

### Über Bestimmungsmethoden der Cellulose.<sup>1)</sup>

Von Dr.-Ing. MAX RENKER.

Die Frage nach einer schnellen und genauen Bestimmungsmethode der Cellulose ist für all die zahlreichen Industrien, die sich mit der Verarbeitung von cellulosehaltigen Materialien beschäftigen, von erheblichem Interesse, so namentlich für die Textilindustrie und in noch höherem Maße für Zellstoff- und Papierfabriken. Die Ausführung von Cellulosebestimmungen würde es ihnen möglich machen, die Qualität ihres Rohmaterials, wie auch der von ihnen erzeugten Produkte zu kontrollieren. Ferner wären sie in der Lage, durch Vergleich der so erhaltenen, gewissermaßen theoretischen Menge an Cellulose mit der durch die technischen Aufschließungs- und Bleichprozesse im Großen erzielten Ausbeute Rückschlüsse zu ziehen, inwieweit diese Prozesse die Cellulosesubstanz selbst angreifen und vielleicht verbesserungsfähig sind. Von noch größerer Bedeutung jedoch sind solche Untersuchungen, wenn es sich darum handelt, neue Faserarten, z. B. solche aus den Kolonien, den oben erwähnten Industrien dienstbar zu machen. Sie zeigen, wieviel reine Cellulose man im günstigsten Falle aus dem Rohmaterial zu erwarten hat, und schließen Pflanzenfasern, bei denen diese Ausbeute zu niedrig ist, von vornherein von der Verwendung aus.

Von zahlreichen Autoren sind Verfahren zur Bestimmung der Cellulose vorgeschlagen worden, doch sind die Meinungen über den Wert derselben geteilt, und man findet in der Literatur die verschiedensten Angaben darüber, die sich oft direkt widersprechen. Auch die Analysenkommission des internationalen Kongresses für angewandte Chemie<sup>2)</sup> hat sich bekanntlich mit dieser Frage beschäftigt, ohne bis jetzt zu abschließenden Resultaten gekommen zu sein. In meinen Untersuchungen<sup>3)</sup> nun habe ich mir die Aufgabe gestellt, die bestehenden Methoden nachzuprüfen und vielleicht neue Arbeitsweisen zu diesem Zwecke ausfindig zu machen.

Folgendes sind die Ansprüche, die man an ein brauchbares Verfahren der Cellulosebestimmung zu stellen hat.

I. Es soll eine möglichst reine Cellulose liefern, die frei von Ligninsubstanzen und färbenden Verunreinigungen ist. Ebenso sollen Umsetzungsprodukte, wie Hydrocellulose oder Oxycellulose nur in

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten am 27./11. 1009 in der 4. Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker.

<sup>2)</sup> Diese Z. 22, 1459 (1909).

<sup>3)</sup> Belegzahlen, sowie alle Einzelheiten finden sich in der gleichnamigen, im Verlage von Gebr. Borntraeger, Berlin, erschienenen Schrift des Verfassers.

möglichst geringem Maße vorhanden sein, da bei deren Entstehung stets ein Teil der Cellulose in lösliche Produkte übergeht, außerdem aber diese Verbindungen im Gegensatz zu Cellulose chemisch leicht angreifbar und veränderlich sind. Die nach den verschiedenen Bestimmungsmethoden erhaltenen Cellulosepräparate wurden deshalb in allen Fällen einer genauen Prüfung unterworfen, inwieweit man sie als reine Cellulose ansprechen darf, oder ob und bis zu welchem Grade sie die oben erwähnten Umsetzungsprodukte oder gar noch unzersetztes Lignin enthalten.

II. Die verwendeten Reagentien sollen die eigentliche Cellulosesubstanz nicht oder nur ganz unwesentlich angreifen, d. h., man wird denjenigen Verfahren vor anderen den Vorzug geben, die eine möglichst hohe Ausbeute an reiner Cellulose liefern. Ein direkter Maßstab für den Angriff derselben ergibt sich, wenn man das erhaltene reine Produkt nochmals der gleichen Behandlungsweise unterwirft und die Gewichtsabnahme, die es dabei erleidet, bestimmt. Diese Kontrolle wurde bei fast sämtlichen untersuchten Methoden durchgeführt und ergab, daß die Cellulose in allen Fällen angegriffen wird, doch ist die Größe des Gewichtsverlustes natürlich bei den einzelnen Verfahren und Reagentien verschieden. Selbst bei mehrmaliger Wiederholung der Behandlung geht jedesmal wieder etwas Cellulose in Lösung.

III. Eine dritte Forderung endlich, die namentlich mit Rücksicht auf die technische Brauchbarkeit einer Methode erhoben werden muß, ist, daß sie sich mit geringer Mühe und in möglichst kurzer Zeit ausführen lassen soll. Verfahren, die, wie manche der von mir untersuchten, mehrere Wochen zu ihrer Ausführung in Anspruch nehmen, können demnach für solche Zwecke nicht in Betracht kommen.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche wurde nicht etwa reine Cellulose wie Verbandwatte oder gereinigtes Filterpapier genommen — ein Fehler, in den manche ältere Autoren verfallen sind. Denn die Form der Cellulose, die in der Baumwolle oder dem Flachs vorkommt, ist überhaupt die widerstandsfähigste, die wir kennen; sie stellt gewissermaßen eine Idealform dar, gegenüber der aus Jute, Stroh oder den Holzarten gewonnenen. Diese sind sowohl nach ihrer Zusammensetzung wie auch nach ihren Reaktionen Oxycellulosen<sup>4)</sup> und demnach der Hydrolyse und Oxydation leichter zugänglich als die Cellulose der Baumwolle. So kommt es auch, daß viele Methoden, die von ihren Urhebern an reiner Cellulose geprüft und für gut befunden worden sind, bei anderen, weniger widerstandsfähigen Formen derselben völlig versagen und ungenaue Resultate liefern.

<sup>4)</sup> Cross und Bevan, Cellulose 82 (London 1903.)

Ich zog es deshalb vor, Rohmaterialien zu benutzen, wie sie die Technik oder die Natur in großem Maßstabe liefern. Vor allem kam hier die Jute in Betracht, die nach Cross und Bevan die typische Form der verholzten Faser darstellt und mit der diese Autoren die meisten ihrer grundlegenden Versuche gemacht haben. Sie diente mir in Form eines von der Firma Cremer & Neven hergestellten Halbstoffes von hellbrauner Farbe, der in stärkster Weise die bekannten Ligninreaktionen lieferte. Außerdem wurde ungebleichter Sulfitzellstoff der Fabrik Waldhof, sowie rohes Weißtannenholz, letzteres in Form feinsten Hobelspäne, angewendet. Da es außerdem wünschenswert erschien, zu untersuchen, inwieweit die reinste und widerstandsfähigste Form der Cellulose, die wir überhaupt kennen, durch die verwendeten Reagentien angegriffen wird, so wurde auch reine Baumwolle zu den Versuchen benutzt. Diese gelangte jedoch nicht als Verbandwatte oder Filtrierpapier zur Verwendung, da neuere Untersuchungen<sup>5)</sup> ergeben haben, daß diese infolge zu energischen Bleichens Oxycellulose enthalten, sondern in Form von rohem Jumel-Kammzug (Dollfus, Mieg & Co.), der eine hellbräunliche Farbe zeigte.

Um das Material zum Zwecke der Analyse in wasserfreiem Zustande zu erhalten, fand ich es, nachdem zuerst ein Trocknen im erwärmten Luftstrom versucht worden war, am zweckmäßigsten, dasselbe direkt im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd zu trocknen. Es genügt dazu ein einbis zweitägiges Verweilen, wenn man von lufttrockener Cellulose ausgeht; feuchte Präparate, wie sie beispielsweise bei den Cellulosebestimmungen erhalten werden, brauchen natürlich entsprechend länger. Grundbedingung ist in allen Fällen das gute Dichtthalten der Exsiccatoren, was sich jedoch mit einiger Sorgfalt leicht erreichen läßt. Anwendung höherer Temperaturen beim Trocknen wurde vermieden. Obwohl einige besonders von mir mit Sulfitzellstoff angestellte Versuche nichts von einer Zersetzung derselben bei 105° erkennen ließen, so ist eine solche bei oxycellulosehaltigem Material doch wohl zweifellos und an der auftretenden Gelbbis Braunfärbung deutlich zu bemerken<sup>6)</sup>.

Vor Ausführung der Cellulosebestimmungen wurden zunächst durch wiederholtes Behandeln des Rohmaterials mit kochendem Wasser die wasserlöslichen Stoffe, darauf durch Extraktion im Soxhlet-Apparat mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol Fette und Harze ausgezogen und quantitativ bestimmt. Die so gereinigten Zellstoffe wurden dann mit der Schere in feine Streifen geschnitten, in Wägegläsern bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in Mengen von 1—2 g der Einwirkung der verschiedenen Reagentien unterworfen. Die Filtration der erhaltenen Cellulose geschah durch Goochtiegel, und zwar enthielten diese nicht die gewöhnlich benutzte Asbestschicht, sondern Leinwandfilter, um jede Verunreinigung des abfiltrierten Materials durch Asbestfasern zu vermeiden. Nach gründ-

lichem Auswaschen wurde darauf getrocknet und die Tiegel in großen Wägegläsern geschlossen zur Wägung gebracht. Von den erhaltenen Präparaten, wie auch von den Ausgangsmaterialien wurden ferner Aschenbestimmungen gemacht und die Celluloseausbeuten auf aschefreies Material umgerechnet.

Kommen wir nun zur Betrachtung der eigentlichen Cellulosebestimmungsmethoden, so lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden, nämlich solche, die mit Hilfe hydrolytisch wirkender Agentien die Cellulose isolieren und solche, die sich gewisser Oxydationsmittel zu diesem Zwecke bedienen. Die ersteren finden vor allem in der Agrikulturchemie Verwendung und dienen dort, namentlich bei Futtermitteln, zur Bestimmung der sog. „Rohfaser“, die zur Beurteilung des betreffenden Produktes als Nahrungsmittel unerlässlich ist. Solche „Rohfaserbestimmungsverfahren“ von Henneberg<sup>7)</sup>, König<sup>7)</sup>, Hönig<sup>8)</sup>, Gabriel<sup>9)</sup> usw., von denen die beiden erstgenannten von Henneberg und König die wichtigsten und meist benutzten sind, bestehen im Erhitzen des Rohmaterials mit Alkalien, Säuren oder einer Kombination beider Behandlungsarten, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann. Jedenfalls ist es von größter Wichtigkeit, genau die vorgeschriebene Reihenfolge, wie auch die Konzentrationen, Temperaturen und Zeitdauer einzuhalten, da sich sonst stark schwankende Ausbeuten ergeben. Das erhaltene Produkt, die „Rohfaser“ stellt, wie schon durch mannigfaltige Untersuchungen bewiesen und durch meine Versuche bestätigt wurde, nicht etwa reine Cellulose dar, sondern enthält noch Lignin in mehr oder wenigen großen Mengen. Außerdem wird das Cellulosematerial bei fast all diesen Methoden in starkem Maße angegriffen. Sie haben demnach wohl für die Agrikulturchemie ihren bekannten großen Wert, genügen jedoch in keiner Weise den Ansprüchen an ein technisches Verfahren zur Wertbestimmung von Cellulosematerialien, bei dem die Isolierung eines ligninfreien Produktes Hauptbedingung ist.

Von Cross und Bevan<sup>10)</sup> ist zuerst nachgewiesen worden, daß die rohe Holzfaser nicht etwa bloß eine durch Ligninsubstanzen inkrustierte oder verunreinigte Cellulose darstellt, wie man früher angenommen hat, sondern, daß in ihr eine wohl definierte chemische Verbindung, die Lignocellulose  $C_{12}H_{18}O_9$  vorliegt. Diese widersteht allen einfacheren hydrolytischen Prozessen und wird durch verd. Säuren und Alkalien allerdings angegriffen, ohne daß jedoch der Rückstand in seiner Zusammensetzung gegenüber dem Ausgangsmaterial geändert erscheint. Hiernach ist es klar, weshalb die Methoden der Rohfaserbestimmung, die sich ja lediglich solcher Säuren und Alkalien bedienen, uns keine reine ligninfreie Cellulose liefern können.

Während durch die gewöhnlichen hydrolytischen Prozesse die Lignocellulose wohl einen Angriff erleidet, aber nicht zerlegt wird, üben Oxy-

<sup>5)</sup> Vignon, Compt. r. d. Acad. d. sciences **126**, 1355 (1898); Nastukoff, Berl. Berichte **33**, 2237 (1900); Schwalbe, diese Z. **20**, 2172 (1907).

<sup>6)</sup> Cross und Bevan, „Textbook of Paper-making“ **42** (1907); Vignon, Compt. r. d. Acad. d. Sciences **125**, 448 (1897).

<sup>7)</sup> Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden **2**, 453 (1904).

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. **14**, 868, 902 (1890).

<sup>9)</sup> Z. f. physiol. Chem. **16**, 370 (1891).

<sup>10)</sup> J. chem. soc. **55**, 200 (1889), und „Cellulose“ **93**, 117, 134.

datationsmittel eine ganz spezifische Wirkung auf sie aus. Das klassische, von Cross und Bevan eingehend studierte Beispiel für eine solche Reaktion ist die Einwirkung von Chlorgas auf die Jutfaser. Unter seiner Einwirkung spaltet sich dieselbe in unlösliche Cellulose und ein Chlorderivat des Lignins, das in Alkohol oder verd. Natriumsulfittlösung löslich ist und auf diese Weise entfernt werden kann. Das auf diesem Prinzip beruhende Cellulosebestimmungsverfahren wird nach meinen Versuchen, mit einer kleinen Abänderung<sup>11)</sup> der von Cross und Bevan<sup>12)</sup> gegebenen Vorschrift, so ausgeführt, daß man 1—2 g des mit Wasser angefeuchteten Fasermaterials in einem eisgekühlten Becherglase unter häufigem Umwenden  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde einem gewaschenen Chlorstrome aussetzt. Verholzte Fasern müssen sich nach dieser Zeit in allen Teilen hellgelb gefärbt haben, ein Zeichen dafür, daß sich das schon erwähnte Chlorderivat des Lignins gebildet hat. Sobald das geschehen ist, unterbricht man die Einwirkung, übergießt sofort mit wässriger schwefliger Säure, um überschüssiges Chlor zu zerstören, filtriert, wäscht ein- bis zweimal und erwärmt mit einer 2%igen Natriumsulfittlösung langsam zum Sieden. Dabei geht die gelbe Chlorverbindung mit intensiver roter Farbe in Lösung, die dann beim Erwärmen in Braun umschlägt. Bei Jute und den meisten Bastfasern genügt diese Behandlung vollständig, um ligninfreie Cellulose zu erhalten, nicht dagegen bei den verschiedenen Holzarten. Bei diesen muß man die Chlorierung vier- bis sechsmal wiederholen, um zu einem reinen Endprodukt zu gelangen. Die erhaltene Cellulose, die stets etwas gelblich gefärbt ist, wird dann noch kurze Zeit in der Kälte mit 0,1%iger Permanganatlösung gebleicht, mit  $\text{SO}_2$  entfärbt und sehr gründlich ausgewaschen. Da die eigentliche Cellulosesubstanz durchaus nicht indifferent gegen die Einwirkung des Chlorgases ist, vielmehr unter seinem Einfluß beständig an Gewicht verliert, so hat man bei der Chlorierung sehr vorsichtig zu verfahren und die Substanz nur so lange wie durchaus nötig, in der Chloratmosphäre zu belassen. Am besten überzeugt man sich durch einen orientierenden Versuch von der dazu nötigen Zeit. Das Vorhandensein von noch unzerstörten Ligninbestandteilen erkennt man daran, daß diese sich beim erneuten Behandeln mit Chlor gelb färben, während die übrige Fasermasse weiß bleibt; auch die Rotfärbung mit Phloroglucin läßt sich zum Nachweis benutzen.

Man könnte nun meinen, die Cellulose würde weniger angegriffen werden, wenn man die intensive Wirkung des Chlorgases durch die des schwächer wirkenden Chlorwassers ersetzt. Doch haben meine Versuche gezeigt, daß sowohl bei Anwendung von konz. wie auch von verd. Chlorwasser die Ausbeuten niedriger werden, das Material also stärkeren An-

griff erleidet als bei der Einwirkung von gasförmigem Chlor.

Auf derselben theoretischen Grundlage wie die bis jetzt beschriebenen Chlorierungsmethoden ruht das Verfahren von Hugo Müller<sup>13)</sup>, doch benutzt dieser statt des Chlors das schwächere Brom. 1—2 g des fein zerkleinerten Materials werden im Stöpselglas von 500 ccm mit 100 ccm Wasser versetzt und 5—10 ccm einer verd. Bromlösung zugegeben. Wenn die gelbe Farbe des freien Broms verschwunden ist, so erneuert man den Zusatz und fährt in dieser Weise fort, bis die Flüssigkeit nach 12—24 Stunden noch ihre Farbe behält und der Geruch des Broms zu bemerken ist. Die Substanz wird dann abfiltriert, gewaschen und mit ganz verd. Ammoniak (4 ccm auf 1 l) auf dem Wasserbade erhitzt. Die bromierten Ligninbestandteile lösen sich darin mit brauner Farbe. Man filtriert ab, wäscht und wiederholt diese ganze Behandlung so oft, bis das ganze Gewebe zu einem weissen Faserbrei zerfallen ist.

Diese Methode liefert eine sehr reine Cellulose; außerdem bietet die Braunfärbung, die das ligninhaltige Material mit Ammoniak gibt, ein gutes Kriterium für die Reinheit des erhaltenen Produktes und somit für das Ende der Reaktion. Trotz des so mild wirkenden Broms wird jedoch auch bei diesem Verfahren die eigentliche Cellulose angegriffen, wie die erhaltenen Ausbeuten, sowie auch besonders angestellte Versuche zeigen. Ein großer Nachteil ist ferner die außerordentlich lange Dauer desselben; bei Holz ist eine bis zwanzigmalige Wiederholung des Prozesses nötig, so daß eine solche Bestimmung mehrere Wochen in Anspruch nimmt. Um diesen letzteren Übelstand zu beheben, ist von Counceler<sup>14)</sup>, wie auch von Klason<sup>15)</sup> eine Vorbehandlung mit Calcium- oder Magnesiumbisulfittlösung im Einschmelzrohr vorgeschlagen worden. Versuche, die ich mit dieser modifizierten Arbeitsweise angestellt habe, zeigten, daß die Dauer der Ausführung allerdings etwas abgekürzt wird, die Ausbeuten jedoch bedeutend niedriger waren als bei dem ursprünglichen Verfahren.

Eine der ältesten und meist benutzten Cellulosebestimmungsmethoden und zugleich wohl diejenige, die sich unter den Pflanzenphysiologen der größten Beliebtheit erfreut, ist schon 1857 von Fr. Schultze<sup>16)</sup> beschrieben worden. In der Regel wird sie in Form der von Henneberg angegebenen, etwas modifizierten Arbeitsweise<sup>17)</sup> ausgeführt, indem man 1 T. Substanz mit 0,8 T. Kaliumchlorat und 12 T. Salpetersäure 12—14 Tage im geschlossenen Stöpselglas digeriert, dann mit Wasser verdünnt, abfiltriert und auswäscht. Der Rückstand wird  $\frac{3}{4}$  Stunden lang mit warmem verd. Ammoniak behandelt, wobei sich sowohl die Fasern, wie auch die Flüssigkeit dunkelbraun färben, und bis zur Farblosigkeit ausgewaschen. Die so gewonnene Cellulose, besonders die aus Holz dargestellte, ließ sich trotz langen Waschens nicht

11) Das ursprünglich vorgeschriebene Kochen des Materials mit 1%iger Natronlauge vor Beginn der Chlorierung, sowie der nachherige Zusatz von Ätznatron zur Natriumsulfittlösung ist hierbei weggelassen, da beide das Material stark angreifen, ohne dabei eine reinere Cellulose zu liefern.

12) Cross und Bevan, „Cellulose“ 94; J. chem. soc. 41, 105 (1882).

13) Hofmanns Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie 3, 27 (1877).

14) Chem.-Ztg. 24, 368 (1900).

15) 5. intern. Kongreß f. angew. Chem. 1903, Bericht von Otto N. Witt 1, 309.

16) Chem. Zentrabl. 1857, 321.

17) Ann. d. Chem. 146, 130 (1868).

weiß erhalten, sondern war stets hellbraun gefärbt, allerdings frei von Lignin. Diese mehr oder weniger starke Beimengung von färbenden Verunreinigungen ist wohl auch der Grund dafür, daß die von mir gefundenen Zahlen starke Schwankungen zeigten, selbst bei Versuchen, die in genau gleicher Weise nebeneinander ausgeführt worden waren. Außerdem lassen die niedrigen Ausbeuten, sowie speziell zu diesem Zwecke angestellte Versuche darauf schließen, daß die Cellulose selbst beträchtlich angegriffen wird.

Von Hoffmeister<sup>18)</sup> ist statt des durch seine lange Zeitdauer sehr lästigen Verfahrens von Schulze-Henneberg ein anderes ganz ähnliches vorgeschlagen worden, bei dem nur die Salpetersäure durch Salzsäure von 1,05 spez. Gew. ersetzt wird, der übrige Arbeitsgang jedoch der gleiche bleibt. Die Methode hat sich sehr wenig eingebürgert, sie besitzt die gleichen Nachteile wie die Schulze-Hennebergsche, d. h., sie liefert ein stark gefärbtes, obwohl ligninfreies Endprodukt und greift außerdem die Cellulose erheblich an. Ferner fehlt bei beiden jedes Kriterium, wann die Einwirkung des Oxydationsgemisches beendet, d. h., alles Lignin oxydiert ist. Die Gefahr liegt mithin nahe, daß man das Material länger als durchaus nötig mit der Säure in Berührung läßt und auf diese Weise Verluste durch Angriff der Cellulose-substanz erleidet.

Die Salpetersäure, die schon frühzeitig zur technischen Darstellung von Zellstoffen benutzt worden ist, wurde von Cross und Bevan<sup>19)</sup> zur Cellulosebestimmung vorgeschlagen. Sie erwärmen die Substanz mit dem dreifachen Überschuß an 10%iger Salpetersäure auf 60°, bis sie eine blaßgelbe Farbe angenommen hat, waschen darauf aus und kochen mit verd. Natriumsulfitlösung, in der sich die letzten Spuren von Ligninderivaten mit brauner Farbe lösen. Doch haben die Autoren selbst darauf aufmerksam gemacht, und meine Versuche bestätigen es, daß die so erhaltenen Resultate erheblich niedriger sind als nach der Chlormethode, die Cellulose also angegriffen wird und gleichzeitig zum Teil in Oxycellulose übergeht. Im übrigen würde sich das Verfahren vorzüglich zur technischen Cellulosebestimmung eignen, da es außerordentlich bequem und leicht auszuführen ist. Sogar bei stark verholztem Material, wie Tannenholz, genügt sechs- bis siebenstündige Behandlung, um ein reines ligninfreies Produkt zu erhalten. Eine auf ähnlichen Prinzipien beruhende Arbeitsweise von Lifschütz<sup>20)</sup> zur Isolierung von reiner Cellulose aus Holz mit Hilfe eines Salpeter-Schwefelsäuregemisches, die man z. B. im „Beilstein“<sup>21)</sup> angeführt findet, ist schon von anderer Seite<sup>22)</sup> verworfen worden und auch nach meinen Versuchen gänzlich untauglich zu quantitativen Bestimmungen, da hier viel zu starke Säuren zur Anwendung gelangen, die einen großen Teil der Cellu-

lose zerstören und den Rest gleichzeitig in Oxycellulose verwandeln. Ebenso wenig gelang es mir, ein von C. G. Schwalbe<sup>23)</sup> zur Herstellung von Zellstoff aus Holz vorgeschlagenes Verfahren, das auf der Einwirkung von salpetrigen Gasen und nachherigem Kochen mit Natronlauge beruht, zu diesem Zwecke zu verwerten, da auch hier bedeutende Celluloseverluste auftraten und sich außerdem das Endprodukt, namentlich im Falle von Holz, als stark gefärbt erwies.

Kaliumpermanganat, eines unserer bekanntesten und stärksten Oxydationsmittel, erwies sich als wenig geeignet zur Cellulosebestimmung, da es selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht imstande war, das Lignin der Jute zu oxydieren. Wohl dagegen ist es ein gutes Bleichmittel, denn das nach mehrtägiger Behandlung resultierende Produkt war prachtvoll weiß, zeigte jedoch noch die Ligninreaktionen im stärksten Maße. In saurer Lösung dagegen ging die Oxydation glatt von statten, und zwar nimmt man am besten Essigsäure, da hier die Cellulose am wenigsten angegriffen wird. Benutzt man dagegen ein Oxydationsgemisch aus Kaliumpermanganat und Salpetersäure, wie es von Zeisel und Stritar<sup>24)</sup> vorgeschlagen worden ist, so erleidet sie einen starken Gewichtsverlust und geht gleichzeitig zum Teil in Oxycellulose über. Die Oxydation in essigsaurer Lösung: Versetzen des in verd. Essigsäure aufgeschlammten Materials mit  $\frac{1}{2}$ -n. Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen, bis nach mehrtägigem Stehen nichts mehr absorbiert wird, Entfärben mit wässriger schwefliger Säure und Auswaschen greift die Cellulose nur wenig an und liefert ein sehr reines Endprodukt. Allerdings versagt dieses sonst recht bequeme Verfahren bei stärker verholzten Fasern, wie z. B. den Holzarten vollständig. Ich habe ferner versucht, die Wirkung des  $\text{KMnO}_4$  mit der des nascierenden Chlors zu kombinieren<sup>25)</sup>, indem ich auf die mit Braunstein beladene Faser Salzsäure bis zur Entfärbung einwirken ließ. Das entstehende Chlor wurde von der Lignocellulose absorbiert und bildete mit ihr das von Cross und Bevan beschriebene Chlorderivat, das nachher durch Erwärmen mit Natriumsulfit in Lösung gebracht wurde. Doch zeigten meine Versuche, daß die Cellulose bei dieser Behandlungsweise stark angegriffen wird, namentlich im Falle von Holz, wo sie zudem mehrmals wiederholt werden muß und auf diese Weise viel Zeit in Anspruch nimmt.

Wasserstoffsperoxyd, das ja bekanntlich ein gutes Bleichmittel ist, versagt bei Cellulosebestimmungen, wo es auf die Oxydation des Ligninbestandteiles ankommt, vollständig. Die verschiedenen Verfahren von Lebbin<sup>26)</sup>, Simon und Lohrisch<sup>27)</sup>, Duschetschkin<sup>28)</sup>, König<sup>29)</sup>, bei denen es sich meistens um Erwärmen der Faser mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung handelt, genügen nicht, um aus einem

<sup>18)</sup> Landwirtschaftl. Jahrbücher **17**, 240 (1888).

<sup>19)</sup> Cellulose 97.

<sup>20)</sup> Berl. Berichte **24**, 1188 (1891); D. R. P. 60 233.

<sup>21)</sup> Beilstein, Handbuch d. org. Chem. **1**, 1073, (1893).

<sup>22)</sup> Cross und Bevan, Berl. Berichte **24**, 1772 (1888).

<sup>23)</sup> D. R. P. 204 460, Kl. 55 b. D. Z. **22**, 173.

<sup>24)</sup> Berl. Berichte **35**, 1252 (1902).

<sup>25)</sup> Otto N. Witt, D. R. P. 88 447.

<sup>26)</sup> Ar. f. Hygiene **28**, 214 (1897).

<sup>27)</sup> Z. f. physiol. Chem. **42**, 56 (1904).

<sup>28)</sup> Diese Z. **16**, 1062 (1903); Chem. Zentralbl. 1904 **1**, 1227.

<sup>29)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **6**, 780 (1903).

Zusammenstellung  
der nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Celluloseausbeuten.<sup>1)</sup>

Verfahren	Material			
	Sulfit- zellstoff	Jute	Holz	Baum- wolle
	%	%	%	%
Glycerinschwefelsäure nach König . . . . .	74,15	—	—	—
Chlorgas nach Cross und Bevan . . . . .	97,9	84,5	60,55	97,85
Konzentriertes Chlorwasser . . . . .	97,65	83,4	57,1	94,7
Verdünntes Chlorwasser . . . . .	98,0	81,1	—	96,8
Bromwasser nach H. Müller . . . . .	98,1	83,3	57,95	97,1
Dasselbe, mod. nach Klason . . . . .	96,6	80,8	51,85	95,45
Salpetersäure und Kaliumchlorat nach Schulze	98,05	79,2	58,1	96,95
Salzsäure und Kaliumchlorat nach Hoffmeister	98,25	82,5	57,15	96,15
Salpetersäure nach Cross und Bevan . . . . .	97,65	79,75	53,6	96,35
Salpetrige Säure (D. R. P. 204 460) . . . . .	98,2	80,65	55,8	98,85
Salpeterschwefelsäure nach Lifschütz . . . . .	—	—	43,35	—
Kaliumpermanganat und Salpetersäure nach Zeisel und Stritar . . . . .	90,6	70,95	40,2 <sup>2)</sup>	93,25
Kaliumpermanganat neutral . . . . .	98,5 <sup>2)</sup>	87,4 <sup>2)</sup>	—	—
Kaliumpermanganat und Essigsäure . . . . .	98,25	83,6	—	97,6
Kaliumpermanganat und Salzsäure . . . . .	97,9	82,9	43,0	96,65
Wasserstoffsperoxyd . . . . .	96,05	—	—	96,55
Natriumhypochlorit . . . . .	97,4	83,4	50,5	96,8
Phenol (D. R. P. 94 467) . . . . .	90,75	79,4	51,9	94,2

<sup>1)</sup> Die angeführten Zahlen beziehen sich auf die von wasserlöslichen Stoffen und Fett oder Haut befreiten, „aschefreien“ Substanzen.

<sup>2)</sup> Wegen Ligningehaltes unbrauchbar.

irgendwie stärker verholzten Material, wie Jute oder gar Holz ligninfreie Cellulose herzustellen. Man erhält allerdings zum Teil sehr schöne, weiße Produkte, doch lehrt eine nähere Untersuchung derselben, daß sie im stärksten Maße die Ligninreaktionen liefern, mithin nicht etwa reine Cellulose, sondern lediglich gebleichte Lignocellulose darstellen. Selbst das reine 30%ige Wasserstoffsperoxyd von Kahlbaum erwies sich als sehr wenig geeignet, es greift die Cellulose an und begünstigt gleichzeitig noch die Bildung von Oxycellulose (Hydratcellulose!)<sup>30)</sup>.

Es wurde ferner untersucht, inwieweit die Hypochlorite, unsere Bleichmittel par excellence, sich zum Zwecke der Cellulosebestimmung verwerten lassen. Aus naheliegenden Gründen wurde zu den Versuchen Natriumhypochlorit und nicht Chlorkalk genommen, und zwar zeigte sich, daß die Oxydation des Lignins in alkalischer Lösung nur sehr langsam, in neutraler und schwach angesauerter dagegen recht schnell verlief. In sauren Bleichlaugen findet regelrechte Chlorierung des Ligninbestandteiles statt, erkennbar an der Rotfärbung beim Übergießen mit Natriumsulfit, nicht dagegen in neutralen oder alkalischen, daher die alte, längst bekannte Regel, daß man Jute nur in alkalischen Bädern bleichen darf<sup>31)</sup>. Die Cellulosebestimmung mit Hypochlorit (1/10-n., bei Holz 1/2-n. Lösung), die sehr glatt und schnell verläuft, hat den Nachteil, daß das Material stark angegriffen wird, außerdem bildet bekanntlich diese Reaktion

eines der klassischen Beispiele für die Entstehung von Oxycellulose (Witz)<sup>32)</sup>, die denn auch in erheblicher Menge im Endprodukt nachgewiesen wurde.

Endlich wurden noch Versuche mit einem von Bühler<sup>33)</sup> angegebenen und patentierten Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Holz durch Aufschließen mit Phenoldämpfen unter Druck angestellt, doch erwies sich seine praktische Durchführung wegen der Notwendigkeit, im Einschmelzrohr zu arbeiten, als recht lästig; außerdem ist der Angriff der Cellulose beträchtlich.

Ebensowenig bewährte sich die von verschiedenen Autoren<sup>34)</sup> zur Cellulosebestimmung vorgeschlagene Behandlung mit Kupferoxydammoniak, da in diesem Reagens nicht etwa die reine Cellulose, sondern die Lignocellulose als solche in Lösung geht.

Fassen wir das oben Gesagte noch einmal kurz zusammen, so müssen wir sagen, daß es eine vollkommene und absolut genaue Bestimmungsmethode für Cellulose bis jetzt nicht gibt. Alle zu diesem Zwecke vorgeschlagenen und auch die von mir versuchten Methoden und Reagentien greifen entweder die eigentliche Cellulosesubstanz an oder sind überhaupt nicht imstande, reine ligninfreie Produkte aus den in der Natur vorkommenden stärker verholzten Pflanzenfasern zu liefern. Wie ein Blick auf obenstehende Tabelle lehrt, gibt das

<sup>32)</sup> Bl. Soc. Ind. Rouen 10, 416; 11, 169.

<sup>33)</sup> Chem. Industr. 1903, 138, D. R. P. 94 467.

<sup>34)</sup> Müntz, zitiert bei Cross und Bevan „Cellulose“ 168; Hoffmeister, Landwirtschftl. Jahrb. 18, 174 (1889).

<sup>30)</sup> Bumcke und Wolfenstein, Berl. Berichte 32, 2493 (1899).

<sup>31)</sup> C. F. Cross, J. soc. chem. Ind. 1882, 129.

durch Weglassen der Alkalibehandlung modifizierte Chlorverfahren von Cross und Bevan das Maximum der Ausbeuten und ist dabei verhältnismäßig einfach und schnell auszuführen. Außerdem hat dasselbe den Vorteil, ein chemisch studierter Prozeß zu sein, der, wie wir, wenigstens im Falle von Jute, wissen, bloß in einer Chlorierung des Ligninbestandteiles besteht und ziemlich frei von sekundären Reaktionen und Oxydationserscheinungen verläuft. Voraussetzung ist natürlich sorgfältiges Arbeiten, d. h. das Material darf nur so kurz wie unbedingt nötig der Einwirkung des Chlors ausgesetzt werden. Unter Beachtung dieser Maßregel jedoch gibt die Methode ausgezeichnet sichere und gleichmäßige Resultate und erfüllt ihren Zweck, als technisches Verfahren einen Maßstab für die Qualität eines Fasermaterials zu geben, vollkommen. [A. 238.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von P. KRAIS-Tübingen.

Eingeg. d. 14./I. 1910.

Im letzten Vierteljahr des verflossenen Jahres ist folgendes neu eingelaufen (vgl. diese Z. 22, S. 2040).

### Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Baumwollreinblau B und R, zwei neue substantive Farbstoffe, die auch in ganz dunklen Färbungen eine sonst nur bei basischen Farbstoffen erreichte Klarheit der Nuance zeigen. Die Echtheitseigenschaften sind allerdings mäßig. Auf Kunstseide ist die Echtheit besser als auf Baumwolle.

Schwefelblau R extra und B extra geben ohne Nachbehandlung Blaufärbungen von guter Echtheit und werden wegen ihrer Leichtlöslichkeit für Apparatenfärberei empfohlen.

Schwefelblau D verhält sich ähnlich und liefert gedeckte Marineblautöne.

Säurecyanin BFL, BL und GFL sind Wollfarbstoffe für die billigere Konfektion, alkalisch, schlagen bei künstlichem Licht nicht um und verschließen am Tageslicht nicht nach Rot, wie die meisten Blaus, sondern bleiben im gleichen Ton. Dies dürfte besonders für Mischöne wertvoll sein.

Nerol BL und 2BL sind direkte saure Wollfarbstoffe für die Schwarzfärberei, die sich durch Unempfindlichkeit gegen hartes Wasser auszeichnen und im übrigen wie die andern Nerolmarken ohne Nachbehandlung waschechtes Schwarz auf Wolle liefern.

Metachrom-Orange 3R und Metachrom-Olive B vervollständigen die Reihe der Metachromfarben und besitzen im allgemeinen deren Eigenschaften, was Färberei und Echtheit betrifft.

Chrom-Echtgranat BL ist ein neuer Beizenfarbstoff für Wollechtsfärberei, der bei vorzüglicher Licht- und Waschechtheit mitgefärbte Baumwolle rein weiß läßt und sowohl für lose Wolle, Kammzug und Garn, als auch für Stückfärberei empfohlen wird.

### Badische Anilin- und Sodafabrik.

Pyraminorange GG und RT zwei einheitliche substantive Wollfarbstoffe, die wegen ihrer Billigkeit empfohlen werden, auch für Apparatenfärberei geeignet sind und ziemlich gute Echtheitseigenschaften besitzen.

Oxaminbraun GN ist verhältnismäßig echter als die vorigen und ebenfalls für fast alle Zweige der Baumwollfärberei geeignet.

Substantive Farbstoffe auf Baumwollstückware, eine Musterkarte mit 256 Mustern, denen neben Färbvorschriften auch Notizen betr. Verwendung der Farbstoffe für verschiedene Zwecke beigegeben sind.

Chrysoidin BTM und RTM sind für Baumwolldruck bestimmt. Sie geben, mit diazotiertem Paranitranilin entwickelt, schöne Brauntöne, die sich mit Rongalit tadellos weiß ätzen lassen. Die Echtheit soll den in der Praxis gestellten Anforderungen in den meisten Fällen genügen.

Anilin-, Alizarin- und Küpenfarbstoffe auf Baumwollgarn gedruckt. Dies ist eine besonders interessante Musterkarte mit 120 Druckproben und ausführlichen Angaben zur Herstellung.

Sorbinrot 2BN ist billiger als das alte BB und leichter löslich und hat als saurer Wollfarbstoff im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die alte Marke.

Palatinchromgrün G, für lose Wolle und Garn zum Nachchromieren, hat außer der Lichtechtheit, die als ziemlich gut bezeichnet wird, gute Echtheitseigenschaften.

Halbwollblau BT wird für gemischte Ware empfohlen und deckt die mitgefärbte Baumwolle sehr gut. Die Lichtechtheit ist gut.

Anilinfarben auf Halbwolle, eine Musterkarte, die auf 152 Mustern nebst 144 Färbungen der Einzelmarken die Hauptgebiete der modernen Halbwollfärberei illustriert. Es kommen hierbei nicht weniger als 24 verschiedene Färbematerialien (Webarten usw.) zur Berücksichtigung.

### Leopold Cassella & Co.

Anthracenchromatgrau G zeichnet sich durch gute Echtheit und Egalisiervermögen aus und ist auch für Vigoureuxdruck geeignet.

### Chemische Fabrik vormals Sandoz.

Thionalblaugrün BB, ein neuer bläulichgrüner, klarer Schwefelfarbstoff, dessen Anwendung durch eine Reihe von Mustern gezeigt wird.

Ultraviolett LGP und B. Es werden eine Anzahl von Baumwolldruckmustern aus der Praxis vorgelegt, die auch Chloratätzeffekte auf diesen Farbstoffen zeigen.

Xylenlichtgelb R, eine neue rötliche Marke dieser sehr lichtechten Farbstoffe für Wollfärberei.

### Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Benzolichtgelb RL, ein neues Gelb für Baumwolle von vorzüglicher Lichtechtheit, das etwas rötlicher ist, als die ältere 4GL extra-Marke.

Benzolichtorange 2RL ist noch licht-