

verallgemeinern darf, würde bei stark verholzten Pflanzenstoffen der Pektингehalt keine Rolle spielen, bei vielen anderen Stoffen wird dies aber nach den Forschungen von Ehrlich der Fall sein. Aber auch hier wird es sich wohl empfehlen, von der unsicheren Umrechnung auf Pektin abzusehen und nur die „Methylalkoholzahl“ der pflanzlichen Rohstoffe anzugeben, um so mehr, als bei Angabe eines Pektinwertes infolge der Pentosankomponente des Pektins ein gewisser Anteil Pentosan zweifach gerechnet wird: als Gesamtpentosan und im Pektinwert.

Bei der Ermittlung der Pentosanwerte, die durch Umrechnung von Furfurol auf Pentosan erhalten werden, besteht insofern eine gewisse Unsicherheit, als nicht nur Pentosen, sondern auch Hexosen kleine Mengen von Furfurol abspalten. Nach Testoni¹⁰⁾ soll dieser Fehler, dessen Höhe bei wenig oder gar nicht untersuchten Rohstoffen nicht abgeschätzt werden kann, sich vermeiden lassen, wenn man mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure aufschließt und die entstehenden Pentosen kolorimetrisch bestimmt¹¹⁾. Da diese Methode noch nicht nachgeprüft ist, wird man bei Furfurolbestimmungen zweckmäßig von der Umrechnung auf Pentosan absehen und nur eine „Furfurolzahl“ angeben.

Bei den Werten von Pentosan bzw. Furol, muß auch Methylpentosan bzw. Methylfurfurol berücksichtigt werden. Zwar scheint im allgemeinen der Gehalt an Methylpentosan in verholzten Fasern kein sehr bedeutender zu sein, wie dies schon in der vorhergehenden Abhandlung betont wurde. Aber bei unbekannten pflanzlichen Rohstoffen könnte wohl doch einmal der Fall eintreten, daß Methylpentosan einen bedeutenden Anteil an der Zusammensetzung hat. Die Bestimmungsmethoden sind allerdings noch wenig zuverlässig, wie u. a. aus den Erfahrungen von Schorgendorff und von Testoni hervorgeht, auch hier wird man zweckmäßig nur einen Wert für Methylfurfurol eine „Methylfurfurolzahl“ angeben.

Die Cellulosebestimmung nach Groß und Bevan liefert, worauf insbesondere König mit seinen Mitarbeitern hingewiesen hat, eine pentosanhaltige Faser; besonders die Cellulosen aus Laubholzern sind außerordentlich reich an Pentosan. Würde man, wie dies vielfach geschehen ist, diese Zahlen unkorrigiert benutzen, so könnten viele Irrtümer über die wahre Zusammensetzung der Rohstoffe entstehen. Wendet man jedoch die Korrektur der Zahlen durch Furfurolbestimmung an, so empfiehlt sich mit dieser Modifikation zur Zeit doch wohl noch zur Cellulosebestimmung die Groß- und Bevan-Methode mehr als die König'sche Druckerhitzung mit Glycerin und Schwefelsäure, deren prinzipieller Fehler darin liegt, daß die Druckerhitzung erhebliche Anteile an Cellulose wasserlöslich machen kann, so daß die Cellulosewerte zu niedrig ausfallen.

In der ersten Veröffentlichung über ein Analysenschema war ausgeführt worden, daß Hydrolyse mit Säuren nach dem Schema von Groß und Bevan keine besonderen chemischen Einblicke in die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe erwarten lasse. Inzwischen hat Schorgendorff¹²⁾ — dessen im Original gegebene Zahlenmaterial mir erst kürzlich zugänglich geworden ist — gezeigt, daß die Abspaltung von Essigsäure durch Mineralsäuren sehr erheblich ist und sehr wohl zur Charakterisierung von pflanzlichen Rohstoffen beitragen kann. Es wird daher wohl zweckmäßig sein, das Analysenschema durch die Hydrolyse mit Schwefelsäure zu erweitern, und etwa die „Essigsäurezahl“ eines Rohstoffes zu bestimmen. Die Bezeichnung „Säurezahl“ könnte zu Verwechslungen mit der von Vieweg empfohlenen, aber wohl wenig eingeführten gleichbenannten Cellulosekonstanten führen (Kochung von hydro- und oxy cellulosehaltiger Materie mit gemessenem Alkali).

Noch eine Erweiterung des Analysenschemas scheint nötig zu werden. Bei der Untersuchung der Flachs- und Hanfschäben (vgl. vorstehende Abhandlung) hat sich gezeigt, daß der Stickstoffgehalt ein im Vergleich mit dem der Hölzer außerordentlich hoher ist. Man darf daraus schließen, daß auch pflanzliche Rohstoffe unter Umständen durch Stickstoffgehalt charakterisiert werden können. Bei der gleich zu besprechenden Analyse der Zellstoffe ist der Stickstoffgehalt vielfach ein Kriterium für Vollständigkeit des chemischen Aufschlusses.

In der ersten Abhandlung über das Analysenschema war gesagt worden, daß für Zellstoffe das gleiche Schema angewendet

¹⁰⁾ Testoni, Staz. sperim. agrar. ital. **50**, 97—108; Chem. Zentralbl. 1918, II, 865.

¹¹⁾ Einige Versuche, die ich 1914 mit Glycerin-Salzsäuregemisch an Kraftzellstoffen durchführte, ergaben tiefgreifende Zersetzung. Besser geeignet ist Glycerin-Eisessig. Über diese Pentosanauslösung soll in einem besonderen Aufsatz berichtet werden.

¹²⁾ Schorgendorff, J. Ind. Eng. Chem. **9**, 556—566 [1917].

werden könnte wie für Rohstoffe. Dies trifft aber nur insofern zu, als zwar die gleichen Konstanten für Rohstoffe wie für Zellstoffe von Interesse sind, nicht aber, daß sie zur vollständigen Charakterisierung der Zellstoffe ausreichen. Für wissenschaftliche und technische Zwecke ist bei den Zellstoffen außerdem noch die Bestimmung des „Bleichgrades“ und „Quellgrades“ vonnöten. Durch die Bestimmung des Bleichgrades soll festgestellt werden, daß in dem Zellstoff weder Hydro- noch Oxyzellulosen aus dem Rohmaterial, oder von der Aufschließung und Bleiche herührend, vorhanden sind; eine Bestimmung, für welche sich die „Kupferzahl“ bewährt hat.

Zum Teil werden Hydro- und Oxyzellulosen freilich auch, wie schon früher¹³⁾ betont wurde, durch die übliche Holzgumminbestimmung mitbestimmt, da das zur Holzgumminbestimmung verwendete 15- oder 17%ige Alkali diese Stoffe unter Zersetzung teilweise auflost. Neben den Hydro- und Oxyzellulosen geht Pentosan in einem gewissen Betrage in Lösung, endlich auch alkalilösliche Cellulosen, an welchen die Zellstoffe reich sind, wenn sie bei der Aufschließung eine Behandlung mit Säure, womöglich unter Druck, durchgemacht haben. Die Holzgumminzahlen geben also nur eine Summe sehr vieler Verunreinigungen an, sie sind durch den wechselnden Kochsalzgehalt der Präparate etwas unsicher, sodaß der wissenschaftliche Wert für die Charakterisierung der Zellstoffe nicht sehr hoch veranschlagt werden kann. Mit der Bestimmung der Kupferzahl und Furfurolzahl und der Ermittlung der sogenannten α -, β - und γ -Cellulose wird man weiter kommen. Als α -Cellulose wird der alkalibeständige Rückstand der Holzgumminbestimmung bezeichnet, mit β - und γ -Cellulose der in Lösung gegangene Anteil des in Untersuchung gezogenen Zellstoffinmaterials. Letztere Werte werden vielfach durch Oxydation mit Bichromat genauer festgelegt. β -Cellulose, die durch Säuren fällbare Substanz, entspricht etwa der Holzgumminzahl; γ -Cellulose ist das bei der Fällung im Filtrat verbleibende Celluloseabbauprodukt. Nimmt man an, daß Cellulose durch Bichromat völlig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt wird, so kann man aus dem Bichromatverbrauch der Lösungen auf α -, β - und γ -Cellulose zurückrechnen.

Die Notwendigkeit der Bestimmung des „Quellgrades“ ist dadurch zu begründen, daß zwischen Zellstoffsorten bezüglich ihrer Hygroskopizität deutliche Unterschiede bestehen, die sich zahlenmäßig festlegen lassen. Wird eine Cellulose beispielsweise mit starkem Alkali behandelt, „mercerisiert“, so behält sie nach der Entfernung des Alkali ein gesteigertes, erhebliches Aufnahmevermögen für Wasser. Diese Quellfähigkeit habe ich seinerzeit durch Bestimmung der „Hydratkupferzahl“ oder durch diejenige der „Hydrolyserzahl“ zu messen versucht. Das aus kalter Fällung-Lösung aufgenommene Kupfer hat früher die Bezeichnung Hydratkupfer erhalten, als es noch für wahrscheinlich galt, daß die Quelung durch Natronlauge mit Wasseraufnahme im Molekül zu erklären sei. Inzwischen ist festgestellt worden, daß solche Wasseraufnahme nicht stattfindet, der Name ist jedoch geblieben, ich schlage vor, ihn durch „Quellgrad“ zu ersetzen.

Vorstehend erwähnte Bestimmungen dürften, nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse zur Charakterisierung von pflanzlichen Rohfaserstoffen und Zellstoffen ausreichen. In vielen Fällen wird es je nach den Zwecken, denen ein gewisser Rohstoff oder ein Zellstoff dienen soll, gar nicht nötig sein, alle diese zum Teil sehr zeitraubenden Bestimmungen durchzuführen, einige wenige „Constanten“ werden ausreichen.

[A. 30.]

Die chemische Zusammensetzung der Flachs- und Hanfschäben.

Von CARL G. SCHWALBE und ERNST BECKER.

(Mitteilung aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holz-Chemie in Eberswalde. Eingeg. 24.2. 1919.)

Bei der Verarbeitung von Rohflachs und Rohhemp ergeben sich sehr erhebliche Mengen von Holzabfällen, die sogenannten Flachs- und Hanfschäben. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Materialien nach dem für Holzaufschließung üblichen Verfahren auf Zellstoffe zu verarbeiten, die in der Papierindustrie Anwendung finden sollten; dauernder Erfolg war bislang diesen Versuchen nicht beschieden. Es ist wohl nicht genügend berücksichtigt worden, daß, wie die mikroskopische Untersuchung ergibt, die Zellen der in den

¹³⁾ Vgl. hierzu auch Schwalbe, Zur Kenntnis der Holzzellstoffe, Angew. Chem. **31**, 50, 87 [1918].

Schäben enthaltenen Zellstoffe sehr kurz sind, man also nicht erwarten kann, daß derartige Zellstoffe für sich allein ein gut verfilztes, festes Papier ergeben könnten, ein Umstand, auf den Herzberg¹⁾ schon mit Recht ausdrücklich hingewiesen hat. Man hat aber auch anscheinend noch nicht experimentell festgestellt, ob die Flachs- und Hanfschäben die gleiche chemische Zusammensetzung haben, wie sie die in der Zellstoffindustrie am häufigsten verarbeiteten Hölzer, Fichte und Kiefer, besitzen, oder ob sie abweichend zusammengesetzt sind. Im letzteren Falle würde es unzweckmäßig sein, die für Fichte und Kiefer üblichen Aufschließmethoden ohne jede Abänderung auf das abweichend zusammengesetzte Material anzuwenden.

Die möglichst eingehende Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Flachs- und Hanfschäben ist deshalb als Grundlage für weitere Aufschließversuche erforderlich. Als Analysenschema für eine solche Untersuchung wurde das kürzlich von Schwallbe²⁾ aufgestellte Schema mit einigen Ergänzungen benutzt. Die gefundenen Werte sind in der nachstehenden Zahlentafel zusammengestellt. Zum Vergleich sind die für die bestuntersuchte Holzart — Fichte — erhaltenen Werte beigefügt, soweit sich solche aus der Literatur als Durchschnittswerte ermittelten ließen. Es muß besonders hervorgehoben werden, daß über eine vollständige vergleichende chemische Untersuchung deutscher, technisch wichtiger Holzarten Veröffentlichungen nicht vorliegen.

Bezüglich der bei Ermittlung der Zahlen befolgten Arbeitsweise sind folgende Angaben nötig:

Die Bestimmung des Wassers geschah in der üblichen Weise durch Trocknen der gewählten Substanz bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz³⁾.

Die Veraschung wurde ebenfalls in der üblichen Weise über kleiner Flamme in einer Platinschale vorgenommen.

Die Bestimmung von Harz, Fett und Wachs wird von verschiedenen Forschern durch Ausziehen mit manigfältigen Lösungsmitteln vorgenommen. Am häufigsten wird die Extraktion mit Äther und dann mit Alkohol durchgeführt, die auch hier angewendet wurde. Da aber hierzu zwei Extraktionen nötig sind, wurde versucht, die auch vorgeschlagene Extraktion mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Benzol anzuwenden, die gegenüber der doppelten Extraktion mit Alkohol und Äther eine beträchtliche Zeitsparnis bedeutet. Die Tabelle zeigt die Unterschiede der nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werte. Es geht daraus hervor, daß durch Äther- und nachfolgende Alkoholbehandlung mehr gelöst wird, als durch Alkohol-Benzol. Nun lag es im Bereiche der Möglichkeit, daß diese Differenz dadurch entsteht, daß Alkohol allein auch andere Stoffe als Harz, Wachs oder Fett auslöst, z. B. zuckerartige Substanzen. Klasen⁴⁾ hat ja durch Alkohol ziemlich beträchtliche Mengen Kohlehydrate aus Fichtenholz herauslösen können. Es zeigte sich aber, daß sowohl der Alkohol-Benzol-Auszug, als auch der des Alkohols frei von reduzierenden Substanzen waren.

Die Harz- (Cholesterin-) Probe mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure fiel bei beiden Stoffen positiv aus, woraus geschlossen werden kann, daß in beiden Harze vorhanden sind.

Die Bestimmung des durch Jodwasserstoff abspaltbaren Methyle wurde genau nach der von Benedikt und Bamberg⁵⁾ angegebenen Methode von Zeisel in der Apparatur von Stritar⁶⁾ ausgeführt und die gefundene Methylmenge auf 100 Teile des untersuchten Materials umgerechnet.

Es wurde auch versucht, das Lignin direkt zu bestimmen nach dem Vorgang von J. König⁷⁾ und seinen Schülern, die auf verschiedene Weise sämtliche Stoffe des Holzes außer dem Lignin weglösen. Es zeigte sich aber, daß diese Methoden wohl nur für eigentliches Holz anwendbar sind. Auch König und seine Mitarbeiter (a. a. O.) isolieren bei anderen Stoffen als Hölzern, z. B. bei Heu,

Stroh usw. immer zuerst die Rohfaser und bestimmen darin das Lignin. Eine Bestimmung des Lignins mittels hochkonzentrierter Salzsäure nach dem Verfahren von Krull⁸⁾ oder nach Ost mit 12%iger Schwefelsäure ergab ungewöhnlich hohe und schwankende Werte. Für die direkte Ligninbestimmung in der Rohfaser hätte diese nach dem Königischen Glycerin-Schwefelsäureverfahren dargestellt werden müssen (da nur dieses das Lignin unangriffen läßt). Das dazu nötige Glycerin stand aber gegenwärtig nicht zur Verfügung.

Als Ersatz für diese nicht durchführbare Arbeitsweise wurde versucht, das Untersuchungsmaterial vor der Ligninbestimmung nach der von Schwallbe⁹⁾ angegebenen Methode zu zermürben. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse stimmen gut untereinander überein und können als wahrscheinliche Werte für Ligninsubstanz angenommen werden. Folgende Arbeitsweise wurde eingehalten:

Es wurde 1 g Untersuchungsmaterial in einem Präparatengläschen mit eingeschliffenem Stöpsel mit rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) befeuchtet und nach Verschließen des Gläschen einige Zeit erwärmt. Dann wurde der Stöpsel entfernt und das Material in dem Gläschen auf ein Wasserbad gebracht und getrocknet. Die Masse wurde endlich mit heißem Wasser in einen Trichter mit Asbesteinlage gespült, gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen und mit dem Asbest mit etwa 50 ccm 72%iger Schwefelsäure 1—2 Tage stehen gelassen, wie das König und Becker getan haben. Der Rückstand wurde im Goebelischen Tiegel abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gewogen und das Lignin durch Glühverlust bestimmt. Es wurde versucht, das Material für die Ligninbestimmung durch Vorbehandlung mit 1,25%iger Schwefelsäure, d. h. durch Anwendung der ersten Hälfte des Weender-Rohfaserbestimmungsverfahrens, geeigneter zu machen ohne die nachfolgende Behandlung mit Kalilauge, durch die das Lignin angegriffen werde, anzuwenden. Die so erhaltenen Werte stimmen mit dem nach dem eben erwähnten Verfahren erhaltenen überein, vermieden wird aber die mögliche Bildung von Hunaßhanf durch das Erhitzen mit starker Säure.

T. v. Fellenberg¹⁰⁾ hat nachgewiesen, daß ein Teil des in Pflanzenstoffen vorkommenden Methyle einem anderen in der Pflanze weitverbreiteten Körper entstamme, dem Pektin. Dieses Methyl läßt sich sehr leicht durch Erwärmen mit verdünnten Säuren als Methylalkohol abspalten und bestimmen. v. Fellenberg¹¹⁾ hat diese Tatsache zu einer Methode zur Bestimmung des Pektins benutzt, die ebenfalls gebraucht wurde, um festzustellen, wieviel von dem nach Zeisel-Benedikt-Bamberger bestimmteten Methyl auf Pektin und nicht auf Lignin zu verrechnen ist.

Die Pentosanbestimmung wurde in der von Tollen angegebenen Weise ausgeführt mit dem Unterschied, daß statt des von Tollen angegebenen Metallbades ein 4 Destillationskolben je 600 ccm fassendes, 160—170° heißes Ölbad angewendet wurde, um durch die so erreichte gleichmäßige Erwärmung aller vier Kolben gleichmäßige Ergebnisse zu gewährleisten. Es wurden 360 ccm abdestilliert, das Destillat mit der wenigsten doppelten Menge des zu erwartenden Niederschlags an Phloroglucin versetzt, das in Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06 gelöst war, und mit ebensolcher Salzsäure auf 400 ccm gebracht. Am folgenden Tage wurde im gewogenen Goebelischen Tiegel abfiltriert und mit 150 ccm Wasser ausgewaschen, wobei darauf geachtet wurde, daß der Niederschlag immer mit Flüssigkeit bedeckt blieb und schließlich bei 98—100° getrocknet. Die Umrechnung des gefundenen Niederschlags geschah nach Tollen und Kröbers Pentosantabelle¹²⁾.

Es wurde auch versucht, etwa vorhandene Methylpentosane durch Auslaugen des in dem Tiegel befindlichen Niederschlags mit Alkohol im Besson-Kölben¹³⁾ zu bestimmen, wobei sich zeigte, daß nennenswerte Mengen Methylpentosane weder im Hanf noch im

¹⁾ Herzberg, Papier-Ztg. 42, 22—23 [1917].
²⁾ Schwallbe, Angew. Chem. 31, 193 [1918].

³⁾ Schwallbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 611.
⁴⁾ Klasen, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes, Berlin [1919], Seite 12.

⁵⁾ Benedikt und Bamberger, Wiener Monatshefte 15, 509 [1894].

⁶⁾ H. Stritar, Z. anal. Chem. 42, 579 [1903]; Hans Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, Berlin 1916, S. 740.

⁷⁾ J. König und Rumpf, Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 28, 177 [1914]. S. a. Rumpf, Dissertation, Münster [1914].

⁸⁾ J. König und Becker, Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung, Münster [1918]. S. a. Becker, Dissertation, Münster [1918].

⁹⁾ Krull, über Verzuckerung der Cellulose, Dissertation, Danzig 1916; Ost u. Wilkenung, Chem. Ztg. 24, 461 [1910].

¹⁰⁾ Schwallbe und Schülz, Über die Aufschließung pflanzlicher Rohstoffe mittels Salzsäure; als Manuskript gedruckt, Eberswalde 1917, S. 25; ferner D. R. P. 309 555 Kl. 23a vom 3/12. 1917.

¹¹⁾ v. Fellenberg, Schweizer Mittlg. für Lebensmittelunters. u. Hygiene 5, 112, 125, 256 [1914]; 6, 1 [1915]; 7, 42 [1916]; 8, 1 [1917].

¹²⁾ Z. B. in J. König, Untersuchung landw. und gewerblich wichtiger Stoffe, Berlin [1911].

¹³⁾ Besson, Chem.-Ztg. 39, 860 [1915].

Flachs vorkamen. Zu berücksichtigen bleibt allerdings auch, daß die Bestimmungsmethoden für Methylpentosan schwankende Werte ergeben¹⁴⁾.

Die Cellulose wurde nach Croß und Bevan durch wiederholte Behandlung des entharzten Materials mit Chlor und Natrium-sulfatlösung, sowie schließlicher Bleiche mit Kaliumpermanganat bestimmt, und zwar in der von R. S i c h e r und L. E. W a l t e r¹⁵⁾ angegebenen Ausführungsform der Methode. Die Werte fielen für beide Stoffe reichlich hoch aus, was Veranlassung wurde, in den nach Croß und Bevan erhaltenen Cellulosen Pentosanbestimmungen auszuführen, die einen Pentosangehalt von 27,57% für Hanf und von 25,61% für Flachs ergab. Es zeigt sich also, daß nach der Cellulosebestimmungsmethode von Croß und Bevan die Pentosane nur zum kleineren Teile gelöst werden, zum größeren Teile jedoch bei der Cellulose zurückbleiben. Das ist bereits früher von König und Hühn¹⁶⁾ und neuerdings von Schorger¹⁷⁾ festgestellt worden, aus deren Untersuchungen hervorgeht, daß es keineswegs angängig ist, den Cellulosegehalt nach Croß und Bevan und den Pentosangehalt nach T o l l e n s nebeneinander in Prozenten anzuführen, um sie auf 100 aufzurechnen.

In üblicher Weise wurde nach Kjeldahl eine Proteinbestimmung in den Flachs- und Hanfschäben ausgeführt.

Die Ergebnisse der Analysen sind nachstehend zusammengestellt (durchweg Mittel von 2 übereinstimmenden Bestimmungen):

Zahlentafel I.

	% der natürlichen Substanz		% der wasserfreien Substanz		
	Flachs- schäben	Hanf- schäben	Flachs- schäben	Hanf- schäben	Fichten- holz
Wasser	10,49	12,59	—	—	—
Asche	1,25	1,05	1,40	1,20	1,00
Wachs a) Ätherauszug	1,23	1,95	1,38	1,20	0,6
b) Alkoholauszug	1,17	1,71	1,31	1,95	0,38
c) Summe von a) und b)	2,40	2,76	2,69	3,15	0,98
Fett und Harz d) Alkohol- und Benzol-Auszug	2,09	1,96	2,34	2,23	—
Methylzahl	2,39	2,23	2,68	2,55	2,3
Pektin nach v. Fellenberg	2,04	0,86	2,68	0,98	0,14
Essigsäure (saure Hydrolyse nach Schorger)	4,28	3,54	4,79	4,04	1,6 ¹⁸⁾
Stickstoffgehalt	0,39	0,40	0,42	0,44	0,1
Protein N x 6,25	2,41	2,50	2,70	2,85	1,2
Furfurol	12,36	11,39	13,81	13,03	—
Pentosan	21,66	19,43	23,59	22,15	11
Methylpentosan	0,42	0,49	0,47	0,51	—
Cellulose nach Croß (darin Pentosan)	56,38 (25,61)	62,39 (27,57)	62,99	71,13 (10)	60
also Cellulosenpentosan	14,44	17,20	—	—	6
also reine Cellulose	41,94	44,19	46,35	50,52	53
Lignin mit 72% iger H ₂ SO ₄	21,26	26,34	23,77	30,13	30

Die wie geschildert gefundenen Werte der Tabelle sollen mit denjenigen für Fichte bzw. für andere Hölzer verglichen werden.

Über die Wassergehalte der Materialien ist zu sagen, daß sie von dem üblichen Wassergehalt anderer verholzter Pflanzenstoffe keinerlei Abweichungen zeigen. Gleicher gilt von dem Aschegehalt der Flachs- und Hanfschäben. In Rücksicht darauf, daß bei Nadelholzaschen zuweilen ein hoher Mangangehalt beobachtet worden ist, wurde die Asche von Flachs- und Hanfschäben besonders auf Mangan geprüft, dieses Element jedoch nicht aufgefunden.

Der Gesamtgehalt an Fett und Wachs ist für Flachs- und Hanfschäben erheblich höher als beim Fichtenholz, er entspricht etwa

¹⁴⁾ Schorger, J. of Ind. Eng. Chem. 9, 556—566 [1917].

¹⁵⁾ Papierfabrikant 11, 1179 [1913].

¹⁶⁾ J. König und F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Geispinstfasern. Berlin [1911] s. a. Hühn, Dissertation. Münster [1911].

¹⁷⁾ Schorger, a. a. O.

¹⁸⁾ American Spruce (*Picea canadensis*); Wert von Schorger.

dem Harz- und Fettgehalt des Kiefernholzes. Die Wachse und Fette der Flachs- und Hanfschäben sind noch nicht genauer untersucht, jedoch wurde, wie oben erwähnt, qualitativ auf Harze geprüft und deren Vorhandensein festgestellt.

Irgendwie erhebliche Abweichungen von den Methylzahlen der Hölzer bestehen bei denen für Flachs- und Hanfschäben nicht. Wider Erwarten spielt das Pektin in Flachs- und Hanfschäben eine geringe Rolle. Man hätte gerade beim Flachs annehmen können, daß, wie die Bastfaser selbst, auch das anhaftende mit Bastfaserresten verunreinigte Holz reich an Pektin sein würde; die Untersuchung lehrt jedoch, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Allerdings ist der Pektингehalt der Hanfschäben noch weit unbedeutender, als derjenige der Flachsschäben.

Der Pentosangehalt ist bei Flachs- und Hanfholz erheblich höher als beim Fichtenholz; die Schäben ähneln aber in dieser Hinsicht sehr den Laubhölzern. — Methylpentosane spielen bei Flachs- und Hanfschäben anscheinend eine nur unbedeutende Rolle. Die Werte entsprechen in ihrer Größenanordnung noch am besten den von Sebelien¹⁹⁾ und von Schorger²⁰⁾ für Laubhölzer nachgewiesenen Zahlen.

Die Cellulosegehalte der Flachs- und Hanfschäben sind, mit denen für die Hölzer bekannt gewordenen nur dann vergleichbar, wenn man auch den mehr oder minder großen Gehalt der nach Croß und Bevan abgeschiedenen Cellulosen an Pentosan berücksichtigt. Die eingeklammerten Zahlen der Tabelle geben diese Werte an. Vergleicht man die so korrigierten Werte für Cellulose in Flachs- und Hanfschäben mit dem korrigierten Cellulosewert des Fichtenholzes, so zeigt sich, daß Flachs- und Hanf erheblich celluloseärmer, weil pentosanreicher sind, als Fichtenholz. Auch hier kann man wieder die Flachs- und Hanfschäben bezüglich des Cellulosegehaltes mit den Laubhölzern vergleichen.

Die Werte für die durch Säuren abspaltbaren Essigsäure in engen sind verhältnismäßig groß, auch diese entsprechen den von Schorger für Laubhölzer gefundenen Daten.

Auffällig hoch ist der Stickstoffgehalt der Flachs- und Hanfschäben. Während er bei den Hölzern normalerweise 0,1% nicht übersteigt, hat er bei Flachs- und Hanfholz etwa den vierfachen Wert.

Aus den vorstehenden Angaben läßt sich die Schlüssefolgerung ziehen, daß Flachs- und Hanfholz in ihrer chemischen Zusammensetzung den Laubhölzern ähneln, daß man also bei weiteren Aufschlußversuchen die bei Laubhölzern gemachten Erfahrungen zu berücksichtigen haben wird.

Setzt man für den Ligningehalt der Laubhölzer und der Flachs- und Hanfschäben den Prozentwert 20 und 21 an, der sich besonders aus den Bestimmungen von König und Becker²¹⁾ als der wahrscheinlichste für Laubhölzer ergibt, so kann die prozentuale Zusammensetzung der Flachs- und Hanfschäben durch folgende Tabelle ausgedrückt werden:

Zahlentafel II.

	Flachs	Hanf
Asche	1,40	1,20
Fett, Wachs, Harz	2,69	3,15
Protein	2,74	2,85
Pektin	2,28	0,98
Pentosan	23,59	22,15
Cellulose	46,35	50,52
Lignin	21,—	20,—
	100,01	100,85

Setzt man die in der ersten Zahlentafel angegebenen Werte für Lignin ein, so wird eine Aufrechnung der Prozentwerte zu 100 beim Hanf unmöglich. Außerdem ist im Pektin Pentosan enthalten, dieses wird doppelt gezählt, der Pentosanwert ist also noch zu hoch; eine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung würde aber auch durch eine solche Berichtigung nicht hervorgerufen werden, höchstens die Hälfte des Pektins wäre als Pentosan in Abrechnung zu bringen. Diese Unstimmigkeiten können ihren Grund darin haben, daß vermutlich der Cellulosewert noch zu hoch ist, da nach Croß und Bevan's Chlorormethode sehr wohl noch einige Prozente Hexosane von Hemicellulosencharakter in den Cellulosen verblieben sein können.

¹⁹⁾ Schorger a. a. O.

²⁰⁾ Sebelien, Chem. Ztg. 30, 401 [1906].

²¹⁾ König und Becker a. a. O.

Das zum Vergleich notwendige Zahlenmaterial ist zumal für deutsche Holzarten durchaus lückenhaft. Es erscheint deshalb wünschenswert, nach dem für Flachs- und Hänschäben angewendeten Analysenschema²²⁾ auch die deutschen, technisch wichtigen, typischen Holzarten ernst zu untersuchen. Eine derartige Untersuchung ist in hiesiger Versuchsstation mit Kiefer, Fichte, Buche, Birke und Espe begonnen worden, über deren Ergebnisse bald berichtet werden soll.

[A. 29.]

Über die Brauchbarkeit der Kaliapparate unter Berücksichtigung einer neuen Form, des Schraubenkaliapparates.

Von J. FRIEDRICHs.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach.)

(Eingeg. 15.3. 1919.)

Trotz mancher Bestrebungen, die dahin zielen, den Kaliapparat durch den Natronkalkturm zu verhängen, glaube ich nicht, daß die Tage des Kaliapparates gezählt sind, denn sein Vorteil, der in der recht guten Überwachung des Verbrennungs- und Absorptionsverlaufs besteht, wiegt den Nachteil der umständlicheren Handhabung, der ihm zum Vorwurf gemacht wird, bei weitem auf. Der Kaliapparat wird daher noch lange seinen Platz neben dem Natronkalkturm behaupten. Aus diesem Grunde habe ich es unternommen, mit der Veröffentlichung des Schraubenkaliapparates eine zusammenfassende Beurteilung der Kaliapparate im allgemeinen zu geben und sie hinsichtlich ihrer Zweckmäßigkeit einer kritischen Betrachtung zu unterwerfen.

Wohl kaum ein anderer Apparat der Glastechnik hat so manrigfache Wandlungen erfahren wie der Kaliapparat. Die Unhandlichkeit des alten klassischen Modells von Liebig gab den Anlaß zu zahlreichen Verbesserungen; allerdings führte manche Änderung zu unbegreiflichen Abarten. In Anbetracht der Tatsache, daß etwa 60 verschiedene Typen veröffentlicht worden sind, sollte eigentlich ein Bedürfnis, die Schar der Kaliapparate noch zu vermehren, nicht mehr vorliegen. Wenn nun auch ein großer Teil bei vorsichtigem Arbeiten seinen Zweck erfüllt, so haben sich jedoch nur wenige eingebürgert, weil die Mehrzahl den Anforderungen des Laboratoriums nicht gerecht wird.

Die Bedingungen, die ein wirklich guter Kaliapparat erfüllen muß, sind nun so zahlreich, daß das Problem, alle zu berücksichtigen, bei den bisher bestehenden Typen nicht gelöst war.

1. Grundbedingung ist vollständige Absorption des Kohlenoxyds, die auch bei raschem Verbrennungsverlauf sichergestellt sein muß.

2. ist anzustreben ein geringes Gewicht, um die Empfindlichkeit der Wäge nicht herabzudrücken.

3. glatte Oberfläche, um Wägeschleier infolge variabler adhäsierender Feuchtigkeitsmengen zu vermindern.

4. geringer Flüssigkeitsdruck, um Verlusten durch Diffusion an den unvermeidlichen Kautschukverbindungen vorzubeugen und die Gefahr der Aufbauchung des Verbrennungsrohres zu vermindern,

5. großes Fassungsvermögen des vordersten Gefäßes, um beim Zurücksteigen der Kalilauge die gesamte Flüssigkeit aufnehmen zu können,

6. große Stabilität,

7. geringe Zerbrechlichkeit,

8. leichte Herstellung.

Da bei den bestehenden Modellen bald die eine, bald die andere Bedingung nicht berücksichtigt ist, eine Verbesserung in dem Sinne einer Anforderung oft auf Kosten einer anderen geschah, erscheinen mir im allgemeinen die Wege, die bisher zur Vervollkommenung des Kaliapparates eingeschlagen wurden, nicht geschickt gewählt. Dagegen erblicke ich eine glückliche Lösung des Kaliapparateproblems in der Anwendung des Schraubenprinzips, das zuerst von F. r. d. F r i e d r i c h s¹⁾ in die Glastechnik eingeführt und bereits bei mehreren Apparaten mit Erfolg angewandt wurde²⁾.

²²⁾ Eine Erörterung über die Zweckmäßigkeit und über etwa notwendig werdende Erweiterungen des Analysenschemas ist in einer andren Abhandlung gegeben.

¹⁾ Nur in Fabrikatalogen veröffentlicht.

²⁾ Kübler: F r i t z F r i e d r i c h s, Angew. Chem. **23**, 2425 [1910]; Chem.-Ztg. **35**, 1255 [1911]. Gaswaschflaschen: F r i t z F r i e d r i c h s, Z. anal. Chem. **50**, 175 [1911]. Dennis, J. Ind.

Um einen Überblick über die konstruktiven Grundlagen der Kaliapparate zu gewinnen, erwies es sich bald als vorteilhaft, sie zu klassifizieren. Die Berücksichtigung des angewandten Absorptionsprinzips ergibt folgende Systematik:

I. Klasse. Kugelreihenprinzip. Verbindung der Absorptionskammern ohne vollständigen Abschluß der Absorptionslösungen untereinander. Gasstrom mit Stauung in den einzelnen Kammern. Liebig³⁾, Dittmar⁴⁾, Will & Bredig⁵⁾, Alvergnat⁶⁾, Kyll⁷⁾, Villiers⁸⁾, Norris⁹⁾, Mitscherlich¹⁰⁾, De Konink¹¹⁾, Stritar¹²⁾.

II. Klasse. Prinzip der einfachen Gaswaschflasche. Verbindung der Absorptionskammern mit vollständigem Abschluß der Absorptionslösungen untereinander. Gasstrom mit Stauung in den einzelnen Kammern.

Geißler¹³⁾, Wetzel¹⁴⁾, Stoltzenberg¹⁵⁾, Vandenberghe¹⁶⁾, Raikow¹⁷⁾, Stromer¹⁸⁾, Kob¹⁹⁾, Caprani²⁰⁾, Schiff²¹⁾, Landsiedl²²⁾, Dettloff²³⁾, Losannitsch²⁴⁾, Berlin²⁵⁾, Anderlini²⁶⁾, Heintz²⁷⁾, Gerhardt²⁸⁾, Bender²⁹⁾, Acree³⁰⁾, Kob II³¹⁾, Gomberg³²⁾, Rambert³³⁾, Türk³⁴⁾, Anderson³⁵⁾, Schöler³⁶⁾, Skinder³⁷⁾, Carasco³⁸⁾, König I³⁹⁾, König II⁴⁰⁾.

III. Klasse. Vergrößerung der Absorption durch Deformation der Gasblasen. Absorptionslösung mischbar. Habermann⁴¹⁾, Arnold⁴²⁾, Bowen⁴³⁾.

IV. Klasse. Glockenprinzip. Absorptionslösungen vollständig mischbar. Gasstrom mit Stauung in den einzelnen Kammern. Delisle⁴⁴⁾, Hill⁴⁵⁾, Waters⁴⁶⁾, Gerhardt II⁴⁷⁾, Rupp⁴⁸⁾.

V. Klasse. Absorption auf ruhender Oberfläche. Winkler II⁴⁹⁾, Raischauer⁵⁰⁾.

VI. Klasse. Schlangen- und Schraubenprinzip. Eine Absorptionskammer. Absorptionsflüssigkeit vollständig mischbar. Kontinuierlicher Gasstrom ohne Stauung.

Eng. Chem. **4**, 11 [1912]; Gas-Analysis **423**—**426** [1913]; **360** [1913]; Nitrometer: Ferry, Z. f. anal. Chem. **51**, 367 [1912]; F r i e d r i c h s, Angew. Chem. **23**, 2425 [1911]; C. A. **5**, 1347 [1911]; Chem.-Ztg. **35**, 1125 [1911]; J. Am. Chem. Soc. **34**, 285 [1912]; Orsat-Apparat: Dennis, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 12 [1912]; J. f. Gasbel. **11** [1913]; Gas Analysis **81**—**89** [1913]; Extraktionsapparat für Flüssigkeiten: F r i t z F r i e d r i c h s, Angew. Chem. **23**, 2426 [1910]; Z. anal. Chem. **50**, 756 [1911]; J. Am. Chem. Soc. **34**, 285 [1912].

³⁾ Poggend. Ann. **21**, 1.

⁴⁾ Chem.-Ztg. **12**, 1555 [1888].

⁵⁾ Chem.-Ztg. **13**, 22 [1889].

⁶⁾ Chem.-Ztg. **18**, 1006 [1894].

⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 654.

⁸⁾ J. of anal. and applied chem. **5**, 550.

¹¹⁾ Ber. **3**, 287.

¹²⁾ Österr. Chem.-Ztg. **4**, 510.

¹⁴⁾ Ber. **33**, 3394.

¹⁵⁾ Angew. Chem. **22**, 305 [1909].

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. **19**, 877 [1895].

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. **18**, 1996 [1894].

¹⁸⁾ Z. f. anal. Chem. **25**, 33 [1886].

¹⁹⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 452.

²¹⁾ Z. f. anal. Chem. **28**, 679 [1889].

²²⁾ Österr. Chem.-Ztg. **5**, 31.

²³⁾ Pharm. Centralhalle **48**, 408.

²⁴⁾ Ber. **42**, 237 [1909].

²⁵⁾ Chem.-Ztg. **34**, 428 [1910].

²⁶⁾ Gaz. chim. ital. **24**, 150.

²⁸⁾ Z. f. anal. Chem. **42**, 625 [1903].

³⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1906, I [1904].

³¹⁾ Chem.-Ztg. **23**, 597 [1899].

³²⁾ J. Amer. Chem. Soc. **37**, 388 [1895].

³³⁾ Svensk Kemisk Tidskr. **25**, 109 [1913].

³⁴⁾ Chem.-Ztg. **21**, 281 [1903].

³⁶⁾ Z. f. Apparatenkunde **1**, 46—49 [1905].

³⁷⁾ Chem.-Ztg. **36**, 477 [1912].

³⁸⁾ Chem.-Ztg. **31**, 26 [1907].

³⁹⁾ J. Ind. Eng. chem. **2**, 66 [1910].

⁴⁰⁾ J. Ind. Eng. chem. **3**, 113 [1911].

⁴¹⁾ Angew. Chem. **5**, 328 [1892].

⁴²⁾ Z. f. anal. Chem. **30**, 603 [1891].

⁴³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 810.

⁴⁶⁾ J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1691 [1900].

⁴⁷⁾ Pharm. Centralhalle **44**, 85.

⁴⁸⁾ Z. anal. Chem. **45**, 560 [1906].

⁴⁹⁾ Z. anal. Chem. **52**, 429 [1913].