

Die Unterschiede zwischen den Kurven bei Zusatz von Salpetersäure und Essigsäure, die sich mit der gleichen Milch ergaben, sind deutlich. Vielleicht liegt der Grund für den zu hohen Reagensverbrauch bei un-

rechnen kann, wurde sie auf potentiometrischem Wege bestimmt⁵⁾. Die Milch wurde dazu mit Chinhydron versetzt, eine blanke Platinelektrode eingetaucht und die Spannung gegen eine gesättigte Kalomelelektrode ge-

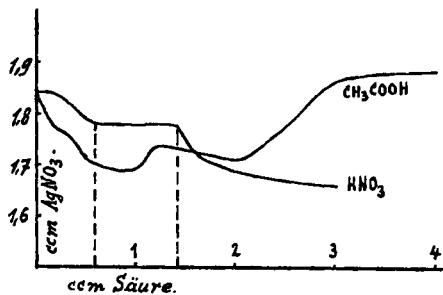


Abb. 1.

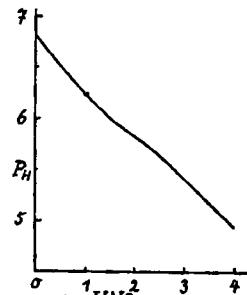


Abb. 2.

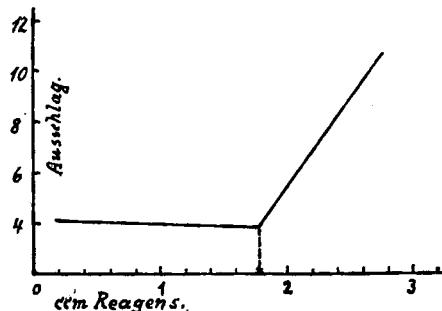


Abb. 3.

genügendem Salpetersäurezusatz darin, daß die Wasserstoffionenkonzentration nicht groß genug ist, um das Ausfallen von Silberphosphat zu verhindern. Daß das Ergebnis bei größerem Gehalt an Salpetersäure zu niedrig wird, ist vielleicht durch das Mitreißen von Chlor bei der fortschreitenden Koagulation der Milch zu erklären. Bei der Essigsäure liegt der Fall dadurch anders, daß deren koagulierende Wirkung schon bei geringem Zusatz eintritt, also sofort Chlorid eingeschlossen werden kann. Der Grund für den zu hohen Reagensverbrauch bei wachsender Essigsäurekonzentration ist vielleicht darin zu suchen, daß das ausfallende Silberchlorid Silberacetat mitreißt.

Da man bei gepufferten Lösungen, zu denen auch die Milch gehört, die Wasserstoffionenkonzentration nicht einfach aus der Menge der zugesetzten Säure er-

messen. Das Ergebnis ist aus der graphischen Darstellung (Abb. 2) zu entnehmen. Es geht daraus hervor, daß die Wasserstoffionenkonzentration bei unseren Titrationen etwa $10^{-6.25}$ betragen hat.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine direkte konduktometrische Chlorbestimmung in der Milch unter den angegebenen Bedingungen möglich ist. Hervorzuheben ist die einfache Handhabung der Apparatur, ferner die kurze Dauer der Titration, die sich nur auf zwei bis drei Minuten beläßt. Außerdem ist die Genauigkeit nicht geringer als bei den bisher üblichen Methoden. Eine der Titrationskurven ist in Abb. 3 wiedergegeben. [A. 15.]

⁵⁾ Vgl. z. B. E. Mislowitzer, „Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten“ (Springer 1928).

Zur Frage der Bestimmung des Zersetzunggrades des Torfes. (Die quantitative Bestimmung der Cellulose.)

Von Dr. WASSILI I. KOMAREWSKY.

Laboratorium des wissenschaftlichen Torfforschungsinstituts „Instorf“, Moskau.

(Eingeg. 23. Januar 1929.)

Bei der Untersuchung des Torfes kommt der Bestimmung seines Zersetzung- oder Verhorfungsgrades eine große theoretische und praktische Bedeutung zu. Bis jetzt herrscht jedoch bezüglich der Frage, was eigentlich unter diesem Begriff zu verstehen ist, keine genügende Klarheit¹⁾. Gegenwärtig gewinnt die Theorie von Fr. Fischer und H. Schrader²⁾ immer mehr Anhänger. Die genannten Forscher weisen nach, daß während der Torf- und Kohlenbildung die Cellulose abgestorbener Pflanzen von Bakterien zerstört, das Lignin jedoch in Huminsubstanzen verwandelt wird. Ohne genauer auf diese Fragen einzugehen, muß bemerkt werden, daß mit dem Alter des Torfes die Menge der unveränderten Cellulose zweifellos abnimmt und daß die quantitative Ermittlung ihres Gehaltes im Torfe ein außerordentlich wichtiges Kriterium bei Bestimmung seines Zersetzunggrades abgibt. Die Cellulose ist der einzige Stoff in der Pflanzenmembran, der in unveränderter Art im Torfe erhalten geblieben ist. Die unbedeutende Menge Lignin, Hemicellulose, wie auch der Eiweiß-, Gerb- und Farbstoffe (in Summa nicht mehr als 5—6%) kann nicht berücksichtigt werden. In Anbetracht dessen ist es meiner Ansicht nach am wichtigsten, als Maß für den Zersetzunggrad des

Torfes die Menge der in ihm enthaltenen unveränderten Cellulose anzunehmen. Außerdem ist für rein praktische Zwecke eine Bestimmung der nichtzersetzten Cellulose außerordentlich wichtig, da sich viele technologische Eigenschaften des Torfs in direkter Abhängigkeit von der Menge der unveränderten Faser (Cellulose) befinden.

In der vor kurzem veröffentlichten Arbeit von K. Hess und W. Komarewsky³⁾ ist über die Ausscheidung von Cellulose aus Torf und über die Untersuchung ihrer Eigenschaften Mitteilung gemacht worden (Drehung der Polarisationsebene von Lösungen im Schweizer-Reagens, Drehwerte des Acetats in Chloroform u. a.). Es zeigte sich, daß die nach unserem Verfahren ausgeschiedene Torfcellulose ihren Eigenschaften nach mit der Pflanzencellulose vollkommen identisch ist. In vorliegender Untersuchung ist eine genaue quantitative Methode ausgearbeitet worden. Es muß bemerkt werden, daß nur eine solche, auf durchaus genaue physikalisch-chemische Messungen (Drehung der Polarisationsebene) begründete Methode uns berechtigt, die ausgeschiedene Cellulose als individuelles, chemisch reines Präparat zu betrachten und hieraus alle weiteren

¹⁾ C. Blacher, Brennstoff-Chem. 6, 46 [1925].

²⁾ F. Fischer u. H. Schrader, Entstehung u. chemische Struktur der Kohle. Essen 1922.

³⁾ K. Hess u. W. Komarewsky, Ztschr. angew. Chem. 41, 541 [1928].

Schlüsse zu ziehen. An einer ganzen Reihe von Analysen gelang es, die Veränderung des Cellulosegehalts mit dem Alter des Torfs (mit der Tiefe) zu verfolgen. Die Menge der Cellulose nimmt mit der Tiefe deutlich ab. Diese Abnahme geht jedoch allmählich vor sich und spricht dafür, daß der Prozeß des Cellulosezerfalls schwerlich so schnell und leicht stattfindet, wie das von vielen Forschern angenommen wird. Zu unseren Versuchen nahmen wir russischen Torf von verschiedenem Zersetzunggrade.

Zuerst wurden sämtliche Torfsorten an der Luft getrocknet, darauf dreimal in einer Handmühle gemahlen und durchgesiebt. In dem auf diese Weise bearbeiteten Torfpulver wurde der Gehalt an Asche und Feuchtigkeit bestimmt (letztere betrug etwa 10%). 10 g dieses Materials werden in die Hülse eines Soxhletapparats gebracht und dann der Reihe nach (jedesmal bis zur völligen Entfärbung des abfließenden Lösungsmittels) mit Äther (27 Stunden), mit Alkohol-Benzol 1:2 (24 Stunden) und von neuem mit Äther (2 Stunden) zur Entfernung von Wachs, Harz und ihrer bituminösen Spaltungsprodukte extrahiert. Hierauf wurde die Hülse mit dem Torf in einen Vakuumexsikkator gestellt, und die Ätherspuren wurden durch zweistündiges Absaugen mit einer Wasserstrahlpumpe entfernt. Bei sämtlichen Operationen mit Torf ist die Trennung der Flüssigkeit vom festen Torfstoff äußerst schwierig, und aus diesem Grunde wurde die weitere Analyse in einem Zentrifugengläse vorgenommen, in dem die Flüssigkeit jedesmal durch 20 Minuten währendes Zentrifugieren (bei 2000 Umläufen pro Minute) von der festen Substanz getrennt wurde. Nach Entfernung des Bitumens wurde der Torf quantitativ in das Zentrifugenglas (das mit einem Glasstopfen versehen ist) gebracht und mit 200 ccm einer 1%igen Natronlauge bearbeitet (12 Stunden).

Diese Operation wiederholten wir zweimal. Die alkalische Flüssigkeit wird durch das Zentrifugieren abgeschieden. Wie früher gezeigt wurde⁴⁾, muß die Bearbeitung mit Alkali zur völligen Entfernung der Huminsäuren 10- bis 12mal wiederholt werden. Bei den weiteren Operationen zur quantitativen Cellulosebestimmung hat jedoch eine völlige Entfernung der Huminsäuren keine wesentliche Bedeutung. Nachdem das Alkali aus dem Inhalte des Glases sorgfältig mit Wasser ausgewaschen ist, beginnt eine abwechselnde Bearbeitung mit Chlordioxyd- und Natriumsulfatlösungen nach E. Schmidt und E. Graumann⁵⁾.

Bei Bearbeitung mit 2%igem Natriumsulfat wird der Inhalt des Glases quantitativ in den Rundkolben gebracht und eine Stunde lang in einem Wasserbade erwärmt. Die Bearbeitung nach Schmidt wird 8- bis 10mal bis zur völligen Unveränderlichkeit der Chlordioxydlösung wiederholt.

Bei den ersten beiden Bearbeitungen benutzten wir 1,5- und 10%ige Chlordioxydlösungen (wie der Kontrollversuch zeigte, verändert solche Lösungen die Torfcellulose nicht), worauf die Konzentration allmählich bis auf 0,25% herabging.

Durch diese Behandlung werden die Huminsubstanzen und das Lignin entfernt, und es verbleibt ein weißer, faseriger Stoff von etwa 4% Asche, der *rohe Cellulose* genannt wird.

Das Präparat wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, in einen Glasfilteriegel gebracht, im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen. Die Bestimmung der reinen Cellulose im erhaltenen Rohprodukte wird durch Auflösen im Schweizer-Reagens und durch nachfolgende Ausfällung mit Essigsäure nach K. Heß⁶⁾ vorgenommen. Etwa 0,6 bis 0,8 g der „rohen Cellulose“ werden mit 1 g trockenem nach Habermann⁷⁾ hergestelltem Kupferhydroxyd vermischt und in einem Meßkolben von 100 ccm mit Alkalilösung leicht benetzt (die Lösung enthält 7,5 Mol. NH₃ und 0,15 Mol. NaOH im Liter).

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ E. Schmidt u. E. Graumann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1860 [1921].

⁶⁾ K. Heß, E. Meßmer u. N. Ljubitsch, LIEBIGS Ann. 444, 315 [1925].

⁷⁾ J. Habermann, Ztschr. anorgan. Chem. 50, 318 [1906].

Nach gleichmäßigem Quellen der Masse gießt man in drei Absätzen Alkalilösung bis zum Meßstrich, schüttelt stark und läßt dann eine Nacht am kühlen Orte abstehen. Am Morgen wird der ungelöste Rest durch Zentrifugieren abgeschieden, mit Alkali vom Schweizer-Reagens gewaschen, und nach Zusammengabe beider Flüssigkeiten wird die reine Cellulose nach Zusatz von 35 bis 50 cm³ Alkohol mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Der Rest wird durch einen Jenaer Glasfilteriegel filtriert, mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen, im Vakuumexsikkator bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet und darauf gewogen. —

Der schneeweisse, faserige, von Asche freie Rückstand ist reine Cellulose, die im Schweizer-Reagens nach K. Heß eine richtige Drehung der Polarisationsebene ergibt, wie das auch in der vorigen Arbeit⁸⁾ gezeigt worden ist. 10 mg Mol. Cu[OH]₂, 4 mg Mol. Cellulose, 20 mg Mol. NaOH und 1000 mg Mol. NH₃ ergeben in 100 cm³ Lösung für sämtliche Torfarten

$$\alpha_{435,8}^{14^\circ} = -3,46^\circ.$$

Der im Schweizer-Reagens unlösliche Rückstand wurde mit Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen. Wir können also die Menge der reinen Cellulose durch Abwiegen des ungelösten Rückstandes und Abziehen der erhaltenen Menge von der „rohen Cellulose“ bestimmen. Es ist interessant, daß die Menge des ungelösten Rückstandes parallel der Abnahme der Cellulosemenge zunimmt, d. h. mit dem Alter des Torfs anwächst. Tabelle 1 bringt die Ergebnisse der Analysen von 20 verschiedenen Torfsorten. Der Gehalt an einzelnen Bestandteilen ist für absolut trockenen Torf in Prozenten berechnet.

Tabelle 1.

Nr. des Torfs	Torfmoor	Tiefe in Metern	Ätherextrakt	Alkohol-Benzol-Extrakt	Asche	Die Substanzen, die durch 1%ige NaOH und ClO ₂ , Na ₂ SO ₃ entfernt wurden	„Röhe Cellulose“	Reine Cellulose	Im Schweizer-Reagens unlöslicher Rückstand
1 2 3 4	Sinjavinskoe	0,5	2,05	8,90	3,55	69,69	15,81	14,80	1,01
		1,0	3,41	10,50	2,83	69,25	14,01	12,49	1,52
		1,5	3,00	11,91	3,69	69,64	11,76	10,16	1,60
		2,0	1,95	8,15	3,48	76,64	9,78	7,80	1,98
5 6 7 8	Tschernorammen-skoe 2	0,5	3,26	7,24	3,76	69,59	16,15	15,20	0,95
		1,0	4,20	5,80	3,00	72,25	14,75	13,51	1,30
		1,5	2,18	7,28	3,96	74,08	12,50	10,80	1,76
		2,0	3,01	7,00	3,41	76,62	9,96	7,96	2,00
9 10 11 12	Tschernorammen-skoe 3	0,5	4,15	7,05	2,98	70,17	15,65	14,56	1,11
		1,0	5,06	7,34	4,10	70,28	13,22	11,98	1,25
		1,5	4,96	8,04	3,81	71,61	11,58	10,02	1,56
		2,0	5,20	9,81	2,91	70,78	11,30	9,50	1,80
13 14 15 16	Ljapinskoje	0,5	7,22	11,28	3,40	63,65	14,45	13,18	1,30
		1,0	5,60	9,60	2,78	68,21	13,81	12,70	1,11
		1,5	6,17	10,79	3,05	68,54	11,45	10,12	1,34
		2,0	8,15	10,86	3,15	67,14	10,70	8,95	1,75
17 18 19 20	Elektropredascha	0,5	5,50	10,17	3,95	63,17	17,21	15,20	2,01
		1,0	5,96	10,27	2,80	66,42	14,55	13,01	1,56
		1,5	6,00	10,71	3,35	67,52	12,42	10,70	1,75
		2,0	6,56	10,65	3,58	69,01	10,20	8,10	2,10

Diese Zeile ist durch Differenz berechnet.

Ohne genauer auf die Ergebnisse der Tabelle 1 einzugehen, halte ich es für nötig, darauf hinzuweisen, daß die Verringerung der Cellulosemenge mit zunehmender Tiefe in ganz bestimmter Weise stattfindet. Diese Verringerung geht jedoch langsam vor sich, und sogar in gut zersetzenen Torfsorten (2 m Tiefe) beträgt die Cellulosemenge 8-9%.

⁸⁾ l. c.

Zum Vergleich bestimmten wir bei vier Torfsorten vom Sinjavinskoje-Torfmoor (Nr. 1, 2, 3, 4) die Cellulosemenge nach Cross und Bevan^{a)}) als der bei Torf-

Tabelle 2.

Torfmoor	Tiefe	Roh-cellulose nach Cross und Bevan	Rohcellulose nach unserem Verfahren	Reine Cellulose nach unserem Verfahren, aus d. Rohcellulose nach Cross und Bevan isoliert	Reincellulose nach unserem Verfahren
Sinjavinskoje	0,5	16,01	15,81	14,00	14,80
	1,0	15,50	14,01	11,97	12,49
	1,5	14,25	11,76	10,02	10,16
	2,0	10,12	9,78	7,50	7,80

a) M. Renker, Über Bestimmungsmethode der Cellulose. Berlin 1910.

analysen am meisten angewandten Methode. Tabelle 2 bringt die erhaltenen Resultate. Die Resultate sind in Prozenten für absolut trockenen Torf gegeben.

In erster Linie ist es klar, daß die nach Cross und Bevan erhaltenen Werte nicht die reine Cellulose ausdrücken. Diese Werte sind etwas größer als die nach unserem Verfahren für die Menge des „rohen“ Produkts erhaltenen. Bei Auflösung der „rohen Cellulose“ von Cross und Bevan im Schweizer-Reagens und bei nachfolgendem Ausfällen war jedoch die Menge der erhaltenen reinen Cellulose merklich niedriger als nach unserem Verfahren. Offenbar zerstört die von Cross und Bevan angewandte Chlorbearbeitung teilweise die Torfcellulose, und aus diesem Grunde ist das Chlordioxydverfahren als das genauere anzusprechen.

[A. 17.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Elektrotechnischer Verein.

Berlin, den 28. Januar 1929.

Im Rahmen der in Gemeinschaft mit der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft und dem Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin veranstalteten Vortragsreihe über elektrische Lichttechnik sprach Dr. W. Köhler über „Elektrische Lichtquellen“.

Zur elektrischen Lichterzeugung steht uns die Ausnutzung der Elektrolumineszenz und der Temperaturstrahlung zu Gebote. Glimmentladung und Bogenentladung dienen zur Einteilung der verschiedenen Lichtquellen. Auf Glimmentladung unter Ausnutzung der positiven Lichtsäule beruhen das Moore-Licht sowie die Edelgasleuchtröhren, die Neonröhren und Röhren mit Neon und Quecksilber. Diese Lampen haben außer für Reklamezwecke noch eine besondere Anwendung für Flugstreckenbeleuchtung gefunden. Zu den Lampen, die mit Glimmentladung an den Elektroden arbeiten, gehören noch die Glimmlampen. Es ist gelungen, die positive Lichtsäule vollkommen zu unterdrücken und nur das negative Glimmlicht zur Beleuchtung zu verwenden; dadurch kann man Lampen für 110 und 220 Volt herstellen. Es sind charakteristische Gleichstromlampen. Von den Lampen mit Bogenentladung an den Elektroden arbeiten die Quecksilberdampflampe, die Quarzlampe und die Neonbogenlampe mit Ausnutzung der positiven Lichtsäule. Die Quecksilberdampflampe ist eine Niederdrucklampe, während die beiden anderen Hochdrucklampen sind, bei welchen die Gasentladung so stark angeregt wird, daß die Lampe vorwiegend zum Temperaturstrahler wird. Außer den bisher genannten Lampen, die mit Lumineszenzstrahlung arbeiten, verwendet die Lichttechnik auch Lampen, die vorwiegend Temperaturstrahler sind, so die Kohlebogenlampe, die Effektkohlenlampe und die Wolfram-bogenlampe. 1855 hat zum erstenmal der deutsche Erfinder Göbel in New York das Schaufenster seines Uhrenladens mit einer elektrischen Lampe beleuchtet, bei der er einen Kohlefaden als Leuchtkörper verwandte. Die Priorität Göbels ist einwandfrei durch einen Patentstreit der Edison-Gesellschaft nachgewiesen. Da man größere Lichtmengen im allgemeinen nicht allein, sondern nur zusammen mit Wärme gewinnen kann, und die Lichtausstrahlung mit steigender Temperatur immer stärker wird und dabei in viel höherem Maße ansteigt als die ausgestrahlte Wärme, ist es vorteilhaft, Leuchtkörper auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen. Man muß ein Material finden, das auf möglichst hohe Temperatur erhitzt werden kann. Die Lichtausbeute ist bei den Osramnitralampen besonders günstig, 20 bis 22 Lm/W gegenüber 10 bis 11 Lm/W bei den gewöhnlichen Wolframdrahtlampen. Durch die Gasfüllung hat man die Verdampfung des Wolframs, das die Temperatur, bis zu der man den Leuchtkörper erhitzen kann, begrenzt, zu verhindern gelernt, und man kann in diesen gasgefüllten Lampen den Leuchtkörper auf eine so hohe Temperatur bringen, daß die Lampen mit hoher Lichtleistung fast nur ein halbes Watt pro Kerze an elektrischer Energie verbrauchen. Man stellt aus den Mineralien zunächst Wolframsäureanhidrit WO_3 her, indem man entweder direkt das Calcium-Wolframat durch Kochen mit Salz-

säure zersetzt oder die fein vermahlenen Mineralien mit Soda verschmilzt und die Schmelze mit Wasser auslaugt und dann durch Zusatz von Salzsäure die Wolframsäure abscheidet. Die Wolframsäure wird dann im Wasserstoffstrom zum metallischen Wolfram reduziert. Man stellt aus Wolfram-Metallpulver durch Pressen unter sehr hohem Druck Wolframstäbe her, die dann gesintert wurden und einem Hämmer- und Ziehprozeß unterworfen werden. Der gehämmerte Draht wird durch Diamantziehsteine gezogen und auf sehr kleine Durchmesser gebracht. Der Drahdurchmesser glattfädiger Vakuumlampen beträgt bei der 220-Volt/40-Watt-Type 0,025 mm, was dem fünf-fachen Durchmesser eines Spinnwebfadens entspricht. Bei der luftleeren Wendeldrahtlampe der Type 110 Volt/25 Watt beträgt der Drahdurchmesser 0,03 mm, was etwa dem halben Durchmesser eines Frauenhaars entspricht. Bei der gasgefüllten Wendeldrahtlampe der Type 220 Volt/25 Watt ist der Drahdurchmesser rund $\frac{1}{10000}$ mm. Die gespritzten Drähte zeigen starke Rekristallisation schon nach kurzer Brenndauer und dadurch Bruchgefahr. Auch bei den gezogenen Wolframdrähten ist nach 750 Brennstunden eine starke Rekristallisation zu bemerken. Man kann durch Zusätze, z. B. durch Thorium-Oxyd, die Rekristallisation wohl zurückdrängen, aber sie nie ganz verhindern. Man ging dann zu den Einkristalldrähten und den Langkristalldrähten über, und die Ausbildung dieser hat zur Entwicklung der Einheitstypen von 15 bis 100 Watt beigetragen. Heute kann man durch die sechs Typen von 15 Watt, 25 Watt, 40 Watt, 60 Watt, 75 Watt und 100 Watt die 45 alten Typen ersetzen. Man verlangt von den Lampen eine möglichst hohe Lichtausbeute; um diese zu erzielen, muß man die Temperatur steigern, dadurch steigt die Verdampfung, und die Lebensdauer der Lampe nimmt ab. Die Glühlampen zeigen durchschnittlich eine Lebensdauer von 1000 Brennstunden. Bei Überspannung gibt die Lampe wohl eine größere Lichtausbeute, besitzt aber geringere Lebensdauer, während bei Unterspannung die Lebensdauer größer ist, die Lichtausbeute dagegen geringer. Man muß die Lampen daher den mittleren Spannungen anpassen. —

Dr. H. Lux: „Beleuchtungskörper und ihre lichttechnischen Baustoffe.“

Die Glühlampen sind in nur sehr wenigen Fällen direkt verwendungsfähig, denn nur ein Teil des Lichts gelangt auf die Fläche, die wir zu beleuchten wünschen. Nicht nur der schlechte Wirkungsgrad verhindert die Verwendung nackter Lichtquellen für die Beleuchtung von Arbeitsplätzen, sondern auch physiologische Momente. Wir müssen daher streben, die Lichtverteilung so zu regeln, daß ein deutliches Sehen gesichert ist. Bei Verwendung einer nackten Glühlampe von 2000 Lumen werden z. B. nur 50 Lumen für die Beleuchtung eines Schreibtisches ausgenutzt, bei einer Tischfläche von einem halben Quadratmeter würden wir damit eine mittlere Lichtstärke von 100 Lux erreichen; es ist unwirtschaftlich, dazu 2000 Lumen aufzuwenden. Zur Regelung der Lichtverteilung dienen katoptische und dioptische Mittel. Zu den erstenen gehören die Reflektoren, zu den letzteren Linsen und Prismen. Vortr. bespricht die Leuchten mit Reflektoren, die aus Metall, aus Opal oder Milchglas, Prismenglas oder dünnem Alabaster und Marmor hergestellt werden. Ist der Reflektor innen poliert und versilbert, so tritt spiegelnde Reflexion auf, bei mattierter