

Abb. 13. Anlage zur Wiedergewinnung zusammengesetzter Lösemittel D. R. P.

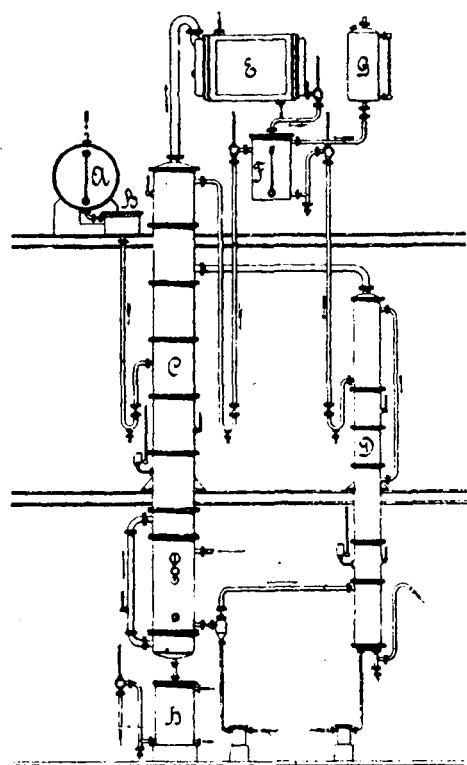


Abb. 14. Anlage zur Darstellung von absolutem Alkohol D. R. P.

Die Destillierkolonnen D und E dienen zur Aufarbeitung des Kondensats aus dem Kühler F, das in der Scheideflasche J vorher in zwei verschiedenen schweren Schichten getrennt worden ist, nämlich eine Benzol-Alkoholschicht und eine wässrige Alkoholschicht. Die letztere fließt nach der Abreibekolonne D über, und hier wird der Alkohol vom Wasser getrennt, das bei (2) abläuft, während die Arbeit in Kolonne E nach besonders geschütztem Verfahren so geleitet wird, daß aus dieser Kolonne bei (3) das Lösemittel in dem ursprünglichen Mischungsverhältnis, nach Wunsch mehr oder weniger gekühlt abläuft, um unmittelbar in den Arbeitsgang zurückzukehren.

Das Kondensat aus F wird in G gekühlt, und die Abluft des Kondensators F durchstreicht den Nachkühler H, ehe sie bei (4) austritt, um schließlich in einem Gaswascher noch von den letzten Spuren an Lösemittel befreit zu werden, damit von letzterem nichts verloren geht.

Auch für andere Lösemittelgemische sind derartige Anlagen in großem Maßstabe bereits mit Erfolg ausgeführt worden.

Die Gewinnung von absolutem Alkohol durch Destillation auf kontinuierlichem Wege gehört ebenfalls hierher. Die Wasserentziehung erfolgt hierbei nicht durch chemische Beimischungen wie Chlorcalcium oder Ätzkalk, sondern ebenfalls durch Bildung von Minimumsgemischen mit Hilfe von Benzol. Die Apparatur ist in Abb. 14 dargestellt.

Zusammenfassung:

Die vorstehenden Beispiele zeigen, welchen großen praktischen Wert die tiefere rechnerische Durchdringung der zahlreichen, physikalischen Aufgaben, die uns im Fabrikbetriebe täglich entgegentreten, mit sich bringen kann. Gerade in der Behandlung von Gasen und Dämpfen mit Flüssigkeiten und von verschiedenen Flüssigkeiten miteinander sind vielfach noch veraltete, unvorteilhafte Arbeitsmethoden anzutreffen. Ferner werden zusammengehörende Arbeitsvorgänge häufig getrennt durchgeführt, unter Abziehen, Umfüllen und Reinigen der Zwischenprodukte. Dabei sind Verluste ganz unvermeidlich, abgesehen von dem erheblichen Arbeitsaufwand.

Bei den Kubierschkyapparaten wird dagegen auf die richtige Behandlung der Dämpfe und Flüssigkeiten auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften, sowie auf äußerste Vereinfachung des ganzen Arbeitsverfahrens mehr als sonst üblich Wert gelegt. Die bevorzugte kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht große Leistungen in verhältnismäßig kleinen Apparaten bei wenig Bedienung. Durch

die Verbindung sicher arbeitender Apparategruppen werden Zwischenprodukte ganz vermieden, und die gewünschten technischen Ziele mit dem geringsten Aufwand an Kraft und Zeit, ohne Umwege und ohne Verluste, erreicht.

[A. 25.]

Die Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung.

Von Dr. J. KÖNIG und Dr. E. BECKER in Münster i. W.
(Eingeg. 4./8. 1919.)

Über die Zusammensetzung des Holzes liegen nach den bekannten Schriften von G. Schwalbe¹⁾, E. Kirchner²⁾ und F. Czapek³⁾ nur spärliche und vereinzelte Angaben vor. Um diese Lücke auszufüllen, haben wir⁴⁾ zunächst

1. die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Lignins einer vergleichenden Prüfung unterworfen.

Zu dem Zweck wählten wir nach dem Vorgange von J. König und E. Rump⁵⁾: a) ein 6—7ständiges Erhitzen des fein gemahlenen Holzes mit 1%iger Salzsäure unter einem Druck von 6 Atmosphären. b) Behandeln des Holzes bei Zimmertemperatur mit 72%iger Schwefelsäure nach dem Verfahren von Ost und Wilkening⁶⁾. c) Behandeln des Holzes mit rauchender Salzsäure vom spez. Gewicht 1,21 nach den Angaben von R. Willstätter und L. Zechmeister⁷⁾. d) Behandeln des Holzes mit gasförmiger Salzsäure.

Die letzte Arbeitsweise lehnt sich an das Verfahren von H. Krull⁸⁾ an, der mit Hilfe von gasförmigem Chlorwasserstoff eine vollständige Hydrolyse der Cellulose des Holzes erzielte. Wir ver-

¹⁾ G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. Berlin 1911.

²⁾ E. Kirchner, Das Papier. Biberach a. d. Ries 1907.

³⁾ F. Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905.

⁴⁾ Vgl. J. König und E. Becker, Die Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Heft 26 der Veröffentlichungen der Landwirtschaftskammer für die Prov. Westfalen. Münster i. W. 1918.

⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1914, 28, 177. Vgl. auch E. Rump, Chemie u. Struktur d. Zellmembran. Inaug.-Diss. Münster 1914.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1910, 34, 461.

⁷⁾ Ber. 1913, 46, 4201.

⁸⁾ H. Krull, Versuche über Verzuckerung der Cellulose. Inaug.-Diss. Danzig 1916.

suchten auf diese Weise auch das Lignin quantitativ zu bestimmen. Statt der von Krull zur Befeuchtung des Holzes angegebenen 3 ccm Wasser für 1 g Substanz haben wir etwa 6 ccm verwendet, um die Bildung eines zu dicken Kleisters zu verhindern und eine bessere Durchdringung aller Holzteilchen mit der Salzsäure zu erreichen. Nur so konnte wirklich cellulosefreies Lignin erhalten werden. 1 g des mit Alkohol-Benzol ausgezogenen Holzmehles wurde mit der angegebenen Menge Wasser in ein weites, dickwandiges Reagenzglas gebracht und in die Masse unter Eiskühlung so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sie sich nicht mehr veränderte und dünnflüssig geworden war. In diesem Augenblicke war die Masse bei den Laubholzarten schwarzbraun, bei dem Tannen- und Kiefernholz smaragdgrün gefärbt. Dann wurde zur weiteren Hydrolyse mindestens 24 Stunden stehen gelassen, wobei auch die Nadelholzarten dunkelbraun wurden. Nachdem durch mikroskopische Untersuchung keine Cellulose mehr erkannt werden konnte, wurde mit Wasser verdünnt, das Lignin im Gooch-Tiegel abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Lignin wurde durch Glühverlust bestimmt.

Auch bei den ersten drei Verfahren wurde die Behandlung der mit Alkohol-Benzol ausgezogenen Substanz so lange fortgesetzt, bis unter dem Mikroskop keine Cellulose mehr durch Jod und Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte. Der cellulosefreie Rückstand wurde ebenfalls im Gooch-Tiegel abfiltriert, gewogen und durch Glühverlust das Lignin bestimmt.

Zur Untersuchung gelangten solche Holzarten, die auch zur Herstellung von Zellstoff verwendet werden. Die nach den vier Verfahren gefundenen Ligninmengen waren in Prozenten der Trockensubstanz folgende:

Holzart	Dämpfen mit 1% HCl	Gasförmige HCl	72%ige H ₂ SO ₄	HCl vom sp. G. 1,21
1. Tannenholz H ^{a)}	29,94	28,81	29,38	29,17
2. Tannenholz A ^{a)}	28,91	28,10	28,04	27,98
3. Kiefernholz	29,52	29,58	31,33	29,16
4. Birkenholz H	23,54	22,55	20,96	23,27
5. Birkenholz A	27,28	26,36	26,75	26,38
6. Pappelholz H	22,14	22,36	22,06	22,45
7. Pappelholz A	21,00	21,06	21,91	20,75
8. Buchenholz	22,07	22,90	23,99	22,69
9. Eschenholz	26,71	25,90	19,59	26,01
10. Weidenholz	25,06	25,97	24,54	24,70
11. Erlenholz	25,95	23,04	23,05	24,57

Hier nach zeigen die mit 72%iger Schwefelsäure bestimmten Mengen Lignin bei den Laubholzarten größere Abweichungen von den mit 1%iger, gasförmiger oder konz. Salzsäure vorgenommenen Bestimmungen. Das hat seinen Grund darin, daß sich die Lignine der Laubholzarten, die durch 72%ige Schwefelsäure erhalten wurden, im Gegensatz zu den Ligninen der Nadelholzarten nur schwer filtrieren und langsam auswaschen ließen und nach kurzer Zeit, wenn sie mit Luft in Berührung gekommen waren, mit brauner Lösung zum Teil in das Filtrat übergingen.

Im übrigen stimmen die nach den vier Verfahren erhaltenen Ergebnisse so gut überein, wie man es bei der Trennung der artiger organischer Stoffe überhaupt erwarten kann.

Wie ersichtlich, sind die Nadelholzarten etwas reicher an Lignin als die Laubholzarten. Aber auch bei derselben Holzart treten je nach der Herkunft Unterschiede auf, die ohne Zweifel in dem verschiedenen Alter, in dem das Holz gefällt ist, ihre Ursache haben dürften.

Der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen (18) Lignine schwankte nach der Elementaranalyse zwischen 67,31—71,35%, der an Wasserstoff zwischen 5,07—7,80%. Furfurol liefernde Stoffe oder Pentosane konnten auch wir in Übereinstimmung mit E. Heuser und C. Skjoldoebrand¹⁰⁾ durch Destillation mit Salzsäure von 1,06 spez. Gew. in den reinen Ligninen niemals nachweisen, dagegen konnte durch Jodwasserstoff und Phosphor stets mehr oder weniger Methyl abgespalten werden, während die reine Cellulose hiervon frei war¹¹⁾. Daraus erklärt es sich, daß Heuser und Skjoldoebrand bei der trockenen

^{a)} Die Holzarten A waren uns in freundlicher Weise von der A.-G. für Zellstoff- und Papierfabrikation in Aschaffenburg geliefert worden, die Sorten H stammen aus hiesiger Gegend.

¹⁰⁾ Vgl. J. König und Fr. Hühn, Die Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Geepinstfasern. Berlin 1911; ferner

¹¹⁾ J. König und E. Rumpf, Chemie und Struktur der Zellmembran. Berlin 1914 und Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 28, 177 [1914].

Destillation des Lignins reichliche Mengen Methylalkohol erhielten, während Fichtenholzzellstoff und Baumwollcellulose denselben nicht oder kaum lieferten. Zellstoff spaltet nur dann Methyl ab, wenn er doch mit Lignin verunreinigt ist.

2. Neben dem Lignin suchten wir auch die Hemicellulosen, d. h. denjenigen Teil der Cellulose zu bestimmen, der schon durch Kochen mit verdünnter Minerale säure oder durch Dämpfen hiermit unter geringem Druck hydrolysiert und in Zucker übergeführt wird.

Zur Trennung der Hemicellulosen von der schwer hydrolysierbaren eigentlichen oder Orthocellulose wurde 0,4%ige Schwefelsäure angewendet, die wir bei verschiedenen Drücken und während verschiedener Zeitspanne auf die einzelnen Holzarten einwirken ließen. Wir versuchten auf diese Weise für die einzelnen Holzarten den geeignetesten Druck und die zweckmäßigste Einwirkungszeit festzustellen, bei denen die Hemicellulosen möglichst vollständig hydrolysiert wurden, ohne die Orthocellulose nennenswert anzugreifen. Als Anhaltspunkt für die Erreichung dieser Grenze diente die Menge des gebildeten Zuckers und des unlöslichen gebliebenen Rückstandes.

Es wurden jedesmal 4 g des feingemahlenen Laubholzes mit 200 ccm der 0,4%igen Schwefelsäure (H_2SO_4) übergossen und bei verschiedenen Drücken im Autoklaven verschiedene lange erhitzt. Der ungelöste Rückstand wurde abfiltriert, ausgewaschen und in ihm der Pentosangehalt durch Destillation mit Salzsäure und Fällen des Furfurols im Destillat durch Phloroglucin bestimmt. Das Filtrat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisiert, mit dem Waschwasser auf ein geringes Volum eingedampft und auf 200 ccm aufgefüllt¹²⁾. Nach dem Filtrieren wurde in 20 ccm durch Reduktion mit Fehlingscher Lösung nach Meißl-Allichn der Gesamtzucker bestimmt und in 100 ccm durch Vergären mit Hefe unter Zusatz von 10 ccm Raulinischer Nährlösung aus dem Kohlensäureverlust der gärfähige Zucker ermittelt¹³⁾. Die Vergärung wurde mit Reinhefe, die uns das Institut für Gärungsgewerbe in Berlin freundlichst überließ, im Thermostaten bei etwa 30° vorgenommen. Die Gärung war durchweg in 24 Stunden beendet. Zur Kontrolle wurde stets die Meißlische Zuckermischung¹⁴⁾ (4,5 g) mit vergoren und die Gärung als beendet angesehen, wenn diese Menge Zucker den berechneten Kohlensäureverlust aufwies. 1 g des Holzes wurde ferner ebenso mit 100 ccm 0,4%iger Schwefelsäure behandelt, durch einen Gooch-Tiegel filtriert und das Gewicht des Rückstandes durch Glühverlust bestimmt, während das Filtrat zur Bestimmung der Pentosen durch Destillation mit Salzsäure diente.

Bei den drei Nadelholzarten wurde das Verfahren in der Weise ausgeführt, daß dreimal je 4 g jeder Holzart bei einem Druck von $\frac{1}{2}$, Atmosphären für Tannen- und $\frac{3}{2}$, Atmosphären für Kiefernholz 4 Stunden mit 200 ccm der 0,4%igen Schwefelsäure gedämpft wurden. Der Rückstand wurde abfiltriert, und im Filtrat wurden, gerade so wie oben angegeben, der Gesamtzucker, der gärfähige Zucker und die Pentosane bestimmt. In einem der drei Rückstände wurden die Pentosane ermittelt, die beiden anderen wiederum mit 200 ccm 0,4%iger Schwefelsäure übergossen und 3 Stunden bei demselben Druck weiter gedämpft. Die Rückstände wurden abfiltriert, in einem davon die Pentosane bestimmt und im Filtrat dieselben Untersuchungen ausgeführt, wie eben angegeben. Der andere Rückstand wurde zum drittenmal mit 200 ccm der Schwefelsäure übergossen und 3 Stunden im Dampftopf erhitzt. Im Rückstand wurden wieder die Pentosane und im Filtrat die Zucker ermittelt. Ebenso wurden dreimal je 1 g Substanz gedämpft und die Menge des Rückstandes nach einer Einwirkungszeit von 4 Stunden, von $4 + 3$ Stunden und von $4 + 3 + 3$ Stunden festgestellt.

Auf diese Weise fanden wir, daß die einzelnen Holzarten ziemlich gleiche Mengen Hemicellulose (Hexosane und Pentosane) enthalten, daß aber der bei gleicher Zeitspanne anzuwendende Atmosphärendruck für die Hydrolyse verschieden hoch sein muß. Dieser betrug bei 4—5 stündigem Dämpfen $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Atm. für Erlen-, Eschen- und Pappelholz, 1 Atm. für Buchen- und Weidenholz, $\frac{2}{3}$ — $\frac{2}{1}$ Atm. für Birken- und Tannenholz, $\frac{3}{2}$ Atm. für Kiefernholz.

Um aus den in vorstehender Weise gefundenen Zahlen den Gehalt an Hemicellulose und an Orthocellulose (Reincellulose) zu berechnen, kann man wie folgt verfahren: Man führt die Menge an gärfähigem Zucker durch Multiplikation mit 0,9 auf Hexosane zurück und zieht von der Gesamtmenge an Pentosanen die in dem unlöslichen Rückstand von der Dämpfung mit verdünnter Schwefelsäure enthaltene Menge

¹²⁾ Der durch das Volumen des gebildeten Calciumsulfates und der geringen Menge überschüssigen Calciumcarbonats entstehende Fehler wurde als unwesentlich vernachlässigt.

¹³⁾ Siehe J. König, Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe. Berlin 1911. S. 268.

¹⁴⁾ 400 g Zuckerraffinade, 25 g $NH_4H_2PO_4$ und 25 g KH_2PO_4 .

ab, um die durch die verdünnte Säure umgesetzte Menge Hemipentosane zu erhalten. Die in der schwefelsauren Lösung unmittelbar bestimmten Pentosen geben die Menge der Hemipentosane nur ungenau an, weil ein Teil derselben durch das Dämpfen mit Säure in Form von Furfurol verfliegt wird.

Man erhält auf diese Weise aus der Differenz von 100 [Wasser + Protein + Harz + Asche + Hemicellulose (Hexosane und gelöste Pentosane) + Lignin] die Rohcellulose, d. h. Cellulose + unlösliche Pentosane, und wenn man von letzterem Wert die durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ungelöst gebliebenen Pentosane abzieht, erhält man die reine oder Orthocellulose. Wir fanden auf diese Weise für die Trockensubstanz der Holzarten folgende Zusammensetzung:

Holzart	Protein (N×6,25)	Harz und Wachs	Asche	Gesamt- Pentosane		Hemi- cellulosen		Lignin rohe (*)	Cellulose	
				Hexo- sane (*)	Pento- sane (*)	Hexo- sane (*)	Pento- sane (*)		reine (*)	reine (*)
1. Tannenholz H	1,21	2,83	1,10	11,48	13,58	8,67	29,17	43,44	40,62	
2. Tannenholz A	1,21	1,71	0,42	11,63	13,00	9,74	27,98	45,95	44,06	
3. Kiefernholz	1,27	3,17	0,53	10,80	12,78	8,70	29,52	44,01	41,93	
4. Birkenholz H	1,29	2,47	0,68	25,86	4,61	23,20	28,27	44,53	41,85	
5. Birkenholz A	2,29	1,88	0,46	24,01	5,00	21,48	26,38	42,50	39,97	
6. Pappelholz H	1,39	2,66	0,84	22,71	2,60	15,36	22,45	54,71	47,36	
7. Pappelholz A	1,14	2,32	1,21	21,88	3,43	15,10	20,75	56,06	49,27	
8. Buchenholz	1,58	0,70	0,96	24,30	4,38	17,79	22,69	51,93	45,41	
9. Eschenholz	1,30	2,24	0,83	23,68	5,70	19,29	26,01	44,64	40,24	
10. Weidenholz	1,17	2,04	0,83	23,31	5,05	16,75	24,70	49,46	42,91	
11. Erlenholz	1,89	2,83	0,49	22,94	3,65	15,90	24,57	50,69	43,64	

Aus diesen Zahlen geht eine ziemlich große Regelmäßigkeit in der Zusammensetzung der untersuchten Laubholzarten einerseits und der Nadelholzarten andererseits hervor. Der Gesamtpentosangehalt der Nadelholzarten ist verhältnismäßig gering, etwa 10—12% (bezogen auf Trockensubstanz) gegen 22—26% bei den Laubholzarten. Diese dagegen weisen einen niedrigeren Gehalt an Lignin auf, etwa 20—26% gegen 28—29% bei den Nadelholzarten. Die Hemicellulosen bestehen bei den Nadelholzarten entsprechend deren geringem Gesamtpentosangehalt nur zu etwa 8—9% der Trockensubstanz aus Pentosanen und zu etwa 13% aus gärfähigen Zucker liefernden Hexosanen, während die Hemicellulosen der Laubholzarten etwa die 4—5fache Menge des gärfähigen Zuckers an Pentosanen enthalten, nämlich etwa 15—23% Pentosane gegen 3—6% Hexosane. Der Gehalt an Reincellulose schwankt bei allen Holzarten zwischen 39 und 45%. Nur die Pappeln weisen einen höheren Reincellulosegehalt auf, nämlich 47 und 49%.

Die nach dem Sulfitverfahren abfallende Sulfitablauge enthält etwa 1,0—1,5% gärfähigen Zucker. Da man auf 1000 kg Holz etwa 3—4 cbm Sulfitablauge bekommt, so gewinnt man aus 1000 kg Holz etwa 40—50 kg gärfähigen Zucker. Bei der Vordämpfung mit 0,3—0,4%iger Schwefelsäure können daraus 120—140 kg gärfähiger Zucker, also 2—3mal mehr, erhalten werden. Aus dem Grunde hat der erste von uns im Patent 284 715 vorgeschlagen, das Holz bei der Verarbeitung auf Zellstoff, der hierdurch keine Einbuße erfährt, erst mit ganz verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) vordämpfen. Ob aber bei Verarbeitung der Sulfitablauge auf Alkohol, wie sie jetzt auch im Deutschen Reich eingeführt wird, durch die Mehrausbeute am vergärbarem Zucker die Mehrkosten an Heizung u. a. infolge der doppelten Dämpfung gedeckt werden, müßte noch durch praktische Versuche im großen festgestellt werden. Neben vergärbarem Zucker würde man auf diese Weise auch mehr nicht vergärbare Pentosene erhalten, die einem aus der vergorenen Lauge herzustellenden Futter zugute kommen würden. Ein weiterer Vorteil des Verdämpfens mit den genannten verdünnten Säuren würde auch der sein, daß sich neben Tannenholz auch andere Holzarten (Kiefern- und Laubholz) nach dem Sulfitverfahren auf Zellstoff verarbeiten lassen würden.

19) Die gefundene Menge gärfähigen Zuckers, die den angegebenen Werten für Hexosane zugrunde liegen, ist für die einzelnen Holzarten folgende:

Holzart	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %	11 %
Gärfähiger Zucker (Glykose)	15,10	14,44	14,20	5,12	5,55	2,88	3,82	4,85	6,33	5,62	4,05

19) Cellulose und unlösliche Pentosane.

19) Cellulose, pentosanfrei.

3. Über die einzelnen Zuckerarten in den Hemicellulosen liegen verschiedene Angaben vor.

H. Krause¹⁸⁾ und E. Hägglund¹⁹⁾ geben an, daß in der Sulfitablauge außer der Pentose, Xylose, auch die Hexosen Galaktose, Mannose und Fruktose vorhanden seien, Glykose aber nur in Spuren oder gar nicht vorkomme. Schon Lindsey und Tolles²⁰⁾ haben in der Sulfitablauge Mannose, Galaktose und Pentose gefunden und keine Glykose nachweisen können, halten aber das Vorkommen der letzteren für möglich. Fruktose wird nicht erwähnt. Klasen²¹⁾ findet an Hexosen Glykose, Galaktose und Mannose, aber keine Fruktose. Da die Zuckerarten der Sulfitablauge aus dem Hemicellulosenanteil des Holzes stammen, haben wir die durch Hydrolyse des Holzes mit verdünnten Mineralsäuren entstehenden Erzeugnisse hierauf untersucht. Einen ähnlichen Versuch machte auch Hägglund²²⁾. Er fand als Produkte der teilweisen Hydrolyse des Tannenholzes Xylose, Mannose, Galaktose, Fruktose und im Gegensatz zu der Ablauge auch Glykose in größeren Mengen²³⁾.

Bei der Hydrolyse des Holzes mit verdünnten Säuren verfahren wir wie folgt: Etwa 500 g des Holzes wurden in 2 Anteilen mit jedem 1,5 l 0,4%iger Schwefelsäure bei dem für die betreffende Holzart geeigneten Druck (2,5 Atmosphären für Tannen-, 3,5 für Kiefern-, 2,25 für Birken- und 1 Atmosphäre für Buchenholz) 4 Stunden im Dampftopf gedämpft, die Flüssigkeit abgegossen und zur restlosen Gewinnung des gebildeten Zuckers erneut mit Wasser, dem die Hälfte an 0,4%iger Schwefelsäure zugestellt war, einige Zeit gedämpft. Die Flüssigkeiten wurden vereinigt, mit Bariumcarbonat neutralisiert und eingedampft. Dann wurde filtriert und das Filtrat zum Sirup eingedunstet. Der Sirup wurde mit Wasser auf etwa 100 ccm gebracht und diese Lösung zur Ausfällung der Dextrine nach und nach mit 95%igem Alkohol auf 1000 ccm aufgefüllt. Dann wurden die ausgeschiedenen dextrinartigen Körper abfiltriert und diese Behandlung nach dem Abdampfen des Alkohols wiederholt. Nach abermaligem Filtrieren wurde der Alkohol wieder verjagt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Da die Flüssigkeit noch (durch eine organische Säure) gelöstes Barium enthielt, wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Bariumsulfat nach längerem Stehen in der Wärme abfiltriert und die saure Flüssigkeit etwa 6—7 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein zäher Sirup, auf Lävulinsäure untersucht. Zu deren Nachweis diente zunächst die Jodoformprobe nach Tolles.

Die auf vorstehende Weise mit Äther behandelte Zuckerlösung wurde zur Entfernung der Schwefelsäure erneut mit Bariumcarbonat versetzt, vom gebildeten Bariumsulfat abfiltriert und zur Untersuchung auf die einzelnen Zuckerarten auf 500 ccm aufgefüllt.

In aliquoten Teilen dieser Lösung wurden bestimmt: der gesamte Reduktionswert durch Kochen mit Fehlingscher Lösung; die Pentose durch Destillation der Lösung mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06; die Galaktose nach dem Verfahren von Tolles und Krause durch Oxydation mit Salpetersäure zu Schleimsäure; die Glykose durch Abscheiden der Zuckersäure im Filtrat der Schleimsäurebestimmung mittels Kaliumnitrits und weiter durch Überführen des Kaliumsalzes in das Silbersalz; die Mannose durch Fällen mit Phenylhydrazin als Mannosephenylhydrazone. Eine besondere Sorgfalt wurde auf den Nachweis und die Bestimmung der Fruktose verwendet; aber weder durch Resorcin-Salzsäure, noch durch α-Methylphenylhydrazin, noch durch Ausziehen mit Ätheralkohol und Fällen mit Kalk nach dem Vorschlage von Krause konnte Fruktose nachgewiesen werden.

Die Mengenverhältnisse der anderen Zuckerarten berechneten sich, bezogen auf den gesamten reduzierenden Zucker, wie folgt:

Zuckerart	Nadelholz		Laubholz	
	Tanne %	Kiefer %	Birke %	Buche %
Pentose (Xylose) . . .	26,0	24,8	61,1	73,9
Glykose	23,4	21,4	24,4	20,1
Galaktose	3,4	4,2	3,5	0,1
Mannose	24,6	43,4	7,1	3,3

18) Chem. Industr. 29, 217 [1908].

19) Biochem. Zeitschr. 70, 416 [1915].

20) Liebigs Ann. 267, 341 [1891].

21) Papierfabrikant 15, 641 [1917]; 16, 1 [1918].

22) Das Nichtgelingen des Glykosenachweises in der Ablauge führt Klasen (a. a. O.) auf das Vorhandensein von gelösten Ligninsubstanzen zurück, die das Ausfallen von monozuckersaurer Kalium verhindern. Nach Ausfällen der Ligninsubstanzen mit schwefelsaurem α-Naphthylamin gelang ihm der Nachweis.

Hier nach liefern, wie schon erwähnt, bei der teilweisen Hydrolyse die Laubholzarten entsprechend ihrem höheren Pentosangehalt mehr Pentosen als die Nadelholzarten, diese dagegen deutlich mehr Mannose, während in dem Gehalt an Glykose und an Galaktose keine deutlichen Unterschiede zu erkennen sind, außer daß sich die Galaktose beim Buchenholz nur in ganz geringer Menge findet.

4. Was die wirtschaftliche Verwertung der Sulfitablauge anbelangt, so sind dazu eine große Anzahl von Vorschlägen gemacht, von denen infolge der Kriegsverhältnisse die Verwendung als Klebstoff (Kaltleim) den größten Umfang angenommen hat. Die sonstigen Vorschläge haben entweder keine oder nur eine beschränkte Anwendung gefunden. Der erste von uns war seit Jahren bemüht, die Sulfitablauge als Futtermittel zu verwerten, wofür ebenfalls sehr verschiedene Vorschläge gemacht sind, von denen aber keiner bis jetzt dauernden Eingang in die Technik gefunden hat. Es hat das seinen Grund darin, daß die Vorschläge entweder von unrichtigen Voraussetzungen ausgehen oder zu teuer waren. J. König²³⁾ hat nämlich nachgewiesen, daß sich aus der Sulfitablauge recht wohl ein brauchbares Futtermittel gewinnen läßt, wenn folgende einfache Behandlungen eingehalten werden, nämlich:

a) Vollständiges Neutralisieren der tunlichst vorher noch nachgewärmten Sulfitablauge mit Calciumcarbonat in Kalk bis zur schwach alkalischen Reaktion. Wenn bei der Vergärung der Sulfitablauge nur bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert wird, so wird die völlige Neutralisation bis zur schwach alkalischen Reaktion nach der Vergärung mit der rückständigen Schlempe vorgenommen.

b) Sehr starkes Lüften der neutralisierten unvergorenen (oder Nachlüften bei der vergorenen) Ablauge, was am erfolgreichsten durch Herabrieseln an einem verzinkten Drahtnetz oder Gradierwerk erreicht wird. Hierdurch wird nicht nur ein Teil der noch vorhandenen schwefligen Säure oxydiert, sondern es werden auch die vorhandenen Polyoxybenzole vollständig mit Sauerstoff gesättigt.

c) Eindampfen und Vermischen der gelüfteten (und gegebenenfalls vergorenen) Ablauge mit Trockenfuttermitteln. Das Eindampfen muß durch Dampfheizung geschehen, damit sich keine Röstbitterstoffe durch Karamellisierung des Zuckers bilden.

Man rechnet auf 1 cbm Ablauge mit 120—130 kg Abdampfrückstand durchweg 100—120 kg Trockenfuttermittel.

Wenn die neutralisierte und gelüftete Ablauge vergoren wird und noch sauer reagiert, so wird nochmals tunlichst neutralisiert und gelüftet und im übrigen wie bei der unvergorenen Ablauge verfahren.

Trocknen des Mischfutters. Die Masse der mit den Trockenfuttermitteln vermischten Ablauge wird bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur so lange getrocknet, bis der Wassergehalt auf etwa 12% heruntergegangen ist. Hierdurch werden einerseits flüchtige, nicht zugesagende oder schädliche Stoffe entfernt, andererseits verliert die Masse unter weiterer Sättigung mit Sauerstoff die klebrige Beschaffenheit und wird unbegrenzt haltbar.

Die Veränderungen, welche die Sulfitablauge durch die vorstehende Behandlung erleidet, sind für die rohe Zusammensetzung nicht groß und mögen aus folgender Untersuchung erhellen:

Bestandteile	Natürliche Ablauge Gehalt für 1 Liter			Neutralisierte, gelüftete und eingedickte Ablauge Gewichtsprozente	
	Ursprüng- lich	Nach dem Erwärmen und Neutrali- sieren	Nach dem Lüften	Unvergoren	Vergoren
		g	g	g	
Extrakt i. ganzen	120,24	139,60	143,36	25,85	33,33
Stickstoff-Sub- stanz (N × 6,25)	1,11	0,93	1,02	0,25	0,39
Gesamtzucker .	33,43	41,79	42,62	5,13	3,15
Davon Pentosen	—	—	—	2,20	3,68
Schweflige Säure	8,45	5,05	4,07	0,23	0,49
Mineralstoffe . .	16,16	28,84	24,64	4,06	6,80

Die Sulfitablauge besteht hier nach im wesentlichen nur aus Kohlenhydraten (Zucker, Dextrin und vorwiegend Ligninen); die damit getränkten Trockenfuttermittel, die von der A.-G. für Zellstoff- und Papierfabrikation in Aschaffenburg, hergestellt im allgemeinen im Verhältnis von 50 : 50 Teilen Trockensubstanz, zum Mischen verwendet wurden, müssen daher vorwiegend im Gehalt an Kohlenhydraten zu- und an Protein, Fett und Rohfaser entsprechend abnehmen. Dies erhellt aus folgenden Analysen:

Verwendetes Trockenfuttermittel	Wasser %	Stickstoff- Substanz %	Fett %	Zucker %	Stickstofffreie Extrakte	Rohfaser %	Asche %	Schweflige Säure %	Schwei- ssäure %	Organ. gebun- dener Schwefel %	Kalk %	Besondere Bemerkungen	
Mischfutter aus unvergorener Ablauge													

Trockentreber . . .	a 9,88	11,96	2,83	2,29	50,19	12,55	10,75	0,39	1,21	2,15	4,87	
	b 16,75	10,93	1,79	2,29	46,85	11,33	10,06	0,25	0,39	2,09	4,10	
	c 10,27	10,24	2,66	2,00	50,55	14,40	9,88	0,08	0,26	0,68	4,20	
desgl. + 15% Melasse	a 4,67	12,05	1,47	15,47*	42,97	13,17	10,20	0,13	1,61	2,02	5,60	* Davon 8,95% Saccharose.
desgl. + 9% "	b 11,97	10,30	2,00	9,09*	45,24	11,50	9,30	0,09	1,20	1,94	4,75	* " 4,05% "
Kleie	a 8,65	9,17	0,95	6,72	55,17	7,60	10,74	0,20	0,81	1,87	4,50	Pentosanc = 8,56%.
	b 4,30	9,13	1,89	9,87	57,52	4,83	12,46	0,26	—	—	—	
	c 8,75	5,96	0,72	7,77	62,59	3,56	10,65	0,12	0,43	1,54	5,02	
Trockenschnitzel . .	a 5,40	5,91	0,44	8,74	59,29	11,02	9,20	0,15	0,75	1,16	5,00	
	b 10,62	4,28	0,26	8,78	58,51	6,50	11,00	0,20	1,66	1,38	5,30	
Malzkeime	9,30	10,27	1,27	8,65	49,85	10,70	9,90	0,42	1,49	1,98	4,65	

Mischfutter aus vergorener Ablauge

Wiesenheu	4,56	6,93	0,65	3,92	53,69	15,10	15,15	0,30	3,22	1,25	5,00	
desgl. + Melasse . . .	9,52	6,19	0,75	10,32*	46,92	11,10	15,20	0,49	3,16	1,70	5,35	* Davon 3,24% Saccharose.
Kleeheu	7,00	8,63	1,00	2,49	50,88	15,20	14,80	0,23	4,32	0,43	5,60	

Als Trockenfuttermittel behufs Aufsaugen der Lauge haben sich besonders Trockenreber und Heumehl bewährt; es können aber auch Kleie, Malzkeime, Trockenschnitzel u. a. mit Vorteil verwendet werden. Die Trockenfuttermittel müssen von tadelloser Beschaffenheit sein und von den Tieren gern gefressen werden, weil dadurch der Beigeschmack der Ablauge verdeckt wird. Zu dem Zweck kann man auch etwas Melasse oder Zuckerschnitzel (10—15%) zusetzen oder dem getrockneten Mischfutter mit etwas Bockshornklesamen oder Fenchel einen angenehmen Geruch verleihen.

²³⁾ Vgl. u. a. Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 31, 17 [1916].

Der Gehalt der Mischfutter an schwefriger Säure ist je nach der Sorgfalt bei der Herstellung einigen Schwankungen unterworfen, bewegt sich aber in mäßigen Mengen. Nicht minder schwankend ist der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel, der zweifellos vorwiegend in Form von Sulfoverbindungen vorhanden ist. Da beide Säuren an Kalk gebunden sind, werden sie in den gefundenen Mengen nach den angestellten Fütterungsversuchen kaum nachteilige Wirkungen haben. Die Schwankungen im Gehalt an Schwefelsäure röhren daher, daß man das gebildete Calciumsulfat mehr oder weniger lange hat absitzen lassen.

Der Zusatz von etwa 15% Melasse oder einer entsprechenden Menge an Zuckerschnitzeln erhöht naturgemäß den Gehalt an Zucker

und damit den Wohlgeschmack für die Tiere; auch die Mischfutter von Kleie, Trockenschnitzeln und Malzkeimen mit Sulfitablaugesirup enthalten ohne Zusatz von Melasse größere Mengen Zucker. Da in diesen Futtermitteln im natürlichen Zustande so große Mengen von Zucker nicht vorhanden sind, so scheint es fast, als ob sich beim Eintrocknen derselben mit dem Ablaugesirup aus ihren Kohlehydraten noch Zucker bildet.

Mit diesen Futtermitteln sind weiter von mehreren Seiten u. a. von N. Zuntz - Berlin, Richardsen - Poppelsdorf, Hansen - Königsberg, Fabrik in Aschaffenburg, J. König - Münster i. W. und verschiedenen praktischen Landwirten (vgl. die oben Anm. 4 genannte Sonderausgabe) Fütterungsversuche ausgeführt, die im allgemeinen recht befriedigende Ergebnisse geliefert haben. Wo ungünstige Beobachtungen gemacht wurden, war entweder das Mischfutter nicht nach der Vorschrift hergestellt oder die Fütterung unrichtig vorgenommen. Bei der Verfütterung ist nämlich zu beachten, daß

a) das Sulfitmischfutter wie jedes andere, den Tieren fremdartige Futter zunächst in kleinen Gaben zu verabreichen ist, und diese erst allmählich gesteigert werden dürfen. Dabei wird das Sulfitmischfutter zweckmäßig mit zerkleinertem anderem Futter, woran die Tiere gewöhnt sind, vermisch, z. B. für Rindvieh und Pferde mit Kleie, Ölkuchenmehlen, Häfer oder mit Häcksel; bei Schweinen und Ziegen verröhrt man es mit Wasser, Pülpel usw. oder streut es über oder zwischen Abfälle, wie Kartoffelschalen.

Viele Tiere fressen das Sulfitmischfutter, besonders das unter Zusatz von Melasse hergestellte, gleich anfangs oder doch bald nach der Angewöhnung für sich allein gern.

b) Auch die zu verfütternden Mengen sollen in gewissen Grenzen gehalten werden. In den bisher ausgeführten Versuchen sind mit gutem Erfolg verfüttert worden:

1. An Rindvieh und Pferde $1\frac{1}{3}$ —2 Pfund für den Kopf und Tag.

2. An Ziegen und Schafe $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Pfund für den Kopf und Tag.

3. An Schweine etwa $\frac{1}{5}$ Pfund auf 100 Pfund Lebendgewicht und Tag.

19,28% betrug. Bei Fütterung von Weizenkleie + Lignin dagegen wurden 12,88% des verabreichten Lignins und 32,65% Cellulose verdaut. Kaninchen und Schweine besitzen für die Bestandteile der Zellmembran überhaupt nur ein geringes Verdauungsvermögen und für das Lignin um so weniger, als es in der Zellmembran mit der Cellulose innig durchwachsen ist. Das freie Lignin ist aber auch bei diesen Tieren den Verdauungssäften zugänglich.

Die Wiederkäuer verhalten sich indes naturgemäß anders als die genannten Tiere. Schafe verdauten z. B. von dem in Wiess- und Kleieheu verabreichten Lignin nach früheren Versuchen 23,2—43,3% neben 56,7—83,4% Cellulose. Von Physiologen wird auch in den Ligninen (oder inkrustierenden Substanzen) die Muttersubstanz der Hippursäure erblickt, welche Annahme wegen der darin vorhandenen aromatischen Gruppen nicht unwahrscheinlich ist.

Wenn aber von den Wiederkäuern das in den Futtermitteln fest gehundene Lignin verdaut und ausgenutzt wird, so kann dieses von den in der Sulfitablaue vorhandenen gelösten Ligninverbindungen erst recht angenommen werden. Zur Erhärting dieser Annahme fütterten wir an einen Hammel, der wegen häufiger Blutentnahme im veterinär-bakteriologischen Institut hier selbst hydramisch, also nicht ganz normal war, in einer Versuchsreihe 700 g Kleeheu und 400 g Weizenkleie, in zwei weiteren Versuchsreihen die gleiche Futtermenge, aber mit dem Unterschiede, daß ein Teil der Kleie durch ein Mischfutter aus dieser Kleie und behandeltem Sulfitablaue ersetzt wurde. Das Tier zeigte infolge des hydramischen Zustandes und weil es bis zum Beginn des Versuches zusammen mit zwei anderen Schafen vorwiegend nur Rüben und Kleeheu erhalten hatte, gegen das sonst beliebte Futtergemisch Kleeheu und Weizenkleie nur eine schlechte Freßlust, es ließ nicht unbedeutende Mengen Futterrückstand zurück. Als aber die Mischung Kleie und Sulfitfutter eingeführt wurde, hob sich die Freßlust mit jedem Tage mehr. Nach Unterbrechung des ersten Versuches vom 8.—24./3. erhielt der Hammel wieder das erste normale Futter, sofort ließ die Freßlust nach, hob sich aber, als am 24./3. abermals Sulfitfutter in die Ration eingeführt wurde. Der Kot war sichtlich weicher, aber nicht breiartig und das Tier lebhafter als vorher; im Harn konnte weder Eiweiß noch Zucker nachgewiesen werden. Aus den Versuchszahlen mögen hier nur folgende wiedergegeben werden:

Versuchsreihe (Kleeheu u. Weizenkleie)	Futter	Trocken-substanz g	Organische Substanz g	Stickstoff- substanz g	Fett g	Stickstofffr. Extraktst. g	Pentosane g	Cellulose g	Lignin g	Mineral- stoffe g
Verzehrt	I. Ohne Sulfitfutter	645,5	600,4	103,07	16,61	239,08	110,71	98,44	32,54	46,08
	II. } Mit „	751,0	697,8	116,70	15,67	299,40	112,63	119,35	34,00	53,34
	III. }	875,2	809,4	130,46	17,87	332,08	145,01	139,73	44,24	65,77
Verdaut	I. Ohne Sulfitfutter	64,35	66,86	66,18	56,17	76,12	68,47	58,29	8,90	13,76
	II. } Mit „	59,80	62,81	61,63	30,37	79,09	58,68	40,13	17,59	20,68
	III. }	57,77	60,40	62,38	64,24	73,79	60,92	38,58	18,86	25,40

Um den Futterwert des Mischfuttermittels besonders der Lignine, noch sicherer festzustellen, haben die Vff. auch einen Ausnutzungsversuch mit ihm ausgeführt.

Zunächst wurde die Frage geprüft, ob das Lignin als solches von den Tieren verdaut werde. Ein Kaninchen erhielt einerseits Weizenkleie für sich allein, andererseits unter Zusatz von besonders dargestelltem Lignin aus Tannenholz. Von dem Lignin der Weizenkleie selbst konnte eine bestimmte Verdauung nicht nach-

gewiesen werden. Auch frühere Fütterungsversuche hatten ergeben, daß Kaninchen von dem Futterlignin nur 4,42%, Schweine nur 8,01% verdauten, während die Verdaulichkeit der Cellulose 26,66 oder

Nähere Angaben	Trocken-substanz g	Organische Substanz g	Protein g	Fett g	Stickstofffreie Extraktstoffe g	Pentosane g	Cellulose g	Lignin g
Verzehrt: (mehr + „ Versuch II . oder „ III . weniger —)	+ 105,5 + 229,7	+ 97,4 + 209,0	+ 13,65 + 27,41	+ 0,94 + 2,20	+ 60,32 + 93,00	+ 1,92 + 34,30	+ 20,91 + 41,29	+ 1,46 + 11,70
Verdaut: (mehr + „ Versuch II . oder „ III . weniger —)	+ 33,7 + 90,2	+ 36,6 + 87,3	+ 3,73 + 13,24	— + 2,10	+ 54,80 + 63,50	- 0,71 + 12,54	- 0,50 - 3,47	- 2,92 - 0,50

gewiesen werden. Auch frühere Fütterungsversuche hatten ergeben, daß Kaninchen von dem Futterlignin nur 4,42%, Schweine nur 8,01% verdauten, während die Verdaulichkeit der Cellulose 26,66 oder

Das Schaf hat somit an allen organischen Stoffen in den beiden letzten Versuchen mehr verzehrt, aber nur von Protein und stickstofffreien Extraktstoffen — bei Versuch III auch von den Pento-

sanen — mehr, von Cellulose und Lignin dagegen weniger verdaut. Die geringere prozentuale Verdauung von allen Bestandteilen und die geringere absolute Verdauung von Cellulose und Lignin kann darin ihren Grund haben, daß einerseits das Schaf an sich wegen des hydromischen Zustandes nicht als völlig normal anzusehen war, daß andererseits die Beifütterung des Sulfitfutters eine schnellere Entleerung des Kotes (mit größerem Wassergehalt) zur Folge hatte. Letzterer Umstand kann aber auch dadurch bedingt sein, daß das Schaf in den letzten beiden Versuchen gerade die rohfasreichen Stengel des Kleeheus in größerer Menge verzehrte und die so verzehrte größere Menge Rohfaser eine schnellere Entleerung des Kotes bewirkt oder wenigstens mit bewirkt hat.

Jedenfalls hat das Sulfitfutter in diesen Versuchen keine Herabsetzung der Proteinverdauung hervorgerufen, wie behauptet worden ist, und weil die stickstofffreien Extraktstoffe prozentual und absolut während der beiden letzten Versuche deutlich höher verdaut sind, als in dem ersten Versuch, trotzdem das Schaf in diesem wesentlich nur die zarteren Teile des Kleeheus verzehrte, so muß man schließen, daß die an sich löslichen Bestandteile der Sulfitablauge auch wirklich hoch verdaut wurden. Anscheinend ist hierdurch der Bedarf an stickstofffreien Nährstoffen gedeckt worden, so daß ein größerer Teil der Cellulose unangegriffen bleiben konnte.

Für die gute Nährwirkung des Sulfitfutters spricht auch der Umstand, daß das Schaf bei gesteigerter Freßlust in den beiden letzten Versuchen um 2,4 kg an Gewicht zunahm.

Die hier festgestellte Erhöhung der Freßlust durch das Sulfitfutter ist auch in anderen Versuchen beobachtet worden. Jedenfalls läßt sich aus der Sulfitablauge, sei es unvergorener oder vergorener, durch richtige Behandlung und Verfütterung ein brauchbares und gedeihliches Futtermittel gewinnen und wenn die Ablauge während der Kriegszeit auch zu anderen Zwecken eine gewinnbringende Verwendung gefunden hat, so kann doch die Verwendung, besonders der vergorenen Ablauge, als Futtermittel vielerorts, wenn die daraus jetzt hergestellten Notversatzstoffe wieder in Wegfall kommen, eine nicht zu unterschätzende Bedeutung annehmen. Denn an Futtermitteln wird das Deutsche Reich für lange Zeit immer Bedarf haben, und durch Kostenberechnungen ist festgestellt, daß sich durch die Verarbeitung auf Futtermittel ein guter Reinigungswert aus der Sulfitablauge erzielen läßt. [A. 36.]

Über die Aufschließung von Bastfasern II¹⁾.

Von Dr. PAUL KRAIS.

(Mitteilung aus der chemisch-physikalischen Abteilung des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie in Dresden.)

(Eingeg. 20./8. 1919)

Für die weiteren Versuche wurde eine $\frac{1}{10}$ -n Bicarbonatlösung und eine Temperatur von 35—38°, ferner ein Flottenverhältnis von 1:20 auf lufttrockenes Material eingehalten. Mit jeder Versuchsreihe wurde als Stammversuch ein solcher Nesselversuch angesetzt.

Zunächst ergab sich, daß Kartoffelkraut und Waldgras sich nicht vollständig auf diese Weise aufschließen lassen; ferner, daß in Kulturen gepflanzte Nessel sich ebenso verhält, wie wildgewachsene, indem sie in 3—4 Tagen vollständig aufgeschlossen ist.

Es wurde weiter festgestellt, daß bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{20}$ -n Natriumpercarbonat die Aufschließung in 4 Tagen vollendet war, ohne daß sich hierbei Vorteile gezeigt hätten.

Einige Versuche mit destilliertem Wasser und Dresdner Leitungswasser²⁾ ergaben, daß die Aufschließung mit Leitungswasser etwas besser geht, aber nicht vollständig wird. Zugleich wurde festgestellt, daß Durchleiten von Kohlensäure nichts schadet, während Durchleiten von Luft die Gärung verhindert:

(10)	Nessel	Tag	1	2	3	4
	Dest. Wasser		0	0	0	0
	Leitungswasser		0	1	1	2
	Dest. Wasser — CO ₂		0	0	0	0
	Leitungswasser — CO ₂		0	0	1	2
	Dest. Wasser — Luft		0	0	0	0
	Leitungswasser — Luft		0	0	0	0

¹⁾ Die erste Mitteilung erschien in der Angew. Chem. 32, I, 25 [1919].

²⁾ Eine Bestimmung gab 4,63° Carbonathärte, mit Seifenlösung wurde bestimmt: 4,9° vorübergehende („3,0“ bleibende) — und 7,9° Gesamthärte. Die Alkalinität entspricht also ungefähr $\frac{1}{50}$ -n Lösung.

Versuche mit Neutralsalzen (NaCl, KCl, NH₄Cl, Na₂SO₄, Natriumacetat) ergaben sämtlich negatives Resultat, es trat keine Gärung ein. Ein Versuch, die auf den Nesseln befindlichen Sporen mit Chloroform abzutöten, gelang nicht. Die lufttrockenen Stengel wurden mit Chloroform übergossen, evakuiert, nach $\frac{1}{2}$ Stunde das Chloroform abgegossen und der Rest durch Evakuieren entfernt. Die Stengel gärten nicht mit destilliertem Wasser, wohl aber mit $\frac{1}{10}$ -n Bioarbonat. Dieser Versuch wurde ange stellt, um zu sehen, ob man nicht ohne die Temperatur zu erhöhen, sterilisieren kann, um nachher etwa mit Bakterienreinkulturen an die Bastfasern heranzugehen. Derartige Versuche sind mit Flachs schon früher unternommen worden, z. B. wurde durch Erhitzen mit und ohne Dampf sterilisiert. Hierbei werden aber offenbar die Inkrusten verändert, und so haben solche Versuche bisher immer negative oder unsichere Ergebnisse gehabt. Es wäre wünschenswert, ein Verfahren zu finden, mittels dessen man die Stengel sterilisieren kann, ohne die Pektinstoffe zu verändern.

Auf Anregung eines Kollegen wurden auch Versuche mit Seife gemacht, und zwar mit Lösungen von je 3, 2, 1, 0,5% Natronseife und Monoploseife. Während gleichzeitig behandelte Nessel in $\frac{1}{10}$ -n Bicarbonat nach 2 Tagen fertig aufgeschlossen war, erreichte 3% igg Natronseife am 4. Tag 2, 2% ig nur 1, alle anderen fielen negativ aus, zugleich wurden die Fettsäuren ausgeschieden.

Das bei der Gärung sich reichlich entwickelnde Gas (Hauptmenge innerhalb 24—26 Stunden) besteht zum größten Teil aus Kohlensäure, daneben entsteht etwas Wasserstoff.

Es wurde nochmals genauer untersucht, wie sich Soda im Vergleich zu Bicarbonat verhält (vgl. [1] und [5] in der ersten Mitteilung).

Nessel, 2 g in 40 ccm. 36°

(11)		Tag	1	2	3	4
	$\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonat		2	3	—	—
	Soda 1% ig		0	2	2—3	—
	„ 0,9% ig		0	1	3	—
	„ 0,8% ig		0	2	3	—
	„ 0,7% ig		0	2	3	—
	„ 0,6% ig		0	3	—	—
	„ 0,5% ig		0	3	—	—
	„ 0,4% ig		0	2	3	—
	„ 0,3% ig		0	2	3	—
	„ 0,2% ig		0	2	3	—
	„ 0,1% ig		0	0	0	0

Das Optimum liegt bei 0,6—0,5%, also wieder bei der $\frac{1}{10}$ -n. Lösung, die 0,53% enthält. Aufallend ist hierbei, daß die Gärung durchweg erst am 2. Tage bemerklich wurde. Dies läßt vermuten, daß zuerst ein Teil der Bacillen durch Erzeugung von Säure Bicarbonat bildet, und daß in diesem dann die Gärung rasch vorwärts geht. Hierfür geben die folgenden Versuche eine Bestätigung:

Nessel, 2 g in 40 ccm. 36°.

(12)	$\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonat	$\frac{1}{10}$ -n. Soda	Tag	1	2	3	4
	40	0		2	3	—	—
	30	10		0	2	2—3	—
	20	20		0	1	3	—
	10	30		0	2	3	—
	5	35		0	3	—	—
	—	40		0	3	—	—

Außerdem ergibt sich aber aus den Versuchen mit 0,6 und 0,5%iger Sodalösung in (11) und aus den beiden letzten Versuchen in (12), daß bei geeigneter Konzentration in Sodalösung eine sehr rasche Bakterienwirkung einsetzt, so daß die Stufen 1 und 2 übersprungen werden. Dies läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Sodalösung eine stark einweichende Wirkung auf den Bast ausübt, so daß die Bacillen, die sich in der Bicarbonatlösung dann rasch entwickeln und vermehren, leichter eindringen können. Man darf also wohl erst auf Grund größerer vergleichender Versuche entscheiden, ob Soda- oder Bicarbonatlösung mehr zu empfehlen ist.

Versuche, um festzustellen, welches das günstigste Mengenverhältnis zwischen Material und Flotte ist, ergaben:

Nessel, 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonat, 36°.

(13)		Tag	1	2	3	4
	2 g		2	3	—	—
	3 g		0	2	3	2
	4 g		0	2	3	—
	5 g		0	1	2	3
	6 g		0	1	2	3