

läßt auch das Spülwasser jeweils abtropfen und dann bei geschlossenem Hahn noch 10 min  $H_2S$  durch die Flüssigkeit nachperlen.

Dann löscht man die Flamme am Gasentwickler und schließt bald nachher den Hahn (der kleine  $H_2S$ -Überdruck spielt keine Rolle). Der  $Sb_2S_3$ -Niederschlag setzt sich ab, die Lösung beginnt abzutropfen. Man stellt jetzt die Hähne um und saugt die ganze Flüssigkeit aus Filtertiegel und Verlängerungsrohr ab. Der Stopfen am Tropftrichter wird abgenommen, die Spitze des Trichters abgespritzt und mit Gummifahne abgewischt. Der Niederschlag wird dreimal mit dem in der 1. Gaswaschflasche bereiteten, schwach essigsäuren  $H_2S$ -Wasser gewaschen. Nach Abspülen und Abwischen des Verlängerungszylinders nimmt man diesen ab. Zuletzt wird der Tiegel aus dem Vorstoß gehoben und 2—3 h bei 240—260° im  $CO_2$ -Strom im Aluminiumblock getrocknet.

#### Bestimmungen nach diesem Verfahren:

gefunden	benützte Menge
0,2297 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1970 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$
0,2202 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1968 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$
0,2296 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1970 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$
0,2300 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1971 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$

#### Kontrollbestimmungen nach dem alten Verfahren:

gefunden	benützte Menge
0,2298 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1970 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$
0,2300 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1971 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$

#### Neu angesetzte Stammlösung, neues Verfahren:

gefunden	benützte Menge
0,2310 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1960 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$
0,2305 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1978 g $Sb_2O_3$	0,2 g $Sb_2O_3$

Diese zweite Stammlösung soll weiterhin zu Trennungen Sb—Cu verwendet werden. Deshalb muß der Niederschlag von  $Sb_2S_3$  auf dem Tiegel selbst in Ammoniumpolysulfidlösung aufgenommen und durch Ansäuern gefällt und nochmals bestimmt werden.

gefunden	Ausgangsmenge
0,2288 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1902 g $Sb_2O_3$	0,1970 g $Sb_2O_3$

Bedenkt man die Vielfältigkeit der Operationen, so ist das Ergebnis als befriedigend anzusehen.

## 2. Ausfällung von CuS und elektroanalytische Bestimmung als metallisches Kupfer.

Die Arbeitsweise entspricht in allen Handgriffen der  $Sb_2S_3$ -Fällung.

Der bei der Auflösung von Metallsulfiden durch Salpetersäure gebildete klumpige Schwefel läßt sich in warmer konz. Schwefelsäure unter Nitratzusatz vollkommen auflösen. Jetzt kann man im Filtrat die Salpetersäure durch Eindampfen mit der vorhandenen Schwefelsäure vertreiben und die schwach schwefelsaure Lösung elektroanalytisch auswerten.

gefunden	Ausgangsmenge
0,0497 g Cu	0,0498 g Cu
0,0499 g Cu	0,0498 g Cu

Auch diese Werte sind, zumal in Anbetracht der schwierigen Auflösung des Schwefels, befriedigend. Sie sind für uns nur insofern interessant, als sie als Unterlage dienen für die jetzt folgende Trennung.

## 3. Fällung von $Sb_2S_3$ + CuS. Trennung der Komponenten. Bestimmung von $Sb_2S_3$ und Cu.

In den Tropftrichter der Fällungsapparatur pipettiert man je 20 cm<sup>3</sup> der Sb- und Cu-Lösungen. Sollte eine Trübung von  $SbOCl$  auftreten, so genügen einige Tropfen HCl zur Klärung. Die gemeinsame Fällung beider Sulfide geht nach 1. vonstatten, ebenso die Auslaugung von  $Sb_2S_3$  aus dem gemeinsamen Niederschlag durch 8—10malige Behandlung mit Ammoniumpolysulfid. Das Filtrat wird nach 1. essigsäure gemacht, das  $Sb_2S_3$  als solches gewogen und im Aluminiumblock unter  $CO_2$ -Durchleiten zur Konstanz gebracht.

Der auf dem Filter verbleibende CuS-Anteil des Niederschlages wird nun nach 2. mit heißer konz.  $HNO_3$  behandelt, das Filtrat abgesaugt, der Schwefelklumpen mit  $H_2SO_4$  +  $NaNO_3$  aufgeschlossen und wieder auf den Tiegel gebracht. Die vereinigten Filtrate werden nach Abdampfen der  $HNO_3$  elektroanalytisch.

gefunden	Ausgangsmenge
0,2284 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1960 g $Sb_2O_3$	0,1970 g $Sb_2O_3$
0,2280 g $Sb_2S_3$ entsprechend 0,1965 g $Sb_2O_3$	0,1979 g $Sb_2O_3$
0,0496 g Cu	0,0498 g Cu
0,0494 g Cu	0,0498 g Cu

Man wird selbstverständlich nur im Notfall Kupfer auf dem hier beschriebenen Wege ermitteln. Die Beispiele dienen lediglich zur Klarstellung der Versuchsmethodik, die z. B. bei der Antimonbestimmung zweifellos von praktischem Wert bleibt. Das Wiederauffinden der Ausgangsstoffe scheint in befriedigender, bequemer, sauberer Weise möglich. Den Analytikern wird die Genauigkeitssteigerung beim Durcharbeiten der Handgriffe leicht möglich sein.

## 4. Qualitativer Versuch über die gleichzeitige Fällbarkeit von Arsen und Cadmium.

Bei den bisher geübten Verfahren ergibt sich leicht eine Schwierigkeit, weil As oder Sb aus stark salzsaurer Lösung fällt, Cd dagegen vollständig nur aus einer schwach sauren Lösung. Um festzustellen, ob eine gemeinsame Fällung von As und Cd nach dem neuen Verfahren möglich ist, wurde folgender qualitativer Versuch ausgeführt:

0,2 g  $As_2O_3$  werden in 5 ccm<sup>3</sup> konz. HCl durch Kochen gelöst; darauf werden 0,2 g  $3CdSO_4 + 8H_2O$  zugefügt. Diese Lösung wird mit Wasser auf 40 cm<sup>3</sup> verdünnt. Jetzt wird in dem neuen Apparat mit  $H_2S$  ausgefällt. Es entsteht ein schöner gelber Niederschlag von  $As_2S_3 + CdS$ . Nach dem Absaugen wird das Filtrat ammoniakalisch gemacht und außerdem Ammoniumsulfid zugefügt. Die Lösung bleibt vollkommen klar. Wäre eine Trübung erfolgt, so hätte diese den Durchgang von Cd angezeigt. So aber ist einwandfrei nachgewiesen, daß alles CdS ausgefallen ist unter Bedingungen, bei denen auch die vollkommene Fällung von  $As_2S_3$  sicher ist.

Herrn Dr. K. Rehm danke ich für wertvolle Ratschläge bei Ausführung der Arbeit, Herrn G. Theile für Ausführung der Analysen. [A. 128.]

# Methode zur Bestimmung des vergärbaren Zuckers in Sulfitablaugen

Von Dr. R. SCHEPP und Dr. G. KRETZSCHMAR

Aus dem Zentrallaboratorium der Aschaffenburg-Zellstoffwerke Pirna

Eingeg. 14. Dezember 1937

Zur Bestimmung der gärfähigen Zucker in Sulfitablaugen fehlte es bisher an einer genauen Methode. Die Kenntnis der Zuckergehalte ist aber zur Betriebsüberwachung der Spiritusfabrikation erforderlich, denn der Wirkungsgrad einer Anlage kann nur errechnet werden auf Grund der verarbeiteten Zuckermenge. Auch die Kontrolle der Gärung erfolgt am einfachsten durch Zuckerbestimmungen vor und nach der Vergärung.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes mit Hilfe chemischer Methoden, z. B. der Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehling-Lösung, kommt für Sulfitablaugen nicht in Frage, da mehr reduzierende Stoffe zugegen sind, als dem Hexosegehalt entspricht. Man ist infolgedessen auf biologische Methoden angewiesen und muß deren typische Nachteile in Kauf nehmen.

Die Zuckergehalte in den Sulfitablaugen sind verhältnismäßig gering und schwanken in den meisten Fällen zwischen 1,0 und 3,0%. Da große Flüssigkeitsmengen zur Verarbeitung kommen, wirkt sich ein analytischer Fehler prozentual sehr stark aus, und an die Genauigkeit der Methode müssen infolgedessen die allergrößten Anforderungen gestellt werden. Ganz besonders wirken sich Analysenfehler naturgemäß bei der für die Betriebskontrolle besonders wichtigen Feststellung des Endvergärungsgrades aus, also bei der Erfassung des Zuckers, der in der entgeisteten Schlempe noch unvergoren blieb. Die Werte der anfallenden Zucker- bzw. Alkoholmengen müssen zumindest auf Zehntel-Pozente genau gefordert werden. Für die Ermittlung von Verlusten spielen sogar die Hundertstel-Prozente eine ausschlaggebende Rolle, denn

in Sulfitspiritbetrieben können 0,1 Vol.-Proz. Mehrausbeute an Alkohol 10—15% der gesamten Produktion bedeuten.

Mit den in der Praxis üblichen Verfahren zur Bestimmung der vergärbaren Zucker sucht man entweder den durch die fermentativen Funktionen der Hefe entstehenden Alkohol oder das als weiteres Hauptprodukt freiwerdende Kohlendioxyd zu erfassen. Die durch aräometrische bzw. pyknometrische Untersuchung der Destillate oder auf andere Weise gefundene Alkoholmenge darf jedoch nur dann der Umrechnung auf die vergorene Zuckermenge zugrunde gelegt werden, wenn eine 24stündige Gärzeit nicht überschritten wurde. Bei längerer Gärdauer tritt nämlich ein erheblicher Alkoholschwund ein, der auf die Assimilationstätigkeit wilder Hefen zurückzuführen ist. Diese sind infolge des reichlichen, den normalen cellulären Sättigungsgrad um ein Mehrfaches überschreitenden Hefezusatzes — wie er bei Untersuchungen von Proben üblich ist — in erhöhtem Maße vorhanden. In solchen Fällen gibt allein die Ermittlung der entwickelten Kohlendioxydmenge Aufschluß über die ursprüngliche Zuckerkonzentration. Dieses Gas wird entweder volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt. Den gebräuchlichen Methoden haften aber erhebliche Mängel an, so daß die Ergebnisse nicht zuverlässig sind. Das Wägungsverfahren, d. h. die unmittelbare Berechnung des Kohlendioxyds aus dem Gewichtsverlust eines Gärkolbens, gibt einigermassen brauchbare Ergebnisse nur dann, wenn höhere Zuckerkonzentrationen vorliegen, bei denen ein Verlust von Zehntelgramm  $\text{CO}_2$  unwichtig ist. Handelt es sich aber um Konzentrationen, die niedriger als 2 und 3% sind, so sind die Fehler, die z. B. durch Nichterfassung des gelösten oder über der Flüssigkeit lagernden  $\text{CO}_2$  entstehen, bedeutungsvoll. Außerdem ist es dann unbedingt erforderlich, die Gärgefäße mit der analytischen Waage zu wägen, was wiederum zur Voraussetzung hat, daß sie eine zuträgliche Größe besitzen.

Ebenso kann die Feststellung des  $\text{CO}_2$ -Volumens, etwa mit Hilfe der vielfach benutzten „Präzisions-Gärungs-Saccharimeter“ oder der verschiedenen Gärröhrchen nur wenig Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben. Selbst wenn damit mehr als zwei Bestimmungen von ein und derselben Maische ausgeführt werden, ist der daraus errechenbare Durchschnittswert nur selten richtig, weil die erhaltenen Einzelwerte zu stark voneinander abweichen. Es treten oftmals Differenzen auf, die bei Zuckerkonzentrationen von 2,5% 0,5% noch übersteigen.

Die analytische Chemie ermittelt i. allg. das Kohlendioxyd quantitativ durch Absorption mit Kalilauge oder Natronkalk. Im folgenden ist eine Apparatur beschrieben, in der die Maischeprobe vergoren und das entwickelte  $\text{CO}_2$  von Natronkalk aufgenommen wird. Die Apparatur gestattet die Erfassung der gesamten  $\text{CO}_2$ -Menge.

#### Beschreibung der Apparatur<sup>1)</sup>

Die Vergärung der zuckerhaltigen Flüssigkeit findet in einer Waschflasche (1) statt. Das dabei entweichende Kohlendioxyd wird in 2 Chlorcalciumabsorptionsgefäßen (2, 3) getrocknet und danach in einem weiteren Gefäß (4) von Natronkalk absorbiert. Nach Beendigung der Gärung wird es mittels Stickstoff aus Flüssigkeit und Verbindungsteilen der Apparatur restlos entfernt (5) (Jenaer Glasfritte). Der Stickstoff wird zuvor mit Kalilauge oder Barytwasser von etwaigen Verunreinigungen durch  $\text{CO}_2$  gereinigt. Hinter dem Natronkalkrohr befindet sich ein weiteres U-Rohr (7) mit Chlorcalcium und Natronkalk, das Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft fernhalten soll. Die Schliffaufsätze sind durch Spiralfedern und die Hahnstopfen durch Gummiringe befestigt.

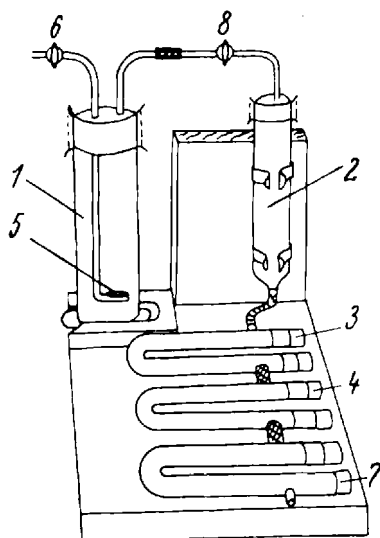


Abb. 1.

Die Feuchtigkeit absorbierenden Teile werden mit reinstem Chlorcalcium, dessen

<sup>1)</sup> Die als Musterschutz angemeldete Apparatur ist im Handel.

Gehalt an CaO möglichst gering ist, gefüllt und mit Watte abgedichtet. Vor Einführung in die Apparatur leite man durch sie 3 h einen mäßigen Kohlendioxydstrom, um die darin vorhandenen  $\text{CO}_2$  absorbierenden Verunreinigungen (besonders CaO) abzusättigen. Daraufhin wird durch Einleiten von Stickstoff das überschüssige Kohlendioxyd wieder entfernt. Die U-Röhrchen für die Absorption des  $\text{CO}_2$  werden mit reinstem, mittelkörnigem Natronkalk beschickt und danach gewogen. Bei 20 g Inhalt darf die Zunahme durch Kohlendioxyd 5 g auf keinen Fall überschreiten, da der Natronkalk i. allg. nur den vierten Teil seines Gewichtes von diesem Gas aufnehmen kann.

#### Ausführungsbeispiel.

Die Gärgefäße werden mit je 100 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Zuckerlösung oder Maische gefüllt. (Diese Flüssigkeiten sind zuvor in der üblichen Weise — Einstellen der Reaktion, Zusatz von Nährsalzen, Entfernung von Hefegiften usw. — für die Vergärung vorzubereiten). Liegen Zuckerkonzentrationen unter 3% vor, so können die normalen, unverdünnten Lösungen genommen werden; bei 3 bis 6% ist im Verhältnis 1:1, bei 6 bis 12% im Verhältnis 1:2 usf. mit Wasser zu verdünnen. Danach füge man etwa 2 g Preßhefe, möglichst als breiige Aufschwemmung in Wasser, um von vornherein eine gute Verteilung der Zellen im Nährsubstrat zu erhalten, hinzu.

Sind die Gefäße der Apparatur gefüllt und dicht verschlossen, so stellt man durch Öffnen des Hahnes 8 die Verbindung von Entwicklungs- und Absorptionsgefäß her und bringt die Saccharimeter in einen Raum oder Brutschrank, dessen Temperatur 32—37° beträgt. Man läßt die für den jeweiligen Betrieb übliche Zeit gären, i. allg. genügen bei der angegebenen Hefekonzentration und bei Verwendung von akklimatisierter Hefe 24 h, und leitet (Hahn 6) 2 h Stickstoff durch die Apparatur (2 Blasen pro s). Für Reihenuntersuchungen schließt man die Saccharimeter an ein Verteilungsrohr an. Nach dem Durchleiten wird die Gewichtszunahme des Natronkalkröhrchens festgestellt; sie gibt die Menge  $\text{CO}_2$  an, die bei der Vergärung frei geworden ist.

#### Berechnung.

Für die Berechnung der Ausbeute kann ohne Bedenken die Umsetzung nach der alten Gay-Lussacschen Gleichung



angenommen werden. Nach ihr entstehen aus 180 g Glucose 88 g  $\text{CO}_2$  und 92 g Alkohol. Einer Menge von 1 g  $\text{CO}_2$  entspricht also

$$\frac{180}{88} \text{ g} = 2,0454 \text{ g Glucose (log} = 0,31079\text{)}.$$

Die erhaltene  $\text{CO}_2$ -Menge ist demnach mit 2,0454 zu multiplizieren, um den Gehalt der Proben an vergärbarem Zucker zu bekommen.

Werden zuckerhaltige Flüssigkeiten untersucht, die der gewöhnlichen käuflichen Bäckerhefe nicht ohne weiteres zusagen, z. B. Sulfitablaugen, so ist es unbedingt notwendig, eine Hefe zu verwenden, die sich dem betr. Medium angepaßt hat. Durch Zentrifugieren der gärenden Maische oder durch Abzapfen des Bodensatzes der Gärbottiche und nachfolgende Reinigung durch Abnutschen läßt sich diese leicht gewinnen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die akklimatisierte Hefe meist auch fähig ist, schwerer vergärbare Zucker, wie Galaktose, anzugreifen, was die gewöhnliche Bäckerhefe erst nach längerer Gärzeit (48 h und länger) vermag. Diese Maßnahme ist nicht erforderlich, sobald die zu untersuchende Maische nur leicht vergärbare Zucker wie Glucose, Mannose, Laevulose enthält.

Mit allen physiologischen Methoden bestimmen wir allerdings niemals den wahren Gehalt an vergärbarem Zucker, da ein Teil davon für den Aufbau der Zellen verbraucht wird und der Umsetzung zu Alkohol verlorengeht. Für die Alkoholindustrie ist dieser Verlust insofern bedeutungslos, weil dort nur die tatsächlich in Alkohol umsetzbare Menge interessiert.

Zur Kontrolle kann noch der Alkoholgehalt der vergorenen Proben ermittelt werden; es sind dann jedoch von dem dabei gefundenen Wert die in der Maische u. U. bereits vorhanden gewesenen Alkoholmengen abzuziehen. Diese Kontrollbestimmung darf aber nur ausgeführt werden, wenn eine Gärzeit von 24 h nicht überschritten wurde bzw. wenn sich auf der Oberfläche der Proben keine Kahlhaut entwickelt hatte.

Die von uns beschriebene Methode der Zuckerbestimmung wurde im Zentrallaboratorium der *Aschaffenburger Zellstoffwerke Aktiengesellschaft* durch Reihenversuche mit Sulfitablauge, Glucoselösung usw. und Betriebskontrollen

in der Brennerei einer Spiritusfabrik des Konzerns eingehend auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit geprüft. Parallelbestimmungen gleicher Maischeproben lieferten Ergebnisse, die miteinander in sehr gutem Einklang standen. Folgende Werte konnten z. B. aus solchen Vergleichsversuchen erzielt werden:

Versuch	Gramm CO <sub>2</sub> aus 100 cm <sup>3</sup> Maische	Errechner Zuckergehalt
Ia	0,6882	1,408 (1,41)
Ib	0,6908	1,413 (1,41)
IIa	0,1786	0,3653 (0,37)
Ib	0,1812	0,3706 (0,37)
IIIa	1,5390	3,136 (3,14)
Ib	1,5215	3,112 (3,11)

Die auf diese Weise bestimmte CO<sub>2</sub>-Menge entspricht vollkommen der Alkoholmenge, die man mit Hilfe des Pyknometers im neutralen Destillat der nicht länger als 24 h vergorenen Proben findet. Es ist nur, wie schon betont, der evtl. Alkoholgehalt des zu untersuchenden Materials zu berücksichtigen. Dieser beträgt z. B. bei Sulfitablaugen 0,05 bis 0,08 Vol.-%, wobei es sich aber in der Hauptsache um Methylalkohol handelt. Zur Feststellung derartiger geringer Mengen, wie überhaupt zur Untersuchung der Destillate auf Alkohol bis auf die Hundertstel-Prozente, darf nicht das Aräometer verwendet werden.

Eine Prüfung der Saccharimeter auf ihre Brauchbarkeit mit Glucoselösungen von bekanntem Gehalt ist nicht möglich, da aus 100 Teilen dieses Zuckers nicht 51,11 Teile Alkohol (absolut) und 48,89 Teile Kohlendioxyd gebildet werden. Wir erzielten Ausbeuten, die, je nach den Versuchsbedingungen, um 10–20% niedriger lagen. Es muß berücksichtigt werden, daß die Hefe ein Quantum des gebotenen Zuckers assimiliert, da sie ihren Bedarf an Kohlenstoff nicht aus dem Kohlendioxyd der Luft decken kann. Bei der Prüfung unseres Verfahrens mit eingestellten Glucoselösungen stimmte aber der Alkoholgehalt der vergorenen Proben mit der entsprechenden CO<sub>2</sub>-Menge, der Gay-Lussacschen Gleichung entsprechend, überein.

Als mögliche Fehlerquellen kommen CO<sub>2</sub>-Verluste in Frage, sobald Verschlüsse der Apparatur undicht geworden

sind. Die Verluste durch Diffusion aus den Gummiverbindungen sind unbedeutend. Ebenso ist es unmöglich, daß in der Flüssigkeit so viel Kohlendioxyd verbleibt, daß dadurch die Ergebnisse beeinflusst würden; beim Erhitzen der Proben mit Bariumhydroxyd ist CO<sub>2</sub> nicht mehr nachweisbar. Durch Behandlung der CaCl<sub>2</sub>-Füllung mit CO<sub>2</sub> wird ferner vermieden, daß Gärungskohlensäure durch Verunreinigungen des Chlorcalciums mit kohlendioxydabsorbierenden Substanzen (besonders CaO) verlorengeht.

Dieses Verfahren gestattet die Ermittlung der vergärbaren Zucker außer in Sulfitablaugen natürlich auch in den verschiedensten anderen Maischen und Würzen (z. B. Obst-, Melasse-, Holzzuckermaischen) sowie im Urin, Serum, Gewebsausgüssen usw. Es ermöglicht die genaue Erfassung der Hundertstel-Prozente und eignet sich daher besonders für die Schlempekontrolle, d. h. für die Bestimmung des Endvergärungsgrades. Da auch die Gär- und Triebkraft von Heferassen durch gravimetrische Messung des bei Vergärung von Standardlösungen auftretenden Kohlendioxyds erfolgt, kann ebenfalls nach der von uns beschriebenen Methode verfahren werden. Weiterhin kann die Kohlendioxydbestimmung in Bier und anderen Getränken oder, unter Ausschaltung des Gärgefäßes, die CO<sub>2</sub>-Bestimmung in Gasgemischen (Untersuchung der Luft des Gärtraumes) damit durchgeführt werden. Unsere Methode ermöglicht die Kontrolle des Gärverlaufes und die Aufstellung genauer Gärkurven, wie sie besonders bei Änderungen des Arbeitsschemas im Betrieb oder bei Störungen notwendig ist.

Da, wie anfangs beschrieben, die Genauigkeit der Methode von ausschlaggebender praktischer Bedeutung ist, muß die umständlichere und zeitraubendere Arbeitsweise, im Gegensatz zu den üblichen Saccharimeterbestimmungen, in Kauf genommen werden. Es ist aber zu bedenken, daß es vorteilhafter ist, täglich wenige genaue Analyseergebnisse zu besitzen als viele, deren Fehler so hoch liegen, daß sie Verluste im Betrieb nicht erkennen lassen. [A. 2.]

## ZUSCHRIFTEN

### Beschaffung von Insektiziden pflanzlichen Ursprungs aus in Deutschland vorhandenen Rohstoffen.

Von Dr.-Ing. F. W. Freise, Rio de Janeiro.

Die Arbeit von Sprengel „Wissenschaftliche Fortschritte auf dem Gebiete chemischer Insektizide“<sup>1)</sup> gab die Veranlassung zur Vorlage nachstehender Anregungen; es soll in ihnen auf die Möglichkeit der Ausnutzung einer Rohstoffquelle aufmerksam gemacht werden, welche bisher anscheinend vollständig unbeachtet geblieben ist. Gedacht wird hier an die Verarbeitungsabfälle ausländischer Edelhölzer in Gestalt von Sägemehl, Maschinenspänen, Schleifpulver. Obwohl die Einfuhr an derartigen Hölzern, namentlich amerikanischen und afrikanischen Ursprungs, aus devisenpolitischen Rücksichten ziemlich weitgehend gedrosselt ist, führt das Reich immer noch eine stattliche Zahl von Tonnen in Gestalt von Holzblöcken ein. Wenn auch der Rohstoff wohl im allgemeinen einer sehr sorgsamten Verwertung zugeführt wird, bei welcher auch kleine Abfallstücke noch z. B. zu Bürstendeckeln, Messerheften, Spielfiguren, Knöpfen, Einlegeplättchen u. dgl. benutzt werden können und auch weitgehend benutzt werden, bleibt auf dem Wege eine Menge Stoff in Gestalt der erwähnten Abfälle liegen, um im besten Falle unter dem Dampfkessel verfeuert zu werden. Der medizinischen Wissenschaft, insbesondere ihrem Teilgebiet der Gewerbepathologie, ist es seit längerer Zeit bekannt, daß in recht zahlreichen der erwähnten Holzarten geradezu enorme Giftenergien aufgespeichert sind, welche auch bei jahrelanger Lagerung des Holzes fast ungemindert erhalten bleiben<sup>2)</sup>. In langjähriger beruflicher Tätig-

keit mit ausländischen, vornehmlich brasilianischen, Werkhölzern des Überseehandels fand Vf.<sup>3,4)</sup> ätherische Öle, Harze, Wachse, Balsame, „Bitterstoffe“, Saponine, Alkaloide und andere Inhaltsstoffe als Träger der Giftenergie; erst ein geringer Teil dieser Inhaltsstoffe ist näher untersucht. Obwohl ein nicht unbedeutender Anteil dieser Giftstoffe unter der Reibungswärme der verarbeitenden Werkzeuge verlorengeht, ist bei „frischen“ Abfällen, d. h. solchen, welche nicht durch Verwitterung oder Auslaugung geschädigt sind, noch auf 40–55, im Durchschnitt 45 kg zu Insektiziden verarbeitbarer Substanz in der Tonne Abfälle zu rechnen, welche, da nur mit der Arbeit der Erfassung und Zusammenführung belastet, zu sehr niedrigem Preise verfügbar ist.

Ob der Abfall, zu Feinstaub reduziert, unmittelbar verwertbar ist, soll hier nicht entschieden werden<sup>5)</sup>, ebensowenig sollen der deutschen chemischen Industrie Richtlinien gegeben werden für den Aufschluß des Rohstoffes. Soweit afrikanische Edelhölzer in Betracht kommen, soll nur auf die insektiziden Inhalte der Abfälle der folgenden Handelshölzer hingewiesen werden: Kamerun-Mahagoni, Nigeria-Abachi, Okoumé, Kamerun-Kambala, Bongossiholz. Von Hölzern sonstiger Herkunft verdienen Aufmerksamkeit: westindisches Buchsbaumholz, Paraguay-Palo santo, westindisches Pockholz, Teak.

<sup>3)</sup> Freise, Gesundheitsschädigungen durch Arbeiten mit giftigen Hölzern, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 3, 1 [1932].

<sup>4)</sup> Freise, Vergiftungen durch brasilianische Werkhölzer, in Sammlung von Vergiftungsfällen (Verlag F. C. W. Vogel, Berlin): I. (Cocoboloholz, Grünherzholz) Bd. 7, Nr. C. 29, S. C. 1 [1936]; II. (Jacaréubholz, Seidenholz) Bd. 7, Nr. C. 33, S. C. 61 [1936]; III. (Apocynaceenhölzer, Palmenholz) Bd. 8, Nr. C. 37, S. C. 13 [1937].

<sup>5)</sup> Von der Feinzerkleinerung von Drogenrinden (z. B. Simaruba, Pseudo-Condurango, Paracoto) anfallender Feinstaub, etwa bis zu 20 µ Korngröße, ist unmittelbar als Insektizid (Darmgift, Oberflächenätzgift) brauchbar, wie bei eigener Drogenaufbereitung festgestellt werden konnte.