

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 19.

## Asbest-Luftbad.

Von

Dr. S. Cerhez.

Wie Fig. 219 zeigt, besteht obiges Luftbad aus einer Asbestschale mit flachem Rand, auf welchen ein durchbrochener Helm aufgesetzt und durch Messingklammern fixirt werden kann. Auf den Helm passen drei

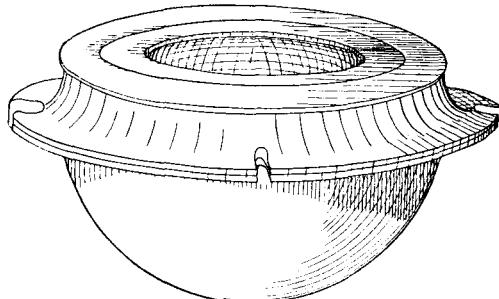


Fig. 219.

Kochringe, ebenfalls aus Asbest. Der Apparat gestattet, eine beliebige Temperatur constant einzuhalten und ermöglicht, in  $\frac{1}{3}$  der Zeit, welche ein Wasser- oder Sandbad erfordern würde, die Verdampfung zu beenden.

Fig. 220 zeigt ein gewöhnliches Becherglas (hohe Form), in welches ein luftdicht eingeschliffener Helm mit Abflussrohr passt,

welches in Fällen, wo Säuren abgedampft werden, sehr gute Dienste leistet. Besonders bequem ist der Apparat bei quantitativen Bestimmungen, da das Becherglas ohne Weiteres nach beendigter Destillation auf jeder Waage gewogen werden kann. Die entweichenden Dämpfe

aber können in Flüssigkeiten geleitet werden, welche dieselben chemisch binden und mithin unschädlich machen.

Beide Apparate fertigt die Firma F. Hugershoff in Leipzig.

Bukarest, Chemisches Institut.

Ch. 95.

## Quantitative Bestimmung der Cellulose.

Von

Dr. Gerhard Lange.

Im Jahre 1889 veröffentlichte ich ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Cellulose<sup>1)</sup>, welches ich als recht empfehlenswerth bezeichnen konnte. J. König hat diese Methode, das sei hier beiläufig bemerkt, in sein Handbuch „Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“, 1891, aufgenommen. Nach meinen damaligen Erfahrungen war meine Methode für sehr viele cellulosehaltige Materialien anwendbar; namentlich für die Cellulosebestimmung in Futtermitteln, Holzarten, Faeces von Herbivoren, Torf u. s. w. Ich habe mich nun seither vielfach mit einer weiteren Vereinfachung der Cellulosebestimmung beschäftigt und möchte im Folgenden mittheilen, wie eine solche leicht, sicher und schnell auszuführen ist.

Die 1889 veröffentlichte Methode gründet sich auf die Beobachtung Hoppe-Seyler's<sup>2)</sup>, dass Cellulose beim Schmelzen mit stärkstem Alkali bis zu 200° merkbar nicht angegriffen wird. Diese Beobachtung, welche ich als früherer Assistent Hoppe-Seyler's bei mannigfachen für denselben ausgeführten Versuchen, ferner bei meinen Arbeiten über das Lignin, die Ligninsäuren u. s. w., als sicher bestätigen konnte, ist für mich zur Thatsache geworden. Die Holzsubstanz wird durch den Schmelzprocess in Cellulose und Ligninsäure gespalten; Stärkemehl, Proteine, Fett Zuckerarten, wie solche in Futtermitteln u. s. w. vorhanden, werden durch denselben derartig umgewandelt, dass die Cellulose ohne grosse Mühe quantitativ abzutrennen und rein zu erhalten ist. Ich möchte im Folgenden den Gang meines vor 6 Jahren mitgetheilten Verfahrens kurz recapituliren:

Je 5 bis 10 g der auf ihren Cellulosegehalt zu untersuchenden Substanz werden mit dem 3 bis 4fachen Gewicht reinen Ätzalkalis und etwa 30 bis 40 cc dest. Wassers in eine geräumige, steile, tubulirte Retorte gebracht, und wird diese nach dem Schliessen

<sup>1)</sup> Zft. f. physiolog. Chemie. 14, 3. S. 283.

<sup>2)</sup> Zft. f. physiolog. Chemie. 13, 84.

durch einen durchbohrten, ein Thermometer haltenden, Kork im Ölbad vorsichtig, unter anfänglich häufigem Umschwenken, auf etwa 140 bis 150° erhitzt. Die Temperatur des Ölbades ist stets sorgfältig zu reguliren. Bei etwa 140° tritt unter lebhaftem Aufschäumen das Sieden ein. Nach und nach wird die Temperatur des Ölbades auf 180° gesteigert und die Retorte bei dieser Temperatur etwa 1 Stunde lang, bis zum Zusammenfallen und Eintrocknen des Retorteninhaltens, belassen. Die Reaction ist dann zu Ende. — Nach Abkühlen auf etwa 70 bis 80° wird die Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen und unter gehörigem Auswaschen quantitativ in ein Becherglas gebracht, nach völligem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und so ein dickflockiger Niederschlag erhalten, durchsetzt von Cellulosetheilchen. Der Inhalt des Becherglases wird durch Natronlauge ganz schwach alkalisch gemacht und so ein nur aus Cellulose bestehender Niederschlag erhalten; die andern mitausgefallten Substanzen lösen sich wieder. Dieser Cellulose-Niederschlag muss nun abgesaugt, nacheinander mit heissem Wasser, mit Alkohol, dann mit Äther ausgespült und ausgelaugt, und dann getrocknet werden. Durch Abzug der Asche von dem Gewicht des getrockneten Niederschlags wird der Gehalt an reiner Cellulose gefunden. Weiterer Einzelheiten halber verweise ich auf die Originalmittheilung. Der vorstehend kurz geschilderte Process beansprucht bei einiger Übung nur 5 bis 6 Stunden für die Bestimmung der Cellulose und liefert recht genaue Resultate.

Ich bemerke zu obigen Ausführungen noch, dass nur bei fettreichen Substanzen, wie Futtermehlen, Ölkuchen, Cacaosorten u. s. w. vorheriges Entfetten der zur Cellulosebestimmung benutzten Portionen erforderlich ist. Bei der Analyse von fettarmen Substanzen z. B. Brotsorten ist das unnöthig, da das Ausspülen mit Alkohol und Äther das Fett bez. die gebildeten Seifen entfernt. Die Stärke, das Hergummi, die Zuckerarten u. s. w. der Futtermittel, Holzsorten u. s. w. werden durch den Schmelzprocess in alkalilösliche Huminkörper übergeführt, während die stickstoffhaltigen Bestandtheile zersetzt werden. Diese Zersetzungssproducte sind in den Retorten vorgelegten, Kühlvorlagen leicht zu erhalten.

In meiner 1889 veröffentlichten Abhandlung habe ich eine ganze Anzahl von Zahlen belegen mitgetheilt. Diese Zahlen liefern von Neuem den Beweis, dass die F. Schulze'sche Methode, wie C. Krauch schon früher be-

hauptet hat<sup>3)</sup>, zu niedrige Zahlen für den Cellulosegehalt gibt, dass durch dieselbe die Cellulose in der That angegriffen und theilweise zerstört wird. Ich habe nun während der letzten Jahre die nach meinem oben mitgetheilten Verfahren erhaltenen Resultate mit denen von Cellulosebestimmungen nach dem sog. „Weenderverfahren“, nach dem Verfahren von Holdefleiss, dem von W. Hoffmeister verglichen und konnte an der Hand zahlreicher Versuche und Untersuchungen feststellen, dass durch die Behandlung mit stärkstem schmelzenden Ätzkali, in der Art wie oben beschrieben und wie weiter unten folgt ausgeführt, nicht nur die von E. Schulze<sup>4)</sup> mit Hemi-Cellulose bezeichneten Holzmembranbestandtheile sämmtlich umgewandelt werden in alkalilösliche Huminsubstanzen, sondern dass auch die durch sehr verdünnte heisse Mineralsäuren nicht oder nach und nach und nur schwer angreifbaren Zellmembranbestandtheile löslich, oder in alkalilösliche Körper übergeführt werden.

Ich konnte ferner feststellen, dass die Resultate, erhalten nach meiner Methode, im Wesentlichen mit denen des Weender-, des Holdefleiss'schen, des modifizirten Hoffmeister'schen Verfahrens übereinstimmen; dass mein Schmelzprocess stets übereinstimmende Resultate liefert, während die andern Verfahren ab und an abweichende Resultate ergaben. In einzelnen Fällen enthielt die Rohcellulose, erhalten nach den zum Vergleiche herangezogenen Verfahren, noch Stickstoffsubstanzen; der Kohlenstoffgehalt derselben schwankte und erklären sich daraus vielleicht die abweichenden Resultate. Die Behandlung mit schmelzendem Ätzkali lieferte eine sehr reine weisse Cellulose, welche nur vereinzelt kleine Mengen Stickstoffsubstanzen enthielt; so z. B. die aus leichtem Torf erhaltenen.

Diese Verhältnisse sind noch nicht ganz aufgeklärt und harren noch der Entscheidung; soviel steht für mich aber fest, dass längeres Schmelzen bis zu 180° eine reinere Cellulose liefert, eine solche ohne oder mit nur sehr wenig Stickstoffsubstanz.

Nach dem Vorgange von Hoppe-Seyler und anderen möchte ich vorschlagen, das als „Cellulose“, als eigentliche Holzfaser aufzufassen, was durch schmelzendes Ätzkali nicht angegriffen, vielmehr in unlöslicher Form erhalten wird. Mit einer vergleichenden Untersuchung der mittels des Schmelzverfahrens erhaltenen Cellulosen verschiedenen

<sup>3)</sup> J. f. Landwirthschaft, 1876, 262.

<sup>4)</sup> Zft. f. physiolog. Chemie 1892, 16, 391.

Ursprungs bin ich beschäftigt und hoffe, darüber später berichten zu können. Heute nun möchte ich einstweilen nur eine wesentliche Vereinfachung meiner Methode mittheilen, die Fachgenossen auffordern, dieselbe zu prüfen und in die Praxis einzuführen.

Ich nehme den Schmelzprocess seit geheimer Zeit nicht mehr in Retorten, sondern in hohen weiten unglasirten Porzellantiegeln, etwa 65 mm hoch, vor. Die Substanz, 5 bis 10 g, wird mit etwas Wasser durchfeuchtet, darauf mit dem 3fachen Gewicht Ätzkali (nitratfrei) und etwa 20 cc Wasser versetzt. Der Tiegel wird dann in ein Ölbad gesetzt und mit Wasserbadringen gehalten. Es ist zweckmässig, den Tiegel nur so weit in das Öl hineinzusetzen, als er innen gefüllt ist. Die Temperatur des Ölbades wird natürlich wieder genau controlirt. Der Tiegelinhalt wird mit einem Thermometer ab und an, und namentlich von Beginn des Aufschäumens an, gehörig umgerührt. Die Reaction ist bald zu Ende; der Tiegel wird mit einem durchlöcherten Deckel, durch dessen Bohrung das Thermometer geht, geschlossen, noch etwa 1 Stunde bei der Temperatur von 175 bis 180° belassen und dann aus dem Ölbad entfernt.

Nachdem die Schmelze sich auf etwa 75 bis 80° abgekühlt hat, fügt man etwa 75 cc heißen Wassers hinzu, bringt so dieselbe grössttentheils in Lösung und lässt nun erkalten. Ist das geschehen, wird nach und nach mit Schwefelsäure angesäuert und der Tiegelinhalt dann in grosse Centrifugirröhren gespült. Die Masse wird nun mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Nur die Cellulose bleibt ungelöst zurück; alles andere geht in Lösung.

Durch länger andauerndes energisches Centrifugiren lässt sich nun die Cellulose abscheiden bez. zusammenballen und zum Absetzen bringen. Die Flüssigkeit kann man meist abgießen, so klar ist sie geworden, oder aber über das zur Aufnahme der Cellulose bestimmte gewogene Filter abfiltriren; den Cellulosekuchen oder Klumpen zerheilt man mit einem Spatel oder Glasstab, verreibt ihn in den Centrifugirröhren mit heißem Wasser und centrifugirt nochmals. Dann wird wieder abfiltrirt, mit heißem Wasser, mit Alkohol und Äther ausgewaschen, das Filter getrocknet, gewogen und verascht. Das Gewicht der Asche wird von dem Gewicht des Filters + Cellulose abgezogen und so der Gehalt an reiner Cellulose ermittelt.

Auch zu diesen Bestimmungen benutzte ich, wie zu vielen anderen, eine seit mehreren Jahren in meinem Besitze befindliche

Victoria-Centrifuge<sup>5)</sup> mit ausgezeichnetem Erfolge.

Bei einiger Übung kann man in etwa 2½ Stunden mit der Ausführung der Cellulosebestimmung vorbeschriebener Art fertig sein und dann beliebig lange trocknen.

Ich habe diese Methode seit längerer Zeit vielfach erprobt und kann dieselbe als durchaus einfach und empfehlenswerth bezeichnen.

Hannover, August 1895.

### Die angebliche Verschlechterung des Petroleum.

Von

Dr. Richard Kissling.

Ein von Benno Kohlmann versandtes Circular<sup>1)</sup> beschäftigt sich mit der „zunehmenden Verschlechterung des Petroleum“, über die oft geklagt werde. Um bezüglich der Berechtigung dieser Klagen eine bestimmte Ansicht zu gewinnen, hat Kohlmann die Ergebnisse der von ihm in den letzten 12 Jahren ausgeführten 1567 Petroleumprüfungen zusammengestellt und gefunden, dass der Entflammungspunkt auf 22,7° herabgesunken sei, während er im Jahre 1883 noch 24° betragen habe. Merkwürdigerweise wird gar nicht darauf hingewiesen, dass der Entflammungspunkt im Jahre 1891 durchschnittlich 23,0°, 1890 23,2°, 1886 23,4° und in den übrigen Jahren 23,6 bis 23,8° betragen hat. Diese Durchschnittszahlen für den Entflammungspunkt werden überdies dadurch nichtssagend, dass der Verf. die sog. Sicherheitsöle, deren Test nahe 40° beträgt, mit zur Berechnung herangezogen hat.

Gruppirt man die Zahlen derart, dass einerseits die procentischen Zahlen der Proben mit einem unterhalb 21° liegenden Entflammungspunkte, andererseits die Zahlen derjenigen Proben, deren Test zwischen 21 und 26° liegt, absteigende Reihen bilden, so gelangt man zu Ergebnissen, die von einer Verschlechterung des Petroleum in dieser Richtung nichts erkennen lassen:

Dass eine allmähliche mutatio in pejus stattgefunden habe, lässt sich aus diesen Zahlen doch schlechterdings nicht entnehmen.

<sup>5)</sup> Zu beziehen durch die Firma Dirks & Möllmann, Osnabrück.

<sup>1)</sup> Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1895, 125.