

bekannten Verhältnissen einen sehr scharfen Abbau von Chemikern durchführen müssen.

Wenn nun gesagt wird, daß die Warnungen einen nachteiligen Einfluß auf die Qualität der Chemiestudierenden gehabt haben, so muß doch betont werden, daß diese vielerorts beobachtete, bedenkliche Erscheinung doch auch anders erklärt werden kann. Zunächst dürfte das Vorhandensein der großen Zahl von stellunglosen Chemikern viel mehr abschreckend wirken als alle noch so eindringlichen gedruckten Warnungen. Wenn die Chemiestudierenden selbst erleben, daß nur 50 bis 60% der Hochschulabsolventen ein Unterkommen in der Praxis finden, dann werden auch sie und ihre Organisation, die Chemikerschaft, nicht gerade ermutigende Auskünfte erteilen.

Ein für den Hochschulverband erstattetes Gutachten der Berliner Philosophischen Fakultät weist ernst und nachdrücklich auf die schweren Mängel in der Vorbildung der Studierenden hin. Die Klage über den Rückgang der Qualität der Studierenden ist also allgemein, keinesfalls aber auf die Chemie beschränkt. Schon diese Feststellung zeigt zur Genüge, daß Prof. Euckens Erklärung unzutreffend ist.

Ein weiterer Gesichtspunkt, der für die Beurteilung dieser Frage herangezogen werden kann, ist der preußischen Hochschulschulstatistik zu entnehmen. Hinsichtlich der Art der Vorbildung der Studierenden sind gegen früher erhebliche Verschiebungen eingetreten. Der Anteil der Gymnasialabiturienten ist ständig zurückgegangen, derjenige der Realgymnasial- und Oberrealschulabiturienten dagegen im gleichen Maße gestiegen.

Der Vorbildung nach waren unter den reichsdeutschen Studierenden an den preußischen Universitäten in Prozenten:

allgemein:			
in den Studienjahren	Gymn.- Abiturienten	Realg.- Abiturienten	O.-R.-S.- Abiturienten
1905/06	74,8	10,6	4,7
1908/09	72,0	11,8	6,9
1911/12	69,0	14,3	10,0
W.-S.			
1927/28	46,9	25,3	17,1

unter den Chemiestudierenden:

in den Studienjahren	Gymn.- Abiturienten	Realg.- Abiturienten	O.-R.-S.- Abiturienten
1905/06	41,5	22,1	15,3
1911/12	37,2	23,1	25,5
W.-S.			
1927/28	27,6	33,1	33,4

Es ist nicht meine Absicht, hier den alten Streit über Wert oder Unwert der einzelnen Schulgattungen zu erneuern. Ich möchte hier auf das verweisen, was Prof. Stock in seinem Aufsatz: „Die Chemiestudierenden und ihr Studium“¹⁾ über die Eignung der verschiedenen Schülertypen ausführte und mir hieraus nur den folgenden wohl völlig unbestrittenen Gedankengang zu eigen machen: Nur derjenige Gymnasialabiturient wird sich zum Chemiestudium entschließen, der hierfür ganz besonders interessiert und begabt ist. Manche Abiturienten von Realanstalten studieren ohne rechten inneren Drang Chemie, weil ihnen dies als das Bequemste erscheint.

Zweifellos spielen also in die Frage nach den Ursachen des Qualitätsrückganges der Chemiestudierenden zahlreiche Imponderabilien hinein. Was nun die von Prof. Eucken befürwortete Besserung der Anstellungs- und Arbeitsbedingungen der Industriechemiker betrifft, so ist dies das Arbeitsgebiet des „Bundes angestellter Akademiker technischer naturwissenschaftlicher Berufe“, nicht des Vereins deutscher Chemiker. Hier ist zweifellos schon manches erreicht, wobei die Vorarbeiten des Vereins deutscher Chemiker in der Vorkriegszeit (Erfinderentschädigung, bezahlte Karenz usw.) zu statuten kamen. Die Fortschritte zeigen sich bei einem Vergleich der Verhältnisse in der chemischen und in der übrigen Industrie, welche meist ungünstigere Arbeitsbedingungen haben als die chemische Industrie. Schließlich regeln sich trotz aller Tarifverträge die dienstlichen Verhältnisse der Angestellten in ihren Grundzügen doch nach Angebot und Nachfrage. Da im vergangenen Jahre immerhin — trotz der eingetretenen Abnahme — noch fast 500 Anfänger sich dem Chemiestudium zugewandt haben, im Wintersemester 1927/28 allein 212 gegen 203 im Wintersemester des Vorjahres, so braucht die Industrie einen quantitativen Mangel an Chemikernachwuchs nicht zu befürchten. Ihn qualitativ zu heben, wird eine ebenso wichtige wie schwierige Aufgabe für Schule und Hochschule sein.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 1198/99 [1925].

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über Isolierung und Nachweis von Cellulose in Torf.

Von Prof. KURT HESS und Dr. WASSILY KOMAREWSKY.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 5. April 1928.)

Für die Kenntnis des Torfs und anderer Vermoderungsprodukte des Holzes (Braunkohlen, Kohle usw.) ist der Nachweis und die Bestimmung von Cellulose wichtig.

In den bisherigen, übrigens recht spärlichen Untersuchungen, hat man ohne exakten Beweis vorausgesetzt, daß im Torf Cellulose enthalten ist.

H. v. Feilitzen¹⁾ schmolz nach dem von Lange zur Bestimmung von Cellulose in Holz angegebenen Verfahren²⁾ Torf mit Kaliumhydroxyd bei 170° und bestimmte den in Wasser unlöslichen Rückstand als Cellulose. G. Keppeler³⁾ bestimmte den Kohlenhydratgehalt von Torf nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure

durch Reduktion gegen Fehling und nahm an, daß die Reduktionszahl („Gesamtreduktion“) dem Gehalt an Cellulose und Pentosanen entspricht. S. Odén und Lindberg⁴⁾ behandelten Torf nach Extraktion mit Äther mit dem 30fachen Gewicht n-schwefliger Säure 12 Stunden bei höherer Temperatur, extrahierten dann mit wässerigem Ammoniak unter Druck und bestimmten als Cellulose den Anteil, der nach dieser Behandlung in Schweizerlösung gelöst wird. J. Marcusson⁵⁾ unterwarf Torf nach Extraktion mit Äther, Alkohol-Benzol und 1%iger Natronlauge dem Aufschlußverfahren von Cross und Bevan mit Chlor-Natriumsulfit und bestimmte den erhaltenen Rückstand als Cellulose und Pentosan.

¹⁾ H. v. Feilitzen, Journ. Landwirtsch. 46, 20 [1898].

²⁾ A. Lange, Ztschr. physiol. Chem. 14, 283 [1895].

³⁾ G. Keppeler, Journ. Landwirtsch. 68, 43 [1920].

⁴⁾ S. Odén u. Lindberg, Brennstoff-Chem. 7, 165 [1926].

⁵⁾ J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 40, 48 [1927].

In keinem Fall ist das als Cellulose angesprochene Präparat ernstlich auf Cellulose untersucht worden. Unlöslichkeit und Violettfärbung mit Chlorzink-jod waren günstigstenfalls die einzigen Kriterien. Wir wissen heute, daß sie nicht ausreichen*).

Bei der mangelhaften Identifizierung kann es nicht überraschen, daß sich die Angaben über den Cellulosegehalt im Torf widersprechen.

Die Möglichkeit, Cellulose durch polarimetrische Bestimmung in Schweizerlösung exakt zu identifizieren, hat uns veranlaßt, den Cellulosenachweis in Torf auf eine sichere experimentelle Grundlage zu stellen. Das nachfolgend beschriebene Verfahren führte zu Präparaten, die exakt als Cellulose identifiziert werden konnten. Das Verfahren wird von Herrn W. Komarewsky, Moskau, zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Cellulose in Torf ausgearbeitet.

Als Ausgangsmaterial diente lufttrockener, in der Handmühle zermahlener Torf aus der Umgebung von Moskau (Elektroperedatscha) aus einer Tiefe von 1 bis 2 m. Das lufttrockene Präparat wurde mit Äther im Soxhlet bis zur Entfärbung des abfließenden Äthers (etwa 24 Stunden), dann ebenso mit Alkohol-Benzol (1:2) extrahiert. 100 g lufttrockenes Material (etwa 8 bis 10% Feuchtigkeit) verloren so durch Äther 6%, durch Alkohol-Benzol weitere 10% an Gewicht (Bitumen). Dann wurde bei Raumtemperatur mit 1%iger Natronlauge unter Erneuerung dieser so lange auf der Maschine geschüttelt, bis keine färbenden Bestandteile mehr aufgenommen wurden. Durch diese Behandlung verlor der Torf weitere 49% an Gewicht (wahrscheinlich einen Teil der Pentosane bzw. Pektine, sowie in der Hauptsache Huminsubstanzen).

Zur Entfernung der färbenden Bestandteile sowie der vermutlich als Lignin anzusprechenden Anteile haben wir das Präparat jetzt erschöpfend nach der Methode von E. Schmidt und E. Graumann⁷⁾ abwechselnd mit Chlordioxydlösung und 2%iger Natriumsulfatlösung bei Raumtemperatur behandelt. Chlordioxyd kam in 1%iger, dann in 0,25- bis 0,3%iger Lösung so oft zur Anwendung, bis kein Chlordioxyd mehr verbraucht wurde. Das war nach etwa achtmaliger Einwirkung der Fall. Hierbei war ein weiterer Gewichtsverlust von 23% festzustellen, so daß ein Rückstand von etwa 12 g verblieb. Das Präparat⁸⁾ war ein schneeweißes, faseriges Pulver mit einem Aschengehalt von etwa 4% und war durchaus noch keine reine Cellulose; es war nur zum Teil in Kupferoxydammoniak löslich. Der lösliche Anteil konnte als chemisch reine Cellulose identifiziert werden.

Zur Abtrennung der Cellulose wurde die Substanz mit 19,6 g trockenem Kupferhydroxyd⁹⁾ vermischt und mit wenigen ccm einer Lösung angequollen, die 7,5 Mole Ammoniak und 0,15 Mole Natriumhydroxyd im Liter enthielt. Erst als die Masse gleichmäßig durchgequollen war, wurden nach und nach insgesamt 750 ccm der Am-

moniaklösung zugesetzt. Dabei wurden etwa 75 bis 80% der Substanz von der Kupferlösung aufgenommen, während der Rest unlöslich suspendiert blieb. Der unlöste Anteil wurde durch Zentrifugieren und gründliches Auswaschen mit der Alkali-Ammoniaklösung abgetrennt, mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser gewaschen. Der gelöste Anteil wurde nach Zusatz von 100 ccm Alkohol mit verdünnter Essigsäure gefällt, abgenutscht und schließlich mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Das schneeweiße, aschefreie Präparat zeigte in einer Auflösung von 10 mg Mol Cu(OH)₂, 4 mg Mol Substanz, 20 mg Mol NaOH und 1000 mg Mol NH₃ in 100 ccm Lösung den Drehwert $\alpha_{435,8}^{18} = -3,42^\circ$, während reinste Cellulose unter den gleichen Bedingungen $\alpha_{435,8}^{18} = -3,43^\circ$ zeigt¹⁰⁾.

Zur weiteren Identifizierung dieser Substanz mit Cellulose wurde das Acetat hergestellt. 3 g Substanz (8% Feuchtigkeit) wurden mit 60 g Benzol 18 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Reaktion wurde die Lösung vom Bodenkörper abgossen, gut mit Wasser gewaschen und das Acetat aus Chloroformlösung mit Äther einmal umgefällt.

$[\alpha]_D^{22} = (100 \times 0,12) : (0,5 \times 0,1008) = -23,8$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{22} = (100 \times 0,16) : (0,5 \times 0,1060) = -30,1$ (Pyridin-Aceton, 4:1).

Diese Drehwerte stimmen mit denen für reine Triacetylcellulose überein¹¹⁾.

0,1125 g Sbst.: 19,30 ccm n_{20}^{20} Ba(OH)₂; $f = 0,05835$.

Essigsäurebestimmung nach Heß-Weltzien¹²⁾.

Ber.: 62,52% Essigsäure.

Gef.: 62,49% Essigsäure.

Nach diesen Daten handelt es sich in dem Präparat um reine Cellulose. Die Ausbeute an dieser Substanz ist annäherungsweise 10% vom lufttrockenen Torf.

Das in Kupferoxydammoniak unlösliche Präparat ist keine Cellulose. Es enthält trotz erschöpfenden Auswaschens mit verdünnter Essigsäure und Wasser 30% Asche¹³⁾.

0,0846 g Sbst.: 0,1524 g CO₂; 0,0556 g H₂O.

0,0758 g Sbst.: 0,1383 g CO₂; 0,0474 g H₂O.

Gef.: C 49,13; 49,76; H 7,35; 7,00.

Auf aschefreie Substanz berechnet.

Die Substanz enthält kein Methoxyl.

Wir halten die angegebene Analyse eines Torfpräparates für grundsätzlich wichtig. Sie zeigt, daß mittlere Torfarten an reiner Cellulose ärmer sind, als vielfach angegeben ist. Obgleich dieses Ergebnis noch an einer wesentlich größeren Zahl von Torfpräparaten unter quantitativer Ausgestaltung der Methode durchgeführt werden muß, so glauben wir doch jetzt schon darauf hinweisen zu können, daß Angaben über den Cellulosegehalt im Torf nur nach exakter Identifizierung abgetrennter Präparate stichhaltig sind. [A. 54.]

⁶⁾ M. Lüdtker, LIEBIGS ANN. 456, 204 [1927].

⁷⁾ E. Schmidt u. E. Graumann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1860 [1921]. E. Schmidt, E. Geisler, P. Arndt u. F. Ihlow, ebenda 56, 25 [1923].

⁸⁾ Für weitere Untersuchungen wird es sich empfehlen, derartige Präparate auch nacheinander mit Natronlauge steigender Konzentration zu extrahieren.

⁹⁾ Dargestellt nach J. Habermann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 50, 318 [1906].

¹⁰⁾ K. Heß, E. Meßmer u. N. Ljubitsch, LIEBIGS ANN. 444, 315 [1925].

¹¹⁾ Man vgl. z. B. K. Heß u. G. Schultze, ebenda 455, 95 [1927].

¹²⁾ K. Heß u. W. Weltzien, ebenda 435, 64 [1923]; 443, 110 [1925].

¹³⁾ Es ist möglich, daß ein Teil der Asche aus der Schweizerlösung stammt.