

der übrigen im Molekül befindlichen Gruppen; sie scheint am schwächsten zu sein, wenn die beiden ersten Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, z. B. beim Aceton und Benzaldehyd, am stärksten bei dem sogenannten Brückensauerstoff, z. B. Dimethylpyron und Cineol. Zur weiteren Discussion der Frage nach den Beziehungen zwischen Basicität und Vierwerthigkeit, Begriffe, die, wie aus der Existenz von Dibromadditionsproducten hervorgeht<sup>1)</sup>, keineswegs mit einander identisch sind, sind noch weitere Experimentaluntersuchungen nothwendig, die hoffentlich auch ein Licht auf die Berechtigung der oben ausgeführten Hypothese über die Constitution der Sauerstoffsalze werfen wird<sup>2)</sup>.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Abegg für die werthvollen Rathschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit ertheilt hat, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Breslau, Physicalisch-chemische Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums.

## 192. S. Zeisel und M. J. Stritar: Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodencultur in Wien.]

(Eingegangen am 17. März 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Gelegentlich einer vor etwa zwei Jahren begonnenen Untersuchung über die incrustirende Substanz des Holzes, über deren Ergebnisse später berichtet werden soll, hat sich uns, wie vorher schon Anderen, der Mangel einer bequemen und zugleich hinreichend genauen Methode der Cellulosebestimmung fühlbar gemacht.

Von den bisher in Vorschlag gebrachten zahlreichen Methoden konnte für unseren Zweck nur die von Franz Schulze<sup>3)</sup> angegebene in der von Henneberg<sup>4)</sup> herrührenden Modification in Betracht kommen.

<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, l. c. S. 2694.

<sup>2)</sup> Die während der Correctur erschienene dritte Abhandlung von Baeyer und Villiger (diese Berichte **35**, 1201) scheint den Gültigkeitsbereich derselben nicht wesentlich einzuschränken.

<sup>3)</sup> Beitrag zur Kenntniss des Lignins und seines Vorkommens im Pflanzenkörper. Rostock 1856. Chem. Centralblatt 1857, I, 321.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **146**, 130.

Abgesehen davon, dass diese Methode meistens eine vorgängige Extraction des zu untersuchenden Materials mit Wasser und Alkohol voraussetzt, ist die lange Zeit — mindestens 14 Tage\* —, die zur Oxydation der die Cellulose begleitenden Substanzen nöthig ist, nicht nur höchst unbequem, sondern, da die zur Erlangung einigermaassen richtiger Resultate unerlässliche Constanz der Temperatur während dieses Zeitraumes in praxi schwer zu erreichen ist, auch unsicher.

Wir haben nun versucht, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salpetersäure zum Ziele zu gelangen und theilen das Ergebniss unserer diesbezüglichen Untersuchungen vorläufig mit jenem Vorbehalt mit, der angesichts der Differenzen unserer Cellulosebestimmungen mit anderen am Platze ist.

Die Nichtcellulose des Holzes wird durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte merkwürdig rasch und sehr vollständig in Producte übergeführt, die theils an sich in Wasser löslich sind, theils durch schliessliche Behandlung mit 2½-procentigem Ammoniak extrahirt werden können. Allerdings wird unter den obwaltenden Bedingungen ein ansehnlicher Theil der Cellulose — etwa 30 pCt. — in Oxycellulose übergeführt, die in den genannten Solventien unlöslich ist, aber durch Aufkochen mit 10-procentiger Natronlauge<sup>1)</sup> ausgezogen und ihrem Gewichte nach bestimmt werden kann. Der hierin begründete, auch der Schulze-Henneberg'schen Methode im gleichen Betrage anhaftende Fehler kann von Fall zu Fall ermittelt und das erhaltene Resultat hiernach berichtigt werden. Der Betrag dieser Correctur ist übrigens nicht bedeutend.

Ein zweiter, wahrscheinlich auch den anderen bekannten Oxydationsmethoden eigenthümlicher, nicht wohl zu vermeidender, aber glücklicherweise gleichfalls relativ geringer Fehler wird dadurch veranlasst, dass im Maximum vier von hundert Theilen der Cellulose in lösliche Producte übergeführt werden.

Trotzdem dürfen die nach dem im Folgenden kurz dargelegten Verfahren erhaltenen Resultate als befriedigend bezeichnet werden.

Etwa 1 — 1.5 g der zu untersuchenden, fein zertheilten Substanz, im vorliegenden Falle Eichenholzraspelspäne<sup>2)</sup>, werden in verdünnter Salpetersäure (aufgeschlämmt und unter Kühlung und beständigem Rühren so lange cubikcentimeterweise mit 3-procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Rothfärbung noch nach einer halben Stunde deutlich erkennbar ist; hierzu werden etwa zwei Stunden benötigt; der Ueberschuss des Kaliumpermanganats nebst dem abgeschiedenen Braunstein wird mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entfernt, der

<sup>1)</sup> Bumcke und Wolfenstein, diese Berichte 32, 2493 [1899].

<sup>2)</sup> Ueber Versuche mit anderen Substanzen soll später berichtet werden.

Filtrationsrückstand nach gründlichem Waschen  $\frac{3}{4}$  Stunden bei  $60^{\circ}$  mit  $2\frac{1}{2}$ -procentigem Ammoniak behandelt und mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen.

Die Resultate standen unter einander in guter Uebereinstimmung, sind aber weit niedriger, als die in Schulze's Originalabhandlung angegebene und seither stillschweigend als richtig angenommene Zahl (45.87 pCt.). — Die directe Oxydation nicht extrahirten Holzes (Schulze's ursprüngliches Verfahren) lieferte uns anfangs weit höhere, von der Versuchstemperatur stark abhängige Zahlen, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Versuchs-No.	Oxydationsmittel	Material	Dauer (Tage)	Temperatur $^{\circ}$ C.	Gefundene Cellulose in 100 Theilen trocknen Rohholzes	Methoxylgehalt der Cellulose in Procenten	Anmerkung
1 2 3	KClO <sub>3</sub> in HNO <sub>3</sub> gelöst	Rohholz, grob Raspelmehl	14	} 13.5— 16.5	60.4	5.21	*) Vor dem Trocknen mit 10-proc. Natronlauge aufgekocht
14			62.2		5.33		
14			43.4		4.94 *)		
4 5 6	KClO <sub>3</sub> in Kryst. + HNO <sub>3</sub>	Rohholz, feines Raspelmehl	10	} nahe bei 0 <sup>o</sup>	75.1	—	
15			73.9		—		
20			66.3		—		
7 8	Desgl.	Mit Ammoniak, Natronlauge, Alkohol und Aether extrahirtes Holz	14	} Zimmer- temp.	57.2	5.52	
28			44.2		—		
9 10 11	Desgl.	Rohholz, grob wie 7 u. 8 » 12—15	14	} 14.5— 17.7	40.7	—	
14			39.6		—		
14			40.6		—		
12 13 14 15	Desgl. KClO <sub>3</sub> in HNO <sub>3</sub> gelöst	Mit Wasser und Alkohol extrahirtes Holz	15	} 12.5— 14.5	36.1	0.24	
15			35.7		—		
15			36.3		0.34		
15			36.4		—		
I II III	KMnO <sub>4</sub> und HNO <sub>3</sub>	Rohholz, grob desgl. desgl.	—	—	37.2	0.51	
—			—	37.1	0.54		
—			—	37.2	0.59		

In allen Fällen, in welchen wir nach Schulze<sup>1)</sup> grössere Mengen von Cellulose erhalten hatten, enthielt dieselbe reichliche Mengen von Methoxyl — bis zu  $5\frac{1}{2}$  pCt. —, während nach Schulze-Henneberg

<sup>1)</sup> Zum Vergleiche sei bemerkt, dass das angewandte Eichenholz rund  $6\frac{1}{4}$  pCt. Methoxyl enthielt.

und nach dem Kaliumpermanganatverfahren erhaltene Cellulosen einen Methoxylgehalt von nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  pCt. aufwiesen, also in dieser Hinsicht als ziemlich rein zu bezeichnen sind. Wir stehen daher nicht an, unsere Zahlen für die richtigeren zu erklären.

Weiterhin haben unsere Versuche gezeigt, dass Hemicellulosen, im Besonderen die Mannosocellulose der Steinnuss, wohl durch Kaliumpermanganat-Salpetersäure, nicht aber durch Schulze's Mischung vollständig in lösliche Producte verwandelt werden, dass also unsere Methode Cellulose im engeren Sinne, Dextrosocellulose, direct zu bestimmen gestattet.

Einen genaueren Bericht über die Methode selbst und ihre Anwendbarkeit werden wir in Kürze vorlegen können. Wir bitten, uns bis dahin die endgültige Ausarbeitung und Erprobung des Verfahrens überlassen zu wollen.

193. G. Bodländer und O. Sackur: Ueber die relative Stärke der Salz- und Salpeter-Säure. Erwiderung an Hrn. O. Kühling.  
(Eingegangen am 15. März 1892.)

Hr. Kühling hat in seiner Erwiderung<sup>1)</sup> zugegeben, dass sich seine Beobachtungen aus den von uns angeführten Gesetzmässigkeiten der Massenwirkung und der Complexbildung erklären lassen. Er glaubt aber an seinem Schlusse, dass die Salpetersäure stärker sei als die Salzsäure, festhalten zu müssen.

Hierbei übersieht Hr. Kühling jedoch den Unterschied zwischen der Elektroaffinität eines Ions und der Stärke der betreffenden Säure. Letztere, d. h. ihre chemische Wirkungsfähigkeit, ist proportional ihrem Dissociationsgrade. Dagegen kann die Elektroaffinität, die durch ganz andere Beziehungen definiert ist<sup>2)</sup>, der Anionen gleich starker Säuren recht verschieden sein. So bildet z. B. das schwache Anion J' die sehr stark dissociirte Säure Jodwasserstoff, das starke Anion F' die schwache Fluorwasserstoffsäure. Dass die Anionen Cl' und NO<sub>3</sub>' verschieden starke Elektroaffinität besitzen, war schon vor den Versuchen Hrn. Kühling's bekannt. Darüber, dass Salpetersäure und Salzsäure sehr nahe gleich stark sind, kann bei denen, die das hierher gehörige Thatsachenmaterial (Leitfähigkeit, Gefrierpunkterniedrigung, Einfluss auf die Inversion etc. etc.) kennen, ein Streit nicht bestehen. Wir beabsichtigen daher nicht, die Debatte fortzusetzen.

Braunschweig und Breslau.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 678 [1902].

<sup>2)</sup> Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 20, 453.