und deutschem Wesen vertraut gemacht werden. Diese selbsttätige Andeutschung der baltischen nichtdeutschen Bevölkerung wird um so sicherer zur schließlichen Eindeutschung führen, je kräftiger sich das Organ, die technische Hochschule, entwickelt.

Der Reichsdeutsche, der mit Kenntnis der eigenen Vergangenheit sich in baltisch-deutsches Wesen vertieft, erkennt nicht ohne eine gewisse Rührung in dessen Gegenwart das wieder, was Deutschland vor mehr als einem Menschenalter war. Daraus folgt, daß die erstaunliche Wendung aus einer ganz ins Innere gerichtet gewesenen Vergangenheit zur Bewältigung gewaltigster praktischer Aufgabe, welche den Inhalt der letzten deutschen Geschichte ausmacht, nunmehr den baltischen Landen bevorsteht. Rechnet man dazu das durch lange Erfahrung herangezogene, tief in seinem Wesen verankerte Kulturbewußtsein des Balten gegenüber den Völkern des Ostens (in welcher Hinsicht er den durchschnittlichen Reichsdeutschen zweifellos übertrifft), so erkennt man, daß das deutsche Volk keinem Stamm seine Grenzwehr im Norden besser anvertrauen kann, als diesem. Jede Hilfe, die wir in der gegenwärtigen schwierigen Lage den alten Volks- und neuen Reichsangehörigen zum geistig-wirtschaftlichen Aufbau leisten, wird hundertfältige Frucht tragen.

Überschauen wir rückblickend die ganze Angelegenheit, so kommen wir zu dem Schlusse, daß die Wiederbelebung des Baltischen Polytechnikums in Riga eine Notwendigkeit ist und daher früher oder später ausgeführt werden muß und wird. Es kann sich also nur noch um das *Wann* handeln. Hier spricht alles dafür, daß es so bald wie möglich geschieht. Allen denen, die etwas dazu tun können, seien daher die Worte der Iphigenie an das Herz gelegt:

Versagen kannst du's nicht; gewäh'r es bald!

Großbothen, Juli 1918.

[A. 96.]

Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.

Von EMIL HEUSER und ALFONS HAUG.

(Eingeg. 17.7. 1918.)

II. Eigenschaften der Cellulose.

In dem ersten Teil dieser Abhandlung¹⁾ war die Rede von der Bestimmung des Cellulosegehaltes im Stroh, dem Verlauf der hier zugrunde liegenden Chlorierungsreaktion und von der Einwirkung des Chlors auf Xylan. Hiernach war es klar, daß die aus der Einwirkung von Chlor auf das Stroh hervorgegangene Cellulose noch erhebliche Mengen Xylan enthalten mußte. Die Reinheit des Cellulosepräparates, welches wir in einer Ausbeute von 54,60% erhalten hatten, war deshalb eingehender Prüfung zu unterziehen.

Der Aschengehalt des mit Natronlauge ausgewaschenen Präparates liegt bei 0,35%, er ist also als sehr klein zu bezeichnen, während er bei Anwendung von Natriumsulfit 1,1% im Durchschnitt beträgt. Die mikroskopische Prüfung mit Chlorzinkjodlösung ergab eine reine, gleichmäßig blaue Anfärbung der Faser, woraus zu schließen ist, daß Lignin und ähnliche Stoffe nicht mehr vorhanden waren. Auch Oxycellulose war in den Präparaten nicht zu erkennen. Neben Lignin haben wir aber im Stroh bedeutende Mengen Xylan, (rund 25%²⁾). Wieviel ist davon nun in dem Cellulosepräparat geblieben? Diese Frage war zunächst wichtig und in Anbetracht einer

späteren Untersuchung über die sogenannten, nach Cross und Bevan im Stroh vorhandenen Furoide besonders der Beantwortung wert. Über den Xylangehalt der Cellulose konnte nun zunächst die von Tollens vorgeschlagene Furfurolausbeutestimmung Aufklärung geben.

Die von Tollens, Kroeber und Rimbach³⁾ veröffentlichte Vorschrift über die Bestimmung der Pentosane oder Pentosen gilt heute wohl noch immer als die beste und ist die am meisten angewandte Methode zur Bestimmung dieser Körperklasse, wenngleich sie von Tollens selbst nur als eine Methode der Übereinkunft angesehen wurde⁴⁾.

Wir haben die Tollenssche Methode angewandt.

Aus den Tabellen von Tollens und seinen Schülern kann unmittelbar die Furfurolmenge abgelesen werden; man kann sich aber auch der dort angegebenen Formel zur Berechnung bedienen.

Das Cellulosepräparat ergab, hiernach untersucht, noch beträchtliche Mengen Furfurol:

1. 0,9990 g absolut trocken und aschefrei gedachte Substanz (entsprechend einer Ausbeute von 54,6% Rohcellulose) ergaben 13,20% Furfurol.
2. 0,9027 g absolut trocken und aschefrei gedachte Substanz (entsprechend einer Ausbeute von 54,7% Rohcellulose) ergaben 13,40% Furfurol.

Mittel aus beiden Bestimmungen 13,30% Furfurol.

Rechnet man diese auf Xylan um, so ergeben sich 22,34% Xylan (Furfurol $\times 1,68 =$ Xylan). Die Rohcellulose enthält also erhebliche Mengen Xylan. Für die Ermittlung des wahren Cellulosegehaltes im Stroh hat man somit stets in der durch Chlorierung abgeschiedenen Cellulose das Xylan (Pentosan) zu bestimmen und in Abzug zu bringen:

$$\begin{array}{r} 51,60 \text{ g Rohcellulose enthalten noch } 11,63 \text{ g Xylan.} \\ 54,60 \text{ g Cellulose und Xylan} \\ - 11,63 \text{ g Xylan} \\ \hline = 42,97 \text{ g Cellulose.} \end{array}$$

100 g Stroh enthalten also nicht 54,60 sondern nur 42,97 g Cellulose.

Es war nun ferner von Wert, zu erfahren, wieviel von dem Pentosan des Strohes in die Cellulose mit übergegangen, d. h. bei ihr verblieben war.

Zu diesem Zweck bedurfte es nun einer Furfurolbestimmung in dem für die Chlorierung verwendeten Stroh. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

1. 1,0330 g absolut trocken und aschefrei gedachtes Stroh ergaben 0,3238 g Furfurolphloroglucid = 15,60% Furfurol.
2. 1,3491 g absolut trocken und aschefrei gedachtes Stroh ergaben 0,3910 g Furfurolphloroglucid = 15,25% Furfurol.

Der Mittelwert, auf Xylan umgerechnet, ergibt 25,62% Xylan. Diese waren also im Stroh enthalten.

Wieviel des Xylans nun aus dem Stroh entfernt wurde, zeigt folgende Rechnung:

100 g Stroh ergaben 54,65 g Cellulose und 15,40 g Furfurol. 100 g Rohcellulose müßten also, wenn gar kein Xylan entfernt worden wäre, 28,17 g Furfurol ergeben. In der Tat ergeben 100 g Rohcellulose aber nur 13,30 g Furfurol; dies sind von 28,17 = 47,32%; d. h. also 47,32% des ursprünglich vorhandenen Xylans sind in der Rohcellulose zurückgeblieben, mithin nur 52,68% Xylan bei der Chlorierung verschwunden.

¹⁾ Tollens, Angew. Chem. 15, 508 [1902]; Papier-Ztg. 56, 2478 [1907].

²⁾ Neuerdings ist sie durch Schwalbe vereinfacht und durch eine colorimetrische ersetzt worden, welche für technische Zwecke hinreichende Genauigkeit ergibt (Angew. Chem. 31, I, 50 [1918]). In diesem Zusammenhang sei auch auf die Methode von Jolles verwiesen (Monatshefte f. Chemie 27, 81 [1906]), wonach man die durch Destillation gewonnene wässrige Furfurolösung mit einer gemessenen Menge Bisulfidlösung versetzt und den Überschuß mit Jodlösung zurücktitriert. Heuser und Schwarz haben diese Methode verschiedentlich angewendet und Werte erhalten, welche mit denen der Tollensschen Methode sehr gut übereinstimmen. Bei reinen Furfurollösungen ist sie sehr gut verwendbar; hier ist ihr wegen ihrer Einfachheit ohne Zweifel der Vorzug vor der Phloroglucinmethode zu geben.

¹⁾ Angew. Chem. 31, I, 90—100, 103—104 [1918].

²⁾ von Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten 1904.

Wir haben die oben erörterten Zahlenwerte und andere mit denen anderer Cellulosepräparate in einer Tabelle zusammengestellt.

Methode der Aufschließung	Ausbeute an Rohcellulose %	Ausbeute an Furfurol %	Asche der Cellulose %
Rohstroh	—	15,60	2,65
	—	15,25	2,74
Stroh, bei der Chlorierung mit 2% iger Sulfatlösung ausgewaschen	52,81	10,09	1,15
	53,30	10,41	—
Stroh, bei der Chlorierung mit 1% iger Natronlauge ausgewaschen	54,60	13,20	0,47
	54,70	13,40	0,45
Stroh, bei der Chlorierung mit 2% iger Natronlauge ausgewaschen	51,30	10,32	0,35
	51,60	10,51	0,40
Stroh, bei der Chlorierung mit 3% iger Natronlauge ausgewaschen	50,40	9,34	0,30
	50,20	9,38	0,31

Der Umstand, daß durch die Chlorierung bei weitem nicht alles Xylan aus der Fasermasse herausgelöst wurde, steht durchaus im Einklang mit der bereits für sich bewiesenen schweren Angreifbarkeit des reinen Xylans durch Chlor.

Ferner ersieht man, wie die Menge furfurolabspaltender Körper, d. h. die Xylanmenge, mit der Ausbeuteziffer der Rohcellulose wächst und mit der Stärke der zum Auswaschen verwendeten Natronlauge abnimmt. Je höher die Ausbeute an Rohcellulose, desto mehr spalten die Präparate noch Furfurol ab. Die Beobachtung von Cross und B e v a n, daß technischer Strohzellstoff fast dieselbe Menge Furfurol abspaltet wie das Stroh, kann also als solche zunächst bestehen bleiben, wenngleich es auch technischen Strohzellstoff gibt, der bis zu 18% Furfurol abspaltet.

Der Aschengehalt der Rohcellulose ist gegen den des Strohes stark zurückgegangen. Er ist geringer beim Auswaschen mit Natronlauge als bei der Behandlung mit Natriumsulfatlösung; er fällt andererseits mit steigender Konzentration der Natronlauge.

Da es unsere Aufgabe war, die Natur der Cellulose des Strohes zu erforschen, so mußten wir zunächst versuchen, zu einem möglichst reinen Präparat zu gelangen. Wir gingen deshalb daran, das Xylan aus der Rohcellulose zu entfernen. Hierzu konnten wir uns des Verfahrens von S a l k o w s k i⁵⁾ bedienen, wonach man das Xylan durch Behandeln des Rohstoffes mit 6% iger Natronlauge herauslöst und es daraus mittels Fehling'scher-Lösung in Form einer Kupferxylanverbindung ausfällt. Nach dem Zerlegen dieser Verbindung mit verdünnter Salzsäure schlägt man das teilweise in Lösung gegangene Xylan mit Alkohol nieder und verdrängt mit diesem Lösungsmittel die Salzsäure. Da diese präparative Arbeit bei uns auch quantitativ zu gestalten war, insofern als wir auch die herausgelösten Xylanmengen feststellen wollten, so ermittelten wir zunächst, in welcher Verdünnung sich das Xylan aus der alkalischen Lösung noch ausfällen ließ, und fanden, daß dies noch bei 0,01% iger Xylanlösungen, bei Anwendung der gleichen Menge Fehling'scher-Lösung, der Fall ist. Aus einer 0,05% igen Xylanlösung konnten wir 96—98% Xylan wieder ausfällen. Das Filtrieren und Auswaschen des mit Alkohol niedergeschlagenen Xylanbreies ergibt nur befriedigende Ausbeuten, wenn man diesem eine gewogene und gewaschene Menge Kieselgur zusetzt und das Gemisch aufkocht. Durch diese Behandlung läßt sich das Xylan gut filtrieren und von der Salzsäure durch Auswaschen mit 60—70% igem Alkohol vollständig befreien. Gleich gute Erfolge erzielt man übrigens, wenn man der nicht filtrierten Fällung eine abgewogene Menge zerzupftes und vorher mit Wasser aufgeschlämmtes Filtrierpapier zusetzt⁶⁾. Die Gewichte der Zusätze sind abzuziehen⁷⁾.

Zur Erkennung des Xylans in den alkalischen Auszügen der Rohcellulose ermittelten wir durch Destillation der Auszüge mit verdünnter Salzsäure die Furfurolausbeute.

Durch sechsmalige Auslaugung der Rohcellulose mit 10,30% Furfurol, d. h. so oft, bis der letzte alkalische Auszug mit Fehling'scher-Lösung keine Fällung mehr ergab, konnten wir ein Präparat erhalten, welches nur noch 1,97% Furfurol abspaltete:

1. 0,9549 g lufttrocken = 0,9150 g absoluttrocken und aschefrei gedachte Rohcellulose ergaben 1,96%.
2. 0,9444 g lufttrocken = 0,9116 g absoluttrocken und aschefrei gedachte Rohcellulose ergaben 1,99% Furfurol.

⁵⁾ S a l k o w s k i, Z. physiol. Chem. 34, 166; 35, 240; ferner L i p p m a n n, Chemie der Zuckerarten 1904.

⁶⁾ Versuche von R. F o r s g r e n.

⁷⁾ Wegen der Einzelheiten der Xylangewinnung sei auf die Dissertation von H a u g verwiesen.

Ein zweites Präparat, aus Stroh mit einer Ausbeute von 54,50% Rohcellulose erhalten, ergab 12,60% Furfurol. Dieses laugten wir nun wiederum sechsmal mit 6% iger Natronlauge aus. Da der Rückgang an Xylan jedoch dem Ergebnis des ersten Versuches entsprach, so versuchten wir, durch Behandlung der ausgelaugten Rohcellulose mit Chlorwasser und Wiederholung der sechsmaligen Auslaugung den Rest von Xylan zu entfernen. Aber auch hierdurch war kein weiterer Rückgang des Xylangehaltes zu erzielen. Das so behandelte Präparat spaltete noch 1,95% Furfurol ab.

Es ist also offenbar recht schwierig, wenn nicht unmöglich, die Rohcellulose völlig von Xylan zu befreien. Andererseits — und das scheint von Wichtigkeit — nähert sich die verbleibende, geringe Furfurolausbeute derjenigen, welche Baumwollcellulose und reinster Holzeststoff ergeben.

Es war jedoch noch zu versuchen, ob das Ziel nicht dadurch erreicht werden konnte, daß man gewissermaßen den umgekehrten Weg, wie oben, einschlug, daß man also das Stroh zunächst durch Auslaugen mit Natronlauge von dem größten Teil des Xylans befreite, darauf der Chlorierung unterwarf und nun nochmals eine Auslaugung mit Natronlauge folgen ließ. In dieser Weise sind wir nun verfahren und erhielten durch fünfmaliges Auslaugen aus Stroh 15,42% Xylan.

Auszüge	Xylan %	Xylan %
1	6,54	13,08
2	0,60	1,20
3	0,35	0,70
4	0,22	0,44
5	—	—

Der Rückstand betrug 40% des angewandten Strohes und ergab noch 5,68 und 5,87, im Mittel 5,77% Furfurol = 9,69% Xylan. Das Stroh mußte demnach 15,42% + 9,69% = 25,11% Xylan enthalten haben. Dies ist auch richtig, da es vor der Behandlung mit Natronlauge 15,40% Furfurol abspaltete, was einem Xylangehalt von 25,87% entspricht⁸⁾.

Das vorbehandelte Stroh unterwarfen wir nun nach vorangegangener Dämpfung, wie früher, der Chlorierung während einer halben Stunde. 3 Versuche ergaben folgendes:

Nr. des Versuchs	Lufttr. ausgel. Stroh g	Abs. trocken u. aschefr. gedacht g	Salzsäure nach 1/2 Stunde %	Ausbeute an Cellulose %
1	3,0679	0,7785	8,60	91,20
2	4,2602	1,0863	8,51	90,40
3	4,6636	1,1800	8,40	90,00

Aus den hohen Ausbeutezahlen an Cellulose ersieht man, daß außer Xylan auch beträchtliche Mengen Lignin aus dem Stroh entfernt worden sind. Dies scheint — sowohl für die Zellstoff- als auch für die Futtergewinnung aus Strohhekel — von Bedeutung, da somit ein ziemlich weitgehender Aufschluß des Strohes ohne Anwendung von Druck und mit verhältnismäßig dünner Natronlauge möglich ist. Eine Bestätigung findet dieser Befund durch folgenden Versuch: An die Stelle der Chlorierung trat ein Bleichversuch des extrahierten Strohes mit Chlorkalklösung. Dabei ergab sich schon nach zweimaliger Behandlung mit der Bleichlösung bei 40° ein schön weißer Stoff: Die Cellulose war vollkommen ligninfrei und zeigte kaum merkliches Reduktionsvermögen. In den chlorierten und in den gebleichten Strohpräparaten wurde nun die abspaltbare Furfurolmenge bestimmt.

Präparate	Furfurol vor der Chlorierung %	Furfurol nach der Chlorierung %	Ausbeute an Rohcellulose
Chloriertes und ausge-laugtes Stroh	5,87	5,26	—
Gebleichtes ausge-laugtes Stroh	5,87	5,16	—
Chloriertes ausge-laugtes Stroh	5,18	4,63	92,1
degl.	5,15	4,70	92,6

Wir ersehen aus diesen Zahlen, daß die Furfurolausbeute durch die Chlorierung oder die Bleiche des ausgelaugten Strohes nicht wesentlich sinkt. Somit mußte nun folgerichtig auf die Chlorierung oder die Bleiche nochmals eine Auslaugung mit Natronlauge folgen.

⁸⁾ S a l k o w s k i hat übrigens schon durch dreimaliges Auslaugen mit 6% iger Natronlauge eine Xylanmenge von 28% heraus-holen können. Offenbar kommt es auf die Art des Strohes und B-schaffenheit einer und derselben Strohart an.

Nach viermaliger Auslaugung gelang es uns, die Furfurolausbeute auf 2% herabzudrücken. Eine fünfte Behandlung erniedrigte die Ausbeute an Furfurol nur um 0,12%, so daß wir von weiterer „Mißhandlung“ des Stoffes absahen. Hierunter ist in erster Linie eine Auflösung von Cellulose zu verstehen. Die aufgelöste Cellulose aber wird mit dem Xylan zusammen niedergeschlagen, so daß man für den Fall, daß man die Xylanmengen dem Gewicht nach bestimmen will, eine Richtigestellung durch jeweils zu bestimmende Furfurolausbeute und Umrechnung auf Xylan vornehmen muß. So erfährt man auch gleich den Reinheitsgrad des Xylans.

Aus den letzten Untersuchungen sehen wir also, daß sich die Pentosane mit Natronlauge, ohne Anwendung von Chlor oder Chlorkalk, nur bis zu 5% Furfurolausbeute aus dem Stroh entfernen lassen und erst nach Beseitigung des Lignins durch Chlorierung, wobei die Furfurolausbeute zunächst nur unwesentlich verringert wird, durch weiteres wiederholtes Auslaugen mit 6% iger Natronlauge bis auf eine entsprechende Furfurolausbeute von 2% herausgelöst werden können. Diese Grenze wurde auch bei dem umgekehrten Weg erreicht; auch die zuerst nur chlorierten und dann ausgelaugten Cellulosepräparate ergaben noch 2% Furfurol. Somit kann man von der schärferen Behandlungsweise absehen, um das nun einmal nur Mögliche zu erzielen.

Wir durften uns jedoch noch nicht zufrieden geben, solange wir der Meinung waren, mit dem Strohzeilstoff, einem an sich schon in unserem Sinne vorbereiteten und pentosanärmeren Ausgangsstoff, bessere Ergebnisse zu erhalten.

In der Tat gestaltete sich zunächst die Auslaugung hier leichter, was man erkennt, wenn man die Furfurolausbeuten nach fünfmaligem Auslaugen nach derselben Behandlung vergleicht. Hier betrugen diese 4,07% = 6,84% Xylan, beim Stroh war der Wert 5,8% = 9,74% Xylan. Dies aber war auch der einzige Unterschied. Aus der Tabelle ersieht man die Einzelheiten.

Ungebleichter Strohzeilstoff	Furfurol im Strohstoff %	Furfurol- abnahme %	Xylan	
			gefunden %	berechnet aus d. Furfurolmengen %
Im Rohstoff . .	18,56	—	—	31,18
n. d. 1. Auszug .	7,89	10,59	—	17,70
n. d. 2. Auszug .	6,08	1,89	—	3,17
n. d. 3. Auszug .	4,47	1,61	—	2,70
n. d. 4. Auszug .	4,25	0,22	—	0,37
n. d. 5. Auszug .	4,07	0,18	—	0,30
Nach 5 maligem Auslaugen . .	4,07	14,49	21,98	24,34

Daß die aus den Furfurolwerten berechnete Xylanmenge hier größer ist als der Gewichtsbezug, ist wohl auf die Ungenauigkeit der Methode zurückzuführen. Andererseits zeigt dieser Vergleich, daß das gefundene Xylan durch Cellulose nicht verunreinigt war.

Um die Cellulose zu schonen, behandelten wir nun das Präparat aus dem Strohzeilstoff anstatt es zu chlorieren mit dünnem Chlorkalk und laugten es nochmals viermal mit 6% iger Natronlauge aus. So konnten wir die Furfurolausbeute auf 2,01% verringern. Mit gebleichtem Strohzeilstoff hatten wir dasselbe Ergebnis: das Präparat spaltete noch 2,02% Furfurol ab.

Was bei dem Strohzeilstoff auffällt, ist sein hoher Gehalt an Xylan, nämlich 29%. Die Erwartung, dieser aus der Behandlung mit Natronlauge unter Druck und Temperaturen von 140–150° während mehrerer Stunden hervorgegangene Stoff sollte nur noch einen geringen Pentosangehalt aufweisen, bestätigt sich nicht.

Auch andere Proben ungebleichten Strohzeilstoffes wiesen die hohen Furfurolausbeuten auf. Fast ebenso hoch sind diese bei gebleichtem Strohzeilstoff. Wir fanden:

Zeilstoffe	Furfurol %	Xylan %
ungebleicht. . .	18,45	30,98
	18,43	30,94
	18,80	31,56
	17,22	28,91
gebleicht. . . .	17,30	29,04

So wird es denn auch möglich, daß die Furfurolausbeute bzw. der Xylangehalt des Strohzeilstoffes größer ist als der des Strohes, wenn man annimmt, daß das Stroh etwa 24% Xylan enthält, und daß aus dem Stroh nur 50% Zeilstoff gewonnen werden. Der Xylangehalt des Strohzeilstoffes wird nun um so größer sein, je schonender

das Stroh beim Aufschließungsprozeß behandelt wurde, je größer also die Zeilstoffausbeute ist. Somit stehen offenbar die Xylanmengen, ausgedrückt als Furfurolzahlen, in direktem Verhältnis zu den Zeilstoffausbeuten. Es ist kaum nötig, auch bei dieser Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß ein praktisch ligninfreier Strohzeilstoff weit davon entfernt ist, reine Cellulose zu sein. Aus dem stets vorhandenen hohen Xylangehalt erklärt sich auch ein Teil der besonderen Eigenschaften des Strohzeilstoffes im Vergleich zum Holzzeilstoff.

Eine besondere Bedeutung gewinnt dieser hohe Pentosangehalt des Strohzeilstoffes in neuester Zeit durch seine Verwendung für die tierische Ernährung. Der Strohzeilstoff, wie er z. B. in dem Oexmannschen Strohkräftfutter vorliegt, soll bis zu 90% verdaulich sein. Daraus folgt, daß auch ein großer Teil des Xylans, wenn nicht alles, mit verdaut wird, eine Anschauung, die bisher nur wenig geteilt wurde und erst neuerdings durch die Untersuchungen von J. König; Rubner u. a. bestätigt zu werden scheint. — Ein von Heuser untersuchter, nach Oexmann hergestellter Strohzeilstoff hatte folgende Zusammensetzung:

57,65% Reincellulose,
30,09% Xylan,
2,11% Asche,
10,15% Lignin.

Bedenkt man, daß mit der Abspaltung von 2% Furfurol aus den gereinigten Cellulosepräparaten, welchen Weg man auch einschlägt, die Grenze erreicht wird, so wäre man zu der Annahme berechtigt, daß dieser Rest von Furfurol nicht mehr auf die Gegenwart von Xylan zurückzuführen ist, sondern von anderen Körpern im Stroh abgespalten wird. Als solche kommen zunächst die noch hypothetischen Furoide von Cross und Bevan in Frage. Andererseits war möglicherweise die angebliche Oxy-cellulose-natur der Strohcellulose die Ursache. War diese Annahme auch nach unseren bisherigen Untersuchungen schon recht unwahrscheinlich, so dürften die nachfolgenden Ergebnisse hierüber endgültig Klarheit verbreiten.

Cross, Bevan und Beadle⁹⁾ und mit ihnen andere Forscher zählen die Strohcellulose mit der des Spartograsses und weiterhin aller Cerealien zur Klasse der natürlich vorkommenden Oxy-cellulose, deren besondere Eigenschaften erhebliche Furfurolausbeute, etwa 12%, und hohes Reduktionsvermögen sind.

Was die Furfurolausbeute anbelangt, so haben wir gezeigt, daß man diese auf ein geringes Maß herabdrücken kann, und zwar ohne daß die Cellulose als solche irgendwie verändert wird. Wir können also die hohe Furfurolausbeute nicht mehr als Kennzeichen der gereinigten Strohcellulose ansehen, womit das eine der Merkmale für die Strohcellulose als Oxy-cellulose fortfällt. Die Täuschung, der die genannten Forscher verfielen, klärt sich für uns auch sofort, wenn wir uns die Art des Ausgangsstoffes ansehen, welche jenen Untersuchungen zugrunde gelegt wurde. Cross, Bevan und Beadle verwendeten hierfür technischen, gebleichten Strohzeilstoff, der von ihnen mit wässriger Flußsäure digeriert und nachher gründlich ausgewaschen worden war. Dieser Stoff spaltete 12,5% Furfurol ab. Ein anderes Mal gingen sie von einem Strohzeilstoff aus, den sie zunächst mit Alkohol behandelt, dann mit einer etwa 2% iger Natronlauge einige Stunden in der Kälte digeriert, endlich mit kaltem und nochmals mit kochendem Wasser ausgewaschen hatten. Daß hierbei nur ein kleiner Teil des Xylans aus dem Stroh entfernt wurde, ist nach unseren Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit dieses Körpers gegen Natronlauge nicht mehr zweifelhaft. Die genannten Forscher gingen also von einem ganz unreinen Rohstoff aus. Es braucht jedoch kaum hervorgehoben zu werden, daß es nicht angängig ist, die Eigenschaften eines verunreinigten Stoffes zu Merkmalen eines chemischen Individuums, als welches wir auch die Strohcellulose ansehen müssen, zu stempeln. Es ist somit auch kein Zweifel, daß die Ursache der hohen Furfurolausbeute lediglich in dem Vorhandensein von Xylan zu suchen ist. Alle hiermit im Zusammenhang stehenden Schlussfolgerungen der erwähnten Arbeiten von Cross, Bevan und Beadle sind deshalb hinfällig.

So blieb noch das andere, besondere Merkmal der Strohcellulose, das hohe Reduktionsvermögen zu prüfen. Hierzu bedienten wir uns der von Schwalbe angegebenen Methoden zur Bestimmung der Kupferzahl¹⁰⁾.

(Schluß folgt.)

⁹⁾ Cross, Bevan und Beadle, Ber. 27, 1061 [1894]; 28, 2604 [1895].

¹⁰⁾ Schwalbe, Chemie der Cellulose 1911; Schultz, Dissertation Darmstadt 1910, 2 ff.

zu Nitrat oxydierte Probe wurde nun mit Zink und Eisen in alkalischer Lösung reduziert. Es ergab sich bei der Titration 27,3 mg N, bei der Nitratbestimmung 28,5 mg N, also eine genügend gute Übereinstimmung zwischen der eingewogenen und wiedergefundenen N-Menge einerseits, zwischen den beiden Methoden andererseits. Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Versuch I.

138 mg NaNO_3 = 28 mg N in 100 ccm Wasser.

Titration der Lösung mit KMnO_4				Nitratstickstoff-Bestimmung nach der Reduktionsmethode
ccm 0,02-n. KMnO_4 -Lsg.	ccm Nitritlsg.	Daraus ber. mg N in 100 ccm	Mittelwert mg N in 100 ccm	
20,8	10,7	27,2	—	—
20,6	10,5	27,3	27,3	28,5
20,2	10,4	27,25	—	—

Eine fernere Versuchsreihe wurde angestellt, um die Genauigkeit der Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrit neben Nitrat zu prüfen:

Versuch II.

100 ccm Lösung enthaltend 138 mg NaNO_3 = 28 mg Nitrit-N und 170 mg NaNO_3 = 28 mg Nitrat-N, zusammen also 56 mg Nitrit + Nitrat-N.

Titration der Lösung mit KMnO_4			Nitrat-N-Bestimmung	Daraus ber. Nitrat-N der ursprüngl. Lsg.
ccm 0,02-n. KMnO_4 -Lsg.	ccm Nitritlösung	Daraus ber. mg Nitrit-N in 100 ccm	mg Gesamt-N in 100 ccm	mg N in 100 ccm
40,5	20,9	27,1	55,3 mg N	28,2 mg N
41,4	21,3	27,2	54,7 mg N	27,5 mg N

Es ergibt sich also aus dieser Tabelle, daß der Fehler für die Bestimmung des Nitrats bzw. des Nitrats kleiner als 1 mg ist; für die Gesamt-N-Bestimmung der Lösung ist er allerdings etwas größer, 1,3 mg in einem Falle. Immerhin ist die Methode genau genug zur quantitativen Bestimmung von Nitrit neben Nitrat. Die eingewogenen N-Mengen werden bis auf 1–2 mg für 100 ccm Lösung, d. i. also 0,002%, wiedergefunden, während Winogradsky beim Vergleich bis 2% Differenz findet.

Zur Methodik ist zu bemerken, daß man wegen der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure die Lösung des Nitrats aus einer Bürette zu der abgemessenen, mit H_2SO_4 angesäuerten, mit Wasser verdünnten und auf 40° erwärmten Permanganatlösung fließen läßt. Gegen Ende muß man recht langsam zusetzen, weil der Umschlag von Rot in Farblos stets einige Zeit erfordert. Vorteilhaft ist es, nach Entfärbung wieder Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung zutropfen zu lassen. Die Konzentration der KMnO_4 -Lösung muß von Fall zu Fall ausprobiert werden, bei der von mir angewendeten Nitritkonzentration erwies sich 0,02-n. KMnO_4 -Lösung am günstigsten (1 ccm 0,02-n. KMnO_4 -Lösung = 0,14 mg N). Zur Nitritbestimmung genügte, wie aus der ersten Tabelle ersichtlich, etwa 10 ccm Lösung enthaltend 27 mg N. Für die Nitratbestimmung aber ist es nach der von Seydel und Wickers¹²⁾ im Landw. Bakteriell. Institut der Universität Göttingen ausgeführten Untersuchung notwendig, 10–30 mg N zum Versuch anzuwenden; bei weniger als 10 mg Nitrat-N findet man zuviel, bei mehr als 30 mg zuwenig Nitrat wieder. Daher muß eine nötigenfalls größere Menge Lösung, als zur Nitrittitration angewendet wurde, mit der entsprechenden Menge KMnO_4 in schwefelsaurer Lösung oxydiert und dann auf Nitrat untersucht werden. Im Versuch I wurden 50 ccm Nitritlösung mit etwa 20 ccm 0,1-n. KMnO_4 (anstatt 100 ccm 0,02-n.) oxydiert, in Versuch II 20 ccm der Nitrit-Nitratlösung mit etwa 40 ccm 0,02-n. KMnO_4 .

Diese Methode eignet sich also gut zur quantitativen Verfolgung des Nitrifikationsprozesses, wenn man aus der Nährlösung FeSO_4 fortläßt, welches ebenfalls mit KMnO_4 reagieren würde. Die Untersuchungen von Meyerhoff¹³⁾ über „den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien“ haben gezeigt, daß das Eisensulfat für das Wachstum der betreffenden Bakterien bedeutungslos ist und ohne Schaden fortbleiben kann. (Schluß folgt.)

¹²⁾ S. Seydel und L. Wickers, Über die Genauigkeit von Nitratbestimmungen. Angew. Chem. 24, 2046 [1911].

¹³⁾ Archiv f. d. ges. Psychologie 103, 279 [1916].

Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.

Von EMIL HEUSER und ALFONS HAUG.

(Schluß von S. 168.)

Um einen annähernden Vergleich mit dem von Cross und seinen Mitarbeitern verwendeten Ausgangsstoff zu ermöglichen, bestimmten wir zunächst das Reduktionsvermögen von gebleichtem Strohzellstoff und fanden bei drei verschiedenen Stoffproben die Kupferzahlen 3,02, 3,09 und 3,05, also an sich hohe Werte. Jedoch ist daran die sogenannte Cellulosezahl, welche die Aufnahmefähigkeit der Cellulose für kalte Fehlinglösung ausdrückt, erheblich beteiligt. Die Cellulosezahl betrug, nach Schwalbe bestimmt, für gebleichten Strohzellstoff 1,27, wodurch die „korrigierte Kupferzahl“ auf 1,75 fällt. Daß aber auch dieser Wert kein besonderes Merkmal der Strohoellulose ist, ersieht man aus den Kupferzahlen des ungebleichten Strohzellstoffes. Hierfür fanden wir einen Rückgang der Kupferzahlen auf 0,944 und 0,995, ein untrügliches Zeichen, daß die hohen Werte des gebleichten Strohzellstoffes nur durch die Bleiche zustande gekommen waren. Hierbei wird stets Oxycellulose gebildet. Man kann also die Cellulose des Strohes zum Teil in Oxycellulose umwandeln. War hiermit die Auffassung von der einheitlichen Natur der Strohoellulose als Oxycellulose schon stark erschüttert, so ersehen wir aus dem Folgenden die Unhaltbarkeit dieser Anschauung: Wir haben das Reduktionsvermögen unserer gereinigten, aus gebleichtem Strohzellstoff gewonnenen Cellulosepräparate bestimmt und fanden 0,788 und 0,616¹²⁾ also recht kleine Werte, kleiner als die des ungebleichten und die des gebleichten Strohzellstoffes. Hieraus ersieht man, daß es gelingt, durch Auslaugen mit Natronlauge das Reduktionsvermögen bedeutend zu verringern. Ist nun Oxycellulose die Ursache des Reduktionsvermögens, und bedenkt man, daß Oxycellulose in Natronlauge verhältnismäßig leicht löslich ist, so haben wir aus dem Stroh und dem Zellstoff Oxycellulose entfernt. Die Oxycellulose stellt demnach nur eine Verunreinigung der Strohoellulose dar. Es entspricht also nicht den Tatsachen, die Cellulose des Strohes als eine besondere Art von Cellulose, als Oxycellulose, anzusehen.

Zur bessoren Erläuterung des Folgenden stellen wir die Kupferzahlen hier mit den Furfurolzahlen zusammen:

Nr.	Stoffe	Kupferzahlen	Furfurolausbeute
1	Gebleichter Strohzellstoff . . .	3,02	17,22
2	„ „ . . .	3,03	17,30
3	„ „ . . .	3,05	17,45
4	Ungebleichter Strohzellstoff . .	0,944	18,45
5	„ „ . . .	0,995	18,43
6	Cellulose aus gebleichtem Strohzellstoff	0,788	2,08
7	Cellulose aus gebleichtem Strohzellstoff	0,616	2,02

Aus einem Vergleich der Kupferzahlen mit den Furfurolzahlen ersieht man, daß zwischen beiden Werten keine Beziehungen bestehen. Wäre die Furfurolausbeute ein Maß für die im Stoff vorhandene Oxycellulose, so müßten den höheren Kupferzahlen auch die höheren Furfurolzahlen entsprechen. Man sieht aber, daß dies nicht der Fall ist; vielmehr ist die Furfurolausbeute bei den niedrigeren Kupferzahlen des ungebleichten Zellstoffes größer als bei den höheren des gebleichten Stoffes. Wäre die Furfurolausbeute ein Kennzeichen der Oxycellulose, so müßte wiederum mit einer Erhöhung des Oxycelluloseanteils die Furfurolausbeute wachsen.

Eine künstliche Erhöhung des Oxycelluloseanteils konnte nun leicht in bekannter Weise durch Oxydation mit Chlorgas geschehen.

So haben wir nun das Cellulosepräparat mit der Ausbeute von 2,02% Furfuröl und der Kupferzahl von 0,616 fünf Stunden lang einem mäßigen Chlorstrom ausgesetzt und es dann noch 12 Stunden darin stehen lassen (Nr. 1). Ein zweiter Teil des Präparates wurde 2 Stunden lang chloriert und blieb dann noch 1 Stunde im Chlorwasser stehen (Nr. 2). Wir hatten dann folgende Ergebnisse:

Nr.	Kupferzahl	Furfurolausbeute %
1.	15,50	2,09
2.	8,60	2,07

¹²⁾ Das in der Tabelle unter Nr. 7 angeführte Präparat wurde dadurch erhalten, daß Nr. 6 nochmals mit 6%iger Natronlauge ausgelaut wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß mit Zunahme des Oxycelluloseanteils die Furfurolausbeute nicht wächst. Diese ist also durchaus kein besonderes Merkmal der Oxycellulose. Die hohe Furfurolausbeute von Stroh und Strohzellstoff findet ihre Ursache lediglich in deren hohem Pentosegehalt.

Eine andere Art der Oxydation haben wir noch bewirkt durch längeres Erhitzen von Strohzellstoffproben, und zwar 6 und 12 Stunden lang auf 105°. Nach Cross und Bevan¹²⁾ soll dadurch die Ausbeute an Furfurol zunehmen. Diese Angabe konnten wir jedoch ebenfalls nicht bestätigen.

Ist somit bewiesen, daß einerseits Strohc ellulose keine Oxycellulose ist, daß aber andererseits trotz des Auslaugens mit Natronlauge noch ein kleiner Rest von Furfurol abspaltenden Stoffen verbleibt, so war zu versuchen, die Natur dieser Stoffe aufzuklären im Hinblick darauf, daß hier möglicherweise die Furoide in Frage kämen.

Bevor wir hierauf eingehen, scheint es jedoch zweckmäßig, noch kurz der Reaktionen Erwähnung zu tun, welche Cross und Bevan¹³⁾ als kennzeichnend für Strohc ellulose angeben.

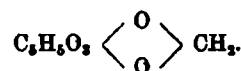
Da aber einerseits für die Genannten Strohc ellulose und Oxycellulose identisch sind, andererseits die gereinigte Strohc ellulose nicht als Oxycellulose anzusehen ist, so mußten naturgemäß die Reaktionen bei unserer Cellulose versagen, welche sonst für Oxycellulose kennzeichnend sind. So war es auch in der Tat: Ein besonderes Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung, eine starke Gelbfärbung mit Phenylhydrazinsalzen, eine Rotfärbung mit neutralen Anilinsalzen waren nicht wahrzunehmen. Auch blieb die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure (Schiffschem Reagens), auf unsere reine Cellulose angewandt, aus. Die Rotfärbung trat jedoch sofort deutlich auf bei oxycellulosehaltigem Strohzellstoff mit einer Kupferzahl von 3,05. Die Reaktion ist also, wie die anderen, kennzeichnend für Oxycellulose, und zwar gleichgültig, welcher Herkunft sie ist; denn auch bei gebleichtem, also oxycellulosehaltigem Sulfitzellstoff aus Holz ließ sich die Reaktion deutlich zeigen.

Merkwürdig bleibt, daß die Cross- und Bevansche Strohc ellulose „mit den spezifischen Reagenzien für Pentosen und Pentosanen negative Reaktion ergeben“ soll. Als solche sehen sie die Rosafärbung der Pentosen mit in Salzsäure gelöstem Phloroglucin nach Tollens an. Diese Reaktion ist nur deutlich, wenn es sich um reine Pentosenlösungen handelt, wie man sich leicht an Hand einer wässrigen Lösung von Xylose überzeugen kann und auch nur dann, wenn man äußerst vorsichtig zu Werke geht. Denn die Salzsäure kann die Pentose sehr leicht in Furfurol überführen; dieses aber gibt mit Phloroglucin eine dunkle Grünfärbung, wodurch das Rosa dann stets überdeckt wird. Wenn nach Cross und Bevan die Rosafärbung ausblieb, so war offenbar die gleichzeitige Furfurolreaktion Schuld daran. Es war sogar wahrscheinlich, daß selbst die gereinigte Cellulose noch die Pentosenreaktion aufwies. In der Tat zeigte sich bei vorsichtigem Arbeiten mit wenig Cellulose eine Rosa- bis Violettfärbung; bei größeren Mengen trat die dunkle Grünfärbung auf. Sie verschwand aber wieder und machte dem Rosa Platz, als wir das Flüssigkeitsgemisch mit wässriger Salzsäure verdünnten. Noch deutlicher zeigte sich die Reaktion bei technischem Strohzellstoff, was zu erwarten war.

Das Ausbleiben aller der von Cross und Bevan für Strohc ellulose angegebenen Reaktionen zeigt endlich, daß in der gereinigten Strohc ellulose einerseits eine recht reine Cellulose vorliegt, andererseits eine Cellulose, die sich hiernach von anderer reiner Cellulose nicht mehr unterscheidet. Es mag deshalb schon jetzt die Vermutung ausgesprochen werden, daß reine Cellulose stets denselben Stoff darstellt, sie sei nun aus Baumwolle, Holz oder Stroh hergestellt worden. Die Unterschiede, die man bisher aufgefunden hat, sind nur auf Verunreinigungen zurückzuführen. Cellulose wird somit zu einem einheitlichen Begriff für ein chemisches Individuum, der losgelöst ist von dem Begriff der Herkunft. Es wird die weitere Aufgabe der chemischen Forschung sein, für diese Anschauung noch weitere experimentelle Beweise zu erbringen.

Kehren wir zurück zu dem in der gereinigten Cellulose verbleibenden Rest der Furfurolausbeute und zu der Annahme, daß dessen Ursache in den Furoiden von Cross und Bevan aufgefunden werden könne, so sei zunächst die leider äußerst unklare Defi-

nition dieser Stoffe nach den genannten Forschern kurz wieder gegeben¹⁴⁾. Danach zeigen die Furoide nahe Verwandtschaft zu den Pentosen und den Pentosanen und stellen einen Übergang zwischen Hexosen und Pentosen dar, unterscheiden sich jedoch durch besondere Reaktionen von den Pentosen, während sie wiederum viele Merkmale der Oxycellulose aufweisen. Insbesondere spalten sie durch Säure viel Furfurol ab, geben nicht die Tollenssche Pentosenreaktion, liefern bei der Oxydation Essigsäure und Kohlensäure¹⁵⁾, besitzen großes Reduktionsvermögen, bilden mit Phenylhydrazin ein Osazon, sind sehr beständig gegen alkalische, sehr empfindlich aber gegen saure Hydrolyse und sind zum Teil vergärbbar. Die Genannten fassen die Furoide als ein Pentosenmonoformal auf und geben ihm die Formel:



Hiernach bleibt die Vorstellung von diesen eigentümlichen Körpern bis auf die sehr hypothetische, durch nichts bewiesene Formel recht unklar. Die erwähnten Eigenschaften legen vielmehr den Schluß sehr nahe, daß die Furoide nichts anderes sind als ein je nach den Untersuchungsbedingungen veränderliches Gemisch von Pentosanen, Pentosen und Furfurol. Dazu kommt noch eine Beimengung von Hexosen, sofern man die Methode des hydrolytischen Abbaues anwendet, der Cross und Bevan zur Abscheidung ihrer „Furoide“ aus dem Strohzellstoff gedient hat.

Mit konzentrierter Schwefelsäure brachten sie den Strohzellstoff in Lösung und fällten Hydratcellulose durch Verdünnen mit Wasser mit einer Ausbeute von 60–70% wieder aus, wobei die Furoide in Lösung blieben. Bessere Ergebnisse erzielten sie durch die Hydrolyse mit 70% iger Schwefelsäure bei 3 Atmosphären (= 135°) während 15 Minuten im Autoklaven. Nach der Hydrolyse verblieb eine unzersetzte Cellulose mit einer Ausbeute von 68–70% der angewendeten Menge, welche nur noch 1% Furfurol abspaltete. Die Furoide waren wiederum in Lösung gegangen. Die Untersuchung dieser Furoide ergab: Abwesenheit von Hexosegruppen (durch Oxydation mit Salpetersäure keine Säure mit sechs Kohlenstoffatomen); mit Fehlinglösung hohes Reduktionsvermögen; mit Phenylhydrazin reichliche Mengen Osazon vom Schmelzpunkt 146–153° (wahrscheinlich Xylosazon); durch Eindampfen keine Krystallabscheidung, sondern eine Gummisubstanz, die 39,5–42,5% Furfurol abspaltete; durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Kohlensäure und Geruch nach Formaldehyd.

Diese Ergebnisse erklären sich nun für uns ganz zwanglos, wenn man die Zusammensetzung des von Cross und Bevan verwendeten Strohzellstoffes in Betracht zieht. Danach geht bei der Hydrolyse mit 1% iger Schwefelsäure fast das ganze Xylan in Xylose und Furfurol über. Der Celluloserückstand, der natürlich deutliche Zeichen der Zersetzung aufweist, ergibt deshalb nur noch 1% Furfurol. Pentosen und Furfurol aber gehen in Lösung. Nicht zu reden von dem selbstverständlichen Reduktionsvermögen der in Lösung gegangenen Stoffe, ist die Bildung des Osazons aus der Pentose ebenfalls verständlich. Da aber auch geringe Mengen Cellulose bei der Hydrolyse als Glucose mit in Lösung gegangen sind, so liegt ein Gemisch von Xylosazon und Glucosazon mit dem Schmelzp. 146 bis 153° vor. Aus der Anwesenheit der Hexose erklärt sich die „teilweise Vergärbbarkeit der Furoide“. Der eingedampfte, mit Hexose vermischte Pentosenrückstand krystallisierte nicht, was nicht weiter merkwürdig ist, und spaltete naturgemäß erhebliche Mengen Furfurol ab. Durch Oxydation erhält man aus Furfurol viel Kohlensäure, wie man sich leicht durch einen einfachen Versuch überzeugen kann. Der Beweis für die nur durch Geruch festgestellte Formaldehydbildung fehlt.

Hiernach mangelt es an jeder klaren Kennzeichnung des Begriffes „Furoide“, und es war sehr unwahrscheinlich, daß wir in dem furfurolabspaltenden Rest der gereinigten Cellulose diese Körper auf finden würden, es sei denn, wir entdeckten neue wirklich scharfe Merkmale.

Wenn wir die gereinigte Cellulose nun ebenfalls der Hydrolyse unterwerfen, so taten wir dies somit weniger in der Hoffnung, die recht unwichtig gewordenen Furoide aufzufinden, als vielmehr in erster Linie deshalb, um festzustellen, ob sich die gereinigte Cellulose aus Stroh wie die der Baumwolle zu Traubenzucker würde

¹²⁾ Cross und Bevan, Cellulose 1903, S. 84.

¹³⁾ Cross, Bevan und Beadle, Ber. 28, 2604 [1895].

¹⁴⁾ Cross, Bevan und Smith, Ber. 29, 1457 [1896].

¹⁵⁾ Vgl. auch Cross und Bevan, Researches on Cellulose, II, S. 145 [1906].

abbauen lassen. Nach der oben geäußerten Vermutung über die Übereinstimmung zwischen Strohc ellulose und solcher anderer Herkunft war dies sehr wahrscheinlich.

Bei den ersten Versuchen folgten wir im allgemeinen zunächst den Angaben von Cross und Bevan und erhitzen 1–2 g der gereinigten Cellulose mit der 6–8 fachen Menge 1% iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 135° und 3 Atmosphären 30 Minuten lang. Wir erhielten hierbei einen grauen Celluloserückstand, welcher sich zu Pulver zerreiben ließ, offenbar also Hydrocellulose darstellte; daneben eine gelbgefärbte Lösung. Wir bestimmten sowohl im Rückstand als auch in der Lösung die Furfurolausbeute und fanden:

Nr.	Furfurol im Rückstand %	Furfurol in der Lösung %	Furfurol in der ursprüngl. Cellulose %	Furfurol aus Rückstand und Lösung %
1	1,57	1,61	3,23	3,18
2	1,56	1,44	3,23	3,00
3	1,49	1,69	3,23	3,18
4	1,10	1,00	2,10	2,10
5	0,90	—	2,10	—

Aus den Zahlen ersieht man, daß die Furfurol gebenden Stoffe zur Hälfte im Rückstand bleiben und zur Hälfte in Lösung gehen. Nimmt man an, daß die Cellulose des Strohes ebenso wie die anderen Cellulosearten, ja wie auch Baumwollcellulose, geringe Mengen Furfurol, nämlich 1–1,5% abspaltet, so käme für eine Furfurolabspaltung aus den Furoiden nur noch kaum 1% in Betracht. Denn diese 1–1,5% Furfurol können wir von vornherein aus der Furfurolausbeute der ursprünglichen Cellulose abziehen. Dann erhalten wir $3,23 - 1,5 = 1,73\%$ Furfurol. Darin findet sich nun die Hälfte in der Lösung = 0,86%. Diese 0,86% wären in Anbetracht der Cross und Bevan'schen Behauptung, daß die Furoide bei der Hydrolyse in Lösung gehen, auf Furoide zurückzuführen. Wie man sieht, ist diese Menge an Furoiden so klein geworden, daß sie kaum noch Bedeutung hat.

Der in Lösung gegangene Anteil wurde weiter untersucht. Wir fanden, daß mit Benzoylchlorid ein krystallinisches Benzoat¹⁶⁾ ausfällt, wodurch die Anwesenheit von Xylose wahrscheinlich wurde. Die Abscheidung eines Osazons aber brachte eine reichliche Ausfällung, die, unter dem Mikroskop betrachtet, schöne Krystalle als feine Nadelchen zeigte. Nach dem Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus einem Acetongemisch fand sich der Schmelzpunkt bei 160–180°. Dem Xylosazon war hier offenbar Glucose beige mischt, wie eingangs schon ausgesprochen worden ist. Denn Xylosazon schmilzt bei 160° und Glucoseazon bei 204–205°.

Aus der Abscheidung des Osazons aber dürfte hervorgehen, daß auch die geringe, aus der Lösung abzusplattende Furfurolmenge auf die Gegenwart von Pentosen zurückzuführen ist, und daß somit auch dem Rest von 2% Furfurolausbeute aus der gereinigten Cellulose auch nur ein Rest von Xylan zugrunde liegt. Daß der Abbau des Xylans, selbst unter Druck, nicht immer quantitativ zu Furfurol führt, sondern zu einem erheblichen Betrage bei den Pentosen stehen bleibt, hat Heuser neuerdings verschiedentlich feststellen können¹⁷⁾. Wenn also die Lösung durch Destillieren mit verdünnter Salzsäure noch Furfurol abspaltete, so liegt diesem Vorgang neben dem Übergang freien Furfurols ein Abbau von Pentosen zugrunde.

Was die vollständige Hydrolyse der gereinigten Cellulose anbelangt, so folgten wir hier der von Ost und Wilkenin¹⁸⁾ gegebenen Vorschrift und berücksichtigten weiter die Arbeit von Ost und Mühlmeister¹⁹⁾. Diese erhielten bei der Verzuckerung von Strohze llstoff zwar 98,7–100,6% Gesamtzucker (durch Reduktion), jedoch nur 64,9–67,5% Alkohol der Theorie. Unvergoren blieben 15,3–17,4% Zucker. Die Annahme Mühlmeisters, daß im Strohze llstoff außer Glucosecellulose noch andere Cellulosearten vorhanden seien, trifft wohl nicht zu. Auch hier ist das Xylan des Strohze llstoffes die Ursache für die hinter der Theorie weit zurückbleibende Alkoholausbeute: Die Theorie liefert ein Gemisch von Glucose und Xylose.

Es war anzunehmen, daß bei der Hydrolyse der gereinigten Cellulose keine nennenswerten Mengen Xylose auftreten würden.

Der Erkenntnis Ost's²⁰⁾ und seiner Schüler gemäß zerlegten wir die Hydrolyse in zwei Abschnitte, in die Lösung der Cellulose in starker Schwefelsäure und in den eigentlichen Abbau durch Erhitzen der verdünnten Lösung.

1–5 g trockene, gereinigte Strohc ellulose wurden in der zehnfachen Menge 72% iger Schwefelsäure im Mörser verrieben, und 3 Stunden lang sich selbst überlassen. Darauf wurde der Brei mit Wasser so weit verdünnt, daß eine 2% ige Schwefelsäure entstand. Die ziemlich klare Lösung wurde dann im Autoklaven mit Porzellaneinsatz auf 120° während zweier Stunden erhitzt. — Die Lösung wurde dann mit frischgefälltem Bariumcarbonat neutralisiert, vom Ungelösten abfiltriert und gut durchgewaschen. Von einer Einengung der Flüssigkeit und Entfärbung mit Tierkohle²¹⁾ nahmen wir Abstand, vielmehr verwendeten wir die entstandene, etwa 2% ige Glucoselösung unmittelbar, um Verluste zu vermeiden. Daß solche und noch dünnere Zuckerlösungen genau bestimmt und vergoren werden können, zeigen die Untersuchungen von Wender²²⁾ einerseits und von Jodlbauer²³⁾ und von Hayduck²⁴⁾ andererseits.

Den Zuckergehalt bestimmten wir durch Reduktion, Polarisation und Gärung. Bei der Reduktion verfahren wir nach den Richtlinien, die Schwalbe für die Bestimmung der Kupferzahl von Cellulose angegeben hat.

Die Vergärung nahmen wir mit gut ausgewaschener Bierhefe und Hayduck'scher Nährlösung bei 34° vor. Der Alkohol wurde nach beendeter Gärung und nach Zusatz von Kochsalz abdestilliert und zwar wurde so lange übergetrieben, bis das Destillat keine Jodoformreaktion mehr zeigte. Im Destillat wurde der Alkoholgehalt nach Windisch ermittelt.

Die Osazone endlich stellten wir wie üblich dar.

I. Zum Vergleich legten wir die Werte für reine Glucose von Kahlbaum zugrunde, die wir noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert hatten:

1. Durch Reduktion: 50 ccm einer 0,249 89% igen schwefelsauren Glucoselösung (1,8% Schwefelsäure enthaltend) ergaben 0,247 05 g Kupfer oder eine Kupferzahl von 197,75, d. h. 100 g Glucose reduzierten 197,75 g Kupfer oder 100 g Kupfer = 50,56 g Glucose. Berechnet: 100 g Kupfer = 50,90 g Glucose. Ausbeute: 99,33% der Theorie.

Daß bei der Erhitzung im Autoklaven auf 120° Glucose zerstört wird²⁵⁾, zeigte ein entsprechender Versuch: 50 ccm der $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzten Lösung ergaben nur noch eine Kupferzahl für die gelöste Glucose von 193,6. Weitere Verluste entstehen durch die Unmöglichkeit, den Zucker aus dem Niederschlag der Neutralisation ($\text{BaSO}_4 + \text{BaCO}_3$) völlig auszuwaschen.

2. Durch Polarisation: Drehungswinkel aus 10 Ablesungen: 0,26°, daraus gefunden: 0,246 00%; berechnet: 0,249 84%. Ausbeute: 98,60%.

3. Durch Gärung: Wiedergefunden 0,1662%. Ausbeute gegen den Reduktionswert (0,1833%) = 90,70% der angewendeten Menge²⁶⁾.

II. Glucose aus gereinigter Strohc ellulose.

1. Durch Reduktion: 50 ccm ergaben 0,2528 g Kupfer, entsprechend einer Kupferzahl von 196,5. Ausbeute: 99,40% (Kupferzahl der reinen Glucose = 197,75).

2. Durch Polarisation: Drehungswinkel = 0,268°. Daraus Glucosegehalt der Lösung: 0,2540%. Ausbeute: 94,75%.

3. Durch Vergärung: 100 ccm der neutralisierten Zuckerlösung ergaben 0,4293 g Kupfer, entsprechend einer 0,217 15% igen Glucoselösung (Basis 197,75). 500 ccm dieser Lösung enthielten also 5 · 0,217 15 g = 1,085 75 g Glucose. Diese müßte bei der theoretischen Ausbeute von 51,1% 0,554 82 g Alkohol ergeben, bei der im günstigsten Falle erreichbaren von 48,14% 0,522 68 g und bei der von uns aus reiner Glucose ermittelten von 48,35% 0,503 24 g Alkohol. Von der vergorenen Zuckerlösung wurden 75 ccm abdestilliert und dann auf 100 ccm verdünnt. Das spezifische Gewicht

²⁰⁾ Ost, Angew. Chem. 25, 1996 [1912].

²¹⁾ Ost und Wilkenin, Mühlmeister, a. a. O.

²²⁾ Wender, Ber. 24, 2202 [1890].

²³⁾ Jodlbauer, Z. Ver. D. Zucker-Ind. 38, 319.

²⁴⁾ v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten.

²⁵⁾ Vgl. auch Neumann, Dissertation.

²⁶⁾ Nach v. Lippmann werden im günstigsten Falle 48,14% vom Gewichte des Zuckers durch Gärung in Alkohol übergeführt gegenüber der theoretischen Ausbeute von 51,10%. Es lassen sich somit nur 94,20% der theoretischen Alkoholausbeute gewinnen.

¹⁶⁾ v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1913.

¹⁷⁾ Hierüber kann erst später Genaueres mitgeteilt werden.

¹⁸⁾ Ost und Wilkenin, Chem.-Ztg. 1910, 461.

¹⁹⁾ Mühlmeister, Dissertation Hannover 1913.

ergab sich zu 0,998 88 = 0,492 Gewichtsprozente Alkohol, gegenüber einem Sollgehalt von 0,5034 24 g, d. h. 97,76% der erreichbaren Alkoholmenge sind wirklich erreicht worden. Eine zweite Bestimmung ergab eine Alkoholausbeute von 95,06%, somit im Mittel 96,41%.

4. Das Osazon wurde in bekannter Weise aus der neutralen Glucoselösung unserer Hydrolyse abgeschieden. Der Schmelzpunkt betrug nach dem Umkrystallisieren 204–209°; Glucosazon zeigt 204–205°.

Aus diesen Ergebnissen ersieht man, daß sich die gereinigte Strohcellulose praktisch völlig zu Glucose abbauen läßt. Der Unterschied zwischen der erreichten und der theoretisch erreichbaren Ausbeute liegt innerhalb der Fehlergrenze, und selbst bei Baumwolle, dem Vertreter reiner Cellulose, sind keine wesentlich besseren Ergebnisse erzielt worden⁷⁾. Somit unterscheidet sich Strohcellulose nicht von Baumwollcellulose, wodurch die Auffassung von der einheitlichen Natur aller Cellulosearten $C_6H_{10}O_5$ eine weitere starke Stütze findet.

Zusammenfassung.

1. Das Chlorierungsverfahren zur Bestimmung der Cellulose wurde erstmalig auch auf Weizenstroh angewendet und in allen Einzelheiten stufenweise verfolgt. Das Verfahren führt zu befriedigenden Ergebnissen, wenn man an Stelle der Natriumsulfitlösung 1% ige Natronlauge zum Auswaschen der Reaktionsprodukte verwendet. Man erhält dann eine Ausbeute von rund 54% lignin- und aschefreier „Rohcellulose“. Dagegen verbleibt ein großer Teil des im Stroh vorhandenen Xylans noch in der Cellulose; diese enthält nach der Chlorierung noch etwa 21% Xylan. Zieht man den entsprechenden Teil des Xylans ab, so beträgt die Ausbeute an lignin-, xylan- und aschefreier Cellulose 43%. Um also den wahren Cellulosegehalt, „Reincellulose“ des Strohes, kennen zu lernen, muß in der durch Chlorierung gewonnenen Faser stets noch der Xylangehalt (durch Furfurolabspaltung) bestimmt und, auf die Celluloseausbeute aus Stroh umgerechnet, in Abzug gebracht werden.

2. Der Chlorierungsvorgang verläuft ähnlich wie bei der Einwirkung von Chlor auf Fichtenholz. Als Reaktionsprodukt treten erhebliche Mengen Salzsäure auf, und zwar nur diese, also keine organischen Säuren. Die Salzsäureproduktion ist zu Anfang der Einwirkung am größten, fällt dann stark und nimmt endlich dauernd gleichmäßig ab.

Es bildet sich aber wesentlich mehr Salzsäure als der Aufnahme von Chlor durch die Nichtcellulosestoffe entspricht. Offenbar handelt es sich um einen Oxydationsprozeß, nicht um die Bildung eines „Ligninchlorides“.

Ein Teil der Salzsäure entsteht durch Einwirkung des Chlors auf das Xylan des Strohes, wie die Durchführung der Reaktion zwischen reinem Xylan und Chlor zeigte. Hierbei entstehen ebenfalls keine organischen Säuren.

3. Nach der Tollensschen Methode werden alle Pentosane des Strohes in Furfurol übergeführt. Der bei der Destillation mit 12% iger Salzsäure verbleibende Rückstand, welcher etwa 33% des Strohes ausmacht und nur noch etwa 9% Cellulose enthält — der Rest besteht aus Hydrocellulose, Lignin und Glucose — gibt auch nach der Druckerhitzung mit stärkerer Salzsäure kein Furfurol mehr ab. Man erhält aus dem Stroh rund 15% Furfurol, entsprechend rund 25% Xylan.

4. Die durch Chlorierung gewonnene Strohcellulose kann von Xylan durch wiederholtes Auslaugen mit 6% iger Natronlauge gereinigt werden. Die Furfurolausbeute läßt sich jedoch in keinem Falle unter 1,95% herabdrücken, entsprechend einem Xylangehalt von 3%.

Der Betrag von 1,95% Furfurol nähert sich dem, welcher von Cellulose aus Holz oder aus Baumwolle abgespalten wird.

Auch technisch gebleichter und ungebleichter Strohzellstoff können durch Auslaugen mit Natronlauge bis auf eine Abspaltung von 2% Furfurol gereinigt werden. Vorher hatte der gebleichte Stoff 17,32% Furfurol abgespalten, entsprechend 29,09% Xylan, und der ungebleichte Stoff 18,56% Furfurol, entsprechend 31,20% Xylan. Hieraus geht hervor, daß die Furfurolausbeute des Zellstoffs größer sein kann als die des Strohes. Dies ist dann besonders der Fall, wenn beim Strohkochen hohe Ausbeuten erreicht

werden. Technischer Strohzellstoff enthält also stets bedeutende Mengen Xylan. Die Xylangehalte der Zellstoffe stehen offenbar in direktem Verhältnis zu den Ausbeuten.

Noch reicher an Xylan ist der für die tierische Ernährung bestimmte, nach O e x m a n n hergestellte Strohzellstoff. Da dieser bis zu 90% verdaulich sein soll, so ist anzunehmen, daß das Xylan mitverdaut wird.

6. Das Reduktionsvermögen (die Kupferzahl) des gebleichten und ungebleichten Strohzellstoffs ist verhältnismäßig klein. Die anfängliche Höhe Kupferzahl gibt zur Täuschung Anlaß, wenn man nicht auch die Cellulosezahl bestimmt. Diese ist nämlich sehr hoch; die den Unterschied zwischen Kupfer- und Cellulosezahl ergebende „korrigierte“ (wahre) Kupferzahl nimmt dann einen verhältnismäßig niedrigen Wert an (1,75). Die hohe Cellulosezahl ist offenbar ein Merkmal von Strohzellstoff (bzw. Strohcellulose). Die durch Auslaugen mit Natronlauge gereinigten Cellulosepräparate weisen sehr niedrige Kupferzahlen auf (0,788 und 0,616); das bedeutet, daß durch das Auslaugen mit Natronlauge die vorher vorhandene Oxycellulose zum größten Teil entfernt werden kann. Daraus geht hervor, daß die Cellulose des Strohes ihrer Natur nach nicht als Oxycellulose anzusehen ist; sie ist nur — wie die Cellulose anderer Herkunft — durch Oxycellulose verunreinigt.

7. Kupferzahlen (Oxycellulosewerte) und Furfurolausbeuten stehen bei der Strohcellulose in keiner Beziehung; denn der Oxycellulosegehalt der Cellulose kann erhöht werden, ohne daß die Furfurolausbeute zunimmt. (Ein Präparat zeigte die Kupferzahl 13,5 und eine Furfurolausbeute von 2,09%). Die Furfurolausbeute ist somit lediglich eine Folge des Xylangehalts.

8. Die Reaktionen, welche Cross und Bevan für Strohcellulose angegeben haben, bleiben bei der gereinigten Strohcellulose aus oder weichen erheblich ab.

- a) Die Tollenssche Pentosenreaktion bleibt nicht aus, sondern tritt deutlich ein.
- b) Die Phenylhydrazinreaktion tritt nur bei technischem Strohzellstoff auf, nicht aber bei der gereinigten Strohcellulose. Die Reaktion beruht somit nur auf Verunreinigungen.
- c) Die Reaktion mit fuchsin-schweifiger Säure tritt nur bei technischem, gebleichtem, also oxycellulosehaltigem Strohzellstoff ein, nicht aber bei der gereinigten Cellulose. Die Reaktion ist aber auch nicht kennzeichnend für Strohzellstoff. Sie tritt bei allen Zellstoffen ein, welche Oxycellulose enthalten.

Somit unterscheidet sich die gereinigte Strohcellulose nicht von der Cellulose anderer Herkunft.

Reine Cellulose stellt offenbar stets denselben Stoff dar. „Cellulose“ wird zu einem einheitlichen Begriff für ein chemisches Individuum, der losgelöst ist vom Begriff der Herkunft.

9. Durch Auslaugen des Strohes mit 6% iger Natronlauge gelang es nicht, wie S a l k o w s k i fand, alles Xylan herauszulösen. Dagegen wurde gefunden, daß auch ohne die Anwendung von Druck und schon mit dünner (6% iger) Natronlauge bleichfähiger Zellstoff hergestellt werden kann.

Eine Reinigung des Strohes von Xylan, d. h. bis auf eine Furfurolabspaltung von 2%, gelang erst, nachdem das ausgelagte Stroh chloriert und nochmals mit Natronlauge entlaugt worden war.

10. Bei allen bisher durchgeführten Versuchen konnten die Furoide, welche nach Cross und Bevan in großer Menge im Stroh enthalten sein sollen, nicht aufgefunden werden. Sie würden lediglich mit den restlichen 2% Furfurol in Zusammenhang gebracht werden können. Daß auch dies nicht zutrifft, zeigt die Hydrolyse der gereinigten Strohcellulose mit verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure. Die gereinigte Strohcellulose läßt sich mittels starker Schwefelsäure praktisch vollständig in Glucose überführen. Somit geht auch daraus hervor, daß sich die Strohcellulose von der der Baumwolle nicht unterscheidet.

Aus der Abteilung für Cellulosechemie
der Technischen Hochschule Darmstadt.

Nachwort: Vor kurzem erschien eine Arbeit von S c h w a l b e⁸⁾: „Zur Kenntnis der Holzcellstoffe“, in welcher zum Teil ähnliche Schlüsse auch für Holzcellstoffe gezogen werden, wie sie hier für Strohzellstoff abgeleitet werden; diese sind aber bereits vor der Veröffentlichung des Aufsatzes von S c h w a l b e

⁷⁾ Ost und Wilkening, a. a. O.

⁸⁾ Angew. Chem. 31, I, 50–56, 57–60 [1918].

in der Dissertation von A. Haug und in Band II der Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker verzeichnet worden. Dies gilt besonders hinsichtlich der Beziehung zwischen Furfuralausbeute und Kupferzahl, welche von Schwalbe auch für Holzstoff als nicht vorhanden festgestellt wird. Die Ergebnisse Haugs lagen auch sehr nahe für Holzstoff, weshalb ich die Ergebnisse Schwalbes nur als Bestätigung jener schon vorher von Haug verzeichneten ansehe. Ebenso wurde die von Schwalbe verzeichnete Tatsache, daß die Aufschließungsmethoden der Fabriken wenig geeignet sind, die Pentosane der Hölzer herauszulösen, für Stroh und Strohstoff ebenfalls schon in der Haugschen Dissertation dargelegt. Es war deshalb bei der bis vor Haugs Veröffentlichung schon bekannten Ähnlichkeit des Strohstoffes mit den Zellstoffen anderer Herkunft zu erwarten, daß auch Natronstoff aus Holz noch erhebliche Mengen Pentosan enthalten würde.

Professor Dr. E. Heuser.

[A. 42.]

Über die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse der Gasanstalten und die Untersuchung dieses Materials¹⁾.

Von Dr. WENTZEL.

(Eingeg. 18./7. 1918.)

Auf die jüngsten Ausführungen der Wirtschaftlichen Vereinigung deutscher Gaswerke und der Deutschen Gold- und Silberscheidungsanstalt sehe ich mich nochmals zu nachfolgenden Erklärungen genötigt.

I. Es ist auf jeden Fall zweckmäßig eine größere Menge zur Feuchtigkeitsbestimmung zu verwenden, da die betreffenden Masseproben nur roh zerkleinert sind, und die Analysen erst in der feingemahlten Trockensubstanz ausgeführt werden. Für einen guten Durchschnitt kann daher nur Gewähr geleistet werden, wenn auch eine genügend große Menge für die Analysen zur Verfügung steht, als welche 25 g unmöglich angesehen werden können.

II. Was das Stehen des Trockengutes an der Luft anlangt, so wird in dieser Beziehung eine Vorschrift von Knublauch befolgt (J. f. Gasbel. 1889, 450), nach der Gasreinigungsmassen für die Analysen lediglich lufttrocken gemacht werden sollen, was darin begründet ist, daß sich ja die absolute Feuchtigkeit wegen der Zersetzlichkeit des Ferrocyan nicht bestimmen läßt. Meines Wissens wird in den größeren Gaswerken und auch zum Teil in den Handelslaboratorien nach dieser Vorschrift gearbeitet.

III. Die Verteidigung des von mir angegriffenen Verfahrens der Bestimmung des Rohschwefels ist unhaltbar. Eine Methode, die in sich (nicht gemessene) Ungenauigkeiten birgt, welche durch andere (ebenfalls nicht gemessene) kompensiert werden, wie die Vff. von ihrer Methode selbst sagen, ist für einen wissenschaftlich arbeitenden Chemiker undenkbar. Unter dem Ausdruck „Rohschwefel“ versteht man eben den durch Teer verunreinigten Schwefel. Solange die Bewertung der Massen von ihrem Gehalt an Rohschwefel abhängt, muß man auch verlangen, daß die Methode seiner Bestimmung auch die volle Gewähr dafür bietet, daß der Gesamtschwefel von ihr erfaßt wird. Die Ungenauigkeiten der Methode der Vff. sind in folgenden Punkten zu suchen:

1. Bei maßanalytischen Arbeiten benutzt man stets zur Ablesung möglichst enge Meßrohre. Ein Schüttelzylinder von über 100 ccm Inhalt hat mindestens 30 mm lichte Weite, und läßt sich daher der Flüssigkeitsspiegel darin nie fehlerlos einstellen.

2. Woher kennen Vff. den Korrektionswert von 5 ccm für den im Zylinder befindlichen ungelösten Rückstand? Dürfte dieser sich nicht je nach dem zwischen 30 und 60% schwankenden Schwefelgehalt und der Art seiner Zusammensetzung (Koks, Sägespäne) in seinem Volumen erheblich ändern?

3. Es dürfte wohl als ausgeschlossen gelten, daß der Inhalt der 50 ccm-Pipette der Hälfte der im Zylinder befindlichen Schwefelkohlenstofflösung genau entspricht.

4. Bei der ungeheuren Flüchtigkeit des Lösungsmittels ist es nicht unmöglich, daß Teilchen desselben während des Herausfließens der Lösung unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel verdunsten können.

5. Jeder Fehler dieser Methode multipliziert sich mit 20.

Daß hingegen nach der Drehschmidtschen Methode der Rohschwefel restlos ohne jeden Fehler gewonnen wird, dürfte wohl von niemand zu bezweifeln sein. Fehlerquellen sind hier absolut ausgeschlossen, da die Ausführung einer reinen Gewichtsanalyse vorliegt.

Vff. selbst geben für ihre Methode eine Fehlerlizenz bis zu 1% an, das spricht genug für ihre Genauigkeit! Und daß die Methode der Vff. ganz unzuverlässig ist, beweist die Tatsache, daß bis heute in 10 Analysen, die von mir nach der Drehschmidtschen, von unseren Abnehmern gegen die Vereinbarung nach der Methode der Vff. ausgeführt worden sind, und in denen letztere im Durchschnitt über 6% weniger Schwefel fanden, bei der Schiedsanalyse stets zugunsten der Drehschmidtschen Methode entschieden worden ist. Es ist auch der Methode der Vff. eigentümlich, daß man bei ihr stets zu wenig findet.

IV. Eine Verschwendung des Schwefelkohlenstoffs liegt erstens in der von Vff. geforderten doppelten Ansetzung der Schwefelextraktion, die ja freilich in ihrer unzuverlässigen Methode ihre Begründung haben mag. Zweitens brauchen Vff. zunächst 100 ccm im Schüttelzylinder und weitere etwa 20 ccm (geschätzt) zum Auswaschen des Filters. Das sind für jede Analyse etwa 240 ccm gegen etwa 50 ccm bei der Drehschmidtschen Methode, die zum großen Teil sofort beim Abdestillieren wieder gewonnen werden.

Bei vielleicht schlecht gerechnet 800 Analysen, die ich in meiner Praxis bisher nach der Drehschmidtschen Methode ausgeführt habe, habe ich mich erst im letzten Jahre, als ich in Differenzen mit unseren Abnehmern gekommen bin, in die Notwendigkeit versetzt gesehen, einige Analysen zu wiederholen, wobei ich stets ein Resultat erhielt, welches höchstens um 0,2% von meinem ersten abwich. Die Differenzen mit den Abnehmern beruhten eben und beruhen auch heute noch auf der Anwendung ihrer unwissenschaftlichen Methode.

Bezüglich der von Wolff angeführten Methode des Schmelzens der Gasreinigungsmassen mit Soda und Salpeter kann ich keinen Vorteil gegenüber der von mir mitgeteilten finden. Daß die Oxydation mit rauchender Salpetersäure zeitraubender als das Schmelzen ist, kann ich nach den Angaben des Vf. nicht einsehen. Kaliumchlorat habe ich noch nie zur Oxydation des Schwefels anwenden müssen, obschon ich Massen bis zu 56% Reinschwefel in Arbeit genommen habe. Wenn man unter dem Abzug arbeitet, wird man kaum durch die rauchende Salpetersäure belastigt werden. Mehr als höchstens 30 ccm derselben habe ich bei Verwendung von 0,5 g Analysensubstanz nie verbraucht, und nach längstens 4 Stunden war alles oxydiert.

[A. 58.]

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 31, I, 45—46, 78—80, 127—128 [1918].