

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 125—132

Aufsatzteil

29. April 1919

## Ein Analysenschema für die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohfaserstoffe und daraus abgeschiedener Zellstoffe.

Von CARL C. SCHWALBE, Eberwalde.

(Eingeg. 24. 2. 1919.)

Unter diesem Titel habe ich in einem Vortrage in Cassel anlässlich der Hauptversammlung des „Vereins Deutscher Chemiker“ ein für die Untersuchung von pflanzlichen Rohstoffen und Zellstoffen geeignetes Analysenschema erörtert<sup>1).</sup> Beim Abdruck des Autorreferates meines Vortrages hat jedoch der Redaktion nur eine ältere Zusammenfassung, nicht aber der nach dem tatsächlich gehaltenen Vortrag gefertigte Auszug vorgelegen. Eine Korrektur ist in Rücksicht auf das erforderliche rasche Erscheinen der Sitzungsberichte nicht versandt worden, so daß es nicht möglich war, einige wesentliche Ergänzungen der ersten Aufzeichnungen entsprechend den damaligen inündlichen Mitteilungen zum Abdruck zu bringen.

Die vorstehend abgedruckte kurze Abhandlung über Flachs- und Hanfholz gibt mir Gelegenheit, die Aufführungen über das Analysenschema zu vervollständigen.

Bezüglich der unerlässlichen Trockengehaltsbestimmungen soll auf die Wasserbestimmung durch Destillation mittels Toluol, Xylo oder Petroleum hingewiesen werden, da sie theoretisch einwandfrei ist, als die übliche Bestimmung im Trockenschrank. Bei der Wasserbestimmung durch Destillation sind Substanzverluste durch verdampfende Öle, Fette und Harze völlig ausgeschlossen. Als Apparatur kann für größere Materialmengen — die erforderlich sind, wenn die Gewinnung eines guten Durchschnittsanteils bei sehr ungleichartigem Rohmaterial auf Schwierigkeiten stößt — die schon früher<sup>2)</sup> empfohlene verzierte Kupferretorte dienen. Bei geringen Materialmengen ist die Apparatur von Besson<sup>3)</sup> empfehlenswert, deren einziger Nachteil, abgesehen von der kleinen Einwage, die Feuergefährlichkeit ist. Bei diesem Apparat wird das abdestillierende Wasser-Kohlenwasserstoff-Gemisch in einer dem Apparat anschmolzenen Messröhre aufgefangen. Die Dichtung des erforderlichen Korkstopfens gelingt einwandfrei durch Staniolüberzug.

Hinsichtlich der Aschenbestimmung mag betont werden, daß vielleicht durch quantitative Untersuchung der Asche einige für die betreffende Substanz charakteristische Bestandteile festgelegt werden können. Es sei darum erinnert, daß beispielsweise die Nadelholzaschen zuweilen erhebliche Mengen von Mangani<sup>4)</sup> enthalten. Bei genaueren Bestimmungen wird man auf die flüchtigen Aschebestandteile durch Anwendung der von Wislicenus<sup>5)</sup> angegebenen Apparatur und Arbeitweise Rücksicht zu nehmen haben.

Fett-, Wachs- und Harzgehalt der pflanzlichen Rohstoffe schwanken sehr je nach dem verwendeten Lösungsmittel, wie die vorstehende Abhandlung über Flachs- und Hanfschäben wieder einmal gezeigt hat<sup>6)</sup>. In Rücksicht auf das schon vorhandene umfangreiche Zahlenmaterial wird es wohl am zweckmäßigsten sein, beim Äther mit nachfolgender Alkoholextraktion zu verbleiben.

Unbedingt berücksichtigt werden muß jedoch Alter und Trocken temperatur der Untersuchungsproben, zum mindesten bei harzhaltigem Material, dessen überraschend schnelle Änderung ich mit Schubert<sup>7)</sup> nachgewiesen habe. Erwähnenswert ist die sehr erhebliche Zunahme der Harz- bzw. Fett- oder Wachswerte bei einer vor der Fettbestimmung durchgeföhrten Zermürbung der Pflanzenstoffe mittels Säuren. Mit Schubert<sup>7)</sup> habe ich gezeigt, daß beispiels-

weise bei Stroh die Wachswerte durch vorherige Zermürbung um 100% steigen. Nachdem Lindner<sup>8)</sup> festgestellt hat, daß bei den Getreidekörnern die äußeren Schichten weit fettricher sind, als man annahm, weil der als Lösungsmittel verwendete Äther die dicken Zellwände nicht genügend durchdringt, erscheint es erforderlich, zur Gewinnung einwandfreier Zahlen für den tatsächlichen Fettgehalt pflanzlicher Rohstoffe die Fettbestimmung sowohl im rohen, wie auch im zermürbten Zustande vorzunehmen<sup>9)</sup>. Bei einer nach meinem Verfahren zermürbten Kleie hat Ernst Becker in hieriger Versuchsstation vor der Zermürbung 3,04% Fett, nach der Zermürbung 4,87% Fett mit Äther ausziehen können. Ferner fand er bei einem ungebleichten Sulfatzellstoff bei der Extraktion mit Äther einen Harzgehalt von 6,58%, der nach der Zermürbung auf 1,09% anstieg. Für eine Extraktion mit Benzol-Alkohol-Gemisch eignen sich die Werte 1,88 und 3,24%, also auch bei diesem Zellstoffgemisch zeigte sich die außerordentlich hohe Zunahme der Extraitausbeute nach einer Zermürbung der Zellwände vermittelst Säuren.

Eine Umrechnung der Methylzahl auf Lignin ist bei der noch hypothetischen Molekulargewichtsformel des Lignins nicht möglich. Man muß sich also damit begnügen, die Methylzahl der pflanzlichen Rohstoffe untereinander zu vergleichen. — Die Richtigkeit der Methylzahl kann beeinträchtigt werden durch das noch zu besprechende, leicht Methanolabbauende Pektin. Ein weiterer, allerdings sehr unwahrscheinlicher Fehler könnte durch die reichliche Gegenwart von Pentosen oder Methylpentosan hervorgerufen werden, nämlich dann, wenn durch völlige Reduktion oder gar Aufspaltung durch die Jodwasserstoffäure Alkyljodide aus den genannten Stoffen hervorgehen. Falls solche Alkyljodide mit langer Kette wirklich entstehen sollten, ist es sehr unwahrscheinlich, daß sie eine ähnliche Flüchtigkeit, wie Methyljodid besitzen; sie werden also im Reaktionskolben zurückbleiben. Durch besondere Versuche hat Ernst Becker hierbei festgestellt, daß man weder mit Pentosen, wie z. B. mit Arabinose, noch mit Methylpentosan absplittenden Naturstoffen, wie Quercitrin, eine Bildung von Methyljodid hervorrufen kann.

Methylpentosan würde insoweit eine Korrektur der Methylzahl bedingen, als man ja das Methylpentosan umrechnen und zu der wahren Methylzahl hinzurechnen könnte. Es muß aber berücksichtigt werden, daß es sich beim Methylpentosan um Methyl, gebunden an ein Kohlenstoffatom, beim wahren Methyl um Oxymethyl handelt. Die Angabe einer „Oxymethylzahl“ wäre deshalb logisch einwandfrei.

Die direkte Ligninbestimmung wird ermöglicht durch Entfernung der Cellulose mittels Säure. Allerdings wird hierbei die Voraussetzung gemacht, daß die als wasserunlöslich zurückbleibende Ligninsubstanz nicht etwa durch Kondensation mit Celluloseabbauprodukten ihr ursprüngliches Molekül vergrößert, oder Teile dieses Moleküls durch Abbau zu löslichen Produkten entfernt werden; noch endlich durch nur teilweise Entfernung der Cellulose zu hohe Werte für Lignin erhalten werden. Nach König und Becker ergeben sich durch Behandlung mit starker Salzsäure in Anlehnung an Versuche von Krull und Willstätter die gleichmäßigsten Zahlen für den bei energetischer Säurebehandlung verbleibenden Rückstand. Vielleicht bewährt sich auch die in der vorhergehenden Abhandlung vorgeschlagene Zermürbung mit nachfolgender Säurebehandlung.

Lignin kann übrigens, wie v. Fellenberg nachgewiesen hat, neben Pektin in Pflanzenstoffen bestimmt werden. Verdünnte Säuren spalten lediglich den Methanol aus dem Pektin ab; stärkere Schwefelsäure zerstört auch das Lignin aus dem Methanol. Spaltung. Die Differenz der gefundenen Methanolwerte gibt den Wert für das wahre Lignin.

Wenn man die Erfahrungen, die v. Fellenberg bei Fichtenholz und anderen verholzten Stoffen, und die Schwalbe und Becker, die oben beschrieben, bei Flachs und Hanf machen,

<sup>1)</sup> I. B. G. Angew. Chem. 32, 56 [1919].<sup>2)</sup> D. R. P. 309, 555, Kl. 23a. Gruppe 2 vom 3. 8. 1917.

verallgemeinern darf, würde bei stark verholzten Pflanzenstoffen der Pektингehalt keine Rolle spielen, bei vielen anderen Stoffen wird dies aber nach den Forschungen von Ehrlich der Fall sein. Aber auch hier wird es sich wohl empfehlen, von der unsicheren Umrechnung auf Pektin abzusehen und nur die „Methylalkoholzahl“ der pflanzlichen Rohstoffe anzugeben, um so mehr, als bei Angabe eines Pektinwertes infolge der Pentosankomponente des Pektins ein gewisser Anteil Pentosan zweifach gerechnet wird: als Gesamtpentosan und im Pektinwert.

Bei der Ermittlung der Pentosanwerte, die durch Umrechnung von Furfurol auf Pentosan erhalten werden, besteht insofern eine gewisse Unsicherheit, als nicht nur Pentosen, sondern auch Hexosen kleine Mengen von Furfurol abspalten. Nach Testoni<sup>10)</sup> soll dieser Fehler, dessen Höhe bei wenig oder gar nicht untersuchten Rohstoffen nicht abgeschätzt werden kann, sich vermeiden lassen, wenn man mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure aufschließt und die entstehenden Pentosen kolorimetrisch bestimmt<sup>11)</sup>. Da diese Methode noch nicht nachgeprüft ist, wird man bei Furfurolbestimmungen zweckmäßig von der Umrechnung auf Pentosan absehen und nur eine „Furfurolzahl“ angeben.

Bei den Werten von Pentosan bzw. Furol, muß auch Methylpentosan bzw. Methylfurool berücksichtigt werden. Zwar scheint im allgemeinen der Gehalt an Methylpentosan in verholzten Fasern kein sehr bedeutender zu sein, wie dies schon in der vorhergehenden Abhandlung betont wurde. Aber bei unbekannten pflanzlichen Rohstoffen könnte wohl doch einmal der Fall eintreten, daß Methylpentosan einen bedeutenden Anteil an der Zusammensetzung hat. Die Bestimmungsmethoden sind allerdings noch wenig zuverlässig, wie u. a. aus den Erfahrungen von Schorgendorff und von Testoni hervorgeht, auch hier wird man zweckmäßig nur einen Wert für Methylfurool eine „Methylfuroolzahl“ angeben.

Die Cellulosebestimmung nach Groß und Bevan liefert, worauf insbesondere König mit seinen Mitarbeitern hingewiesen hat, eine pentosanhaltige Faser; besonders die Cellulosen aus Laubholzern sind außerordentlich reich an Pentosan. Würde man, wie dies vielfach geschehen ist, diese Zahlen unkorrigiert benutzen, so könnten viele Irrtümer über die wahre Zusammensetzung der Rohstoffe entstehen. Wendet man jedoch die Korrektur der Zahlen durch Furfurolbestimmung an, so empfiehlt sich mit dieser Modifikation zur Zeit doch wohl noch zur Cellulosebestimmung die Groß- und Bevan-Methode mehr als die König'sche Druckerhitzung mit Glycerin und Schwefelsäure, deren prinzipieller Fehler darin liegt, daß die Druckerhitzung erhebliche Anteile an Cellulose wasserlöslich machen kann, so daß die Cellulosewerte zu niedrig ausfallen.

In der ersten Veröffentlichung über ein Analysenschema war ausgeführt worden, daß Hydrolyse mit Säuren nach dem Schema von Groß und Bevan keine besonderen chemischen Einblicke in die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe erwarten lasse. Inzwischen hat Schorgendorff<sup>12)</sup> — dessen im Original gegebenes Zahlenmaterial mir erst kürzlich zugänglich geworden ist — gezeigt, daß die Abspaltung von Essigsäure durch Mineralsäuren sehr erheblich ist und sehr wohl zur Charakterisierung von pflanzlichen Rohstoffen beitragen kann. Es wird daher wohl zweckmäßig sein, das Analysenschema durch die Hydrolyse mit Schwefelsäure zu erweitern, und etwa die „Essigsäurezahl“ eines Rohstoffes zu bestimmen. Die Bezeichnung „Säurezahl“ könnte zu Verwechslungen mit der von Vieweg empfohlenen, aber wohl wenig eingeführten gleichbenannten Cellulosekonstanten führen (Kochung von hydro- und oxycellulosehaltiger Materie mit gemessenem Alkali).

Noch eine Erweiterung des Analysenschemas scheint nötig zu werden. Bei der Untersuchung der Flachs- und Hanfschäben (vgl. vorstehende Abhandlung) hat sich gezeigt, daß der Stickstoffgehalt ein im Vergleich mit dem der Hölzer außerordentlich hoher ist. Man darf daraus schließen, daß auch pflanzliche Rohstoffe unter Umständen durch Stickstoffgehalt charakterisiert werden können. Bei der gleich zu besprechenden Analyse der Zellstoffe ist der Stickstoffgehalt vielfach ein Kriterium für Vollständigkeit des chemischen Aufschlusses.

In der ersten Abhandlung über das Analysenschema war gesagt worden, daß für Zellstoffe das gleiche Schema angewendet

<sup>10)</sup> Testoni, Staz. sperim. agrar. ital. **50**, 97—108; Chem. Centralbl. 1918, II, 865.

<sup>11)</sup> Einige Versuche, die ich 1914 mit Glycerin-Salzsäuregemisch an Kraftzellstoffen durchführte, ergaben tiefgreifende Zersetzung. Besser geeignet ist Glycerin-Eisessig. Über diese Pentosanauslösung soll in einem besonderen Aufsatz berichtet werden.

<sup>12)</sup> Schorgendorff, J. Ind. Eng. Chem. **9**, 556—566 [1917].

werden könnte wie für Rohstoffe. Dies trifft aber nur insofern zu, als zwar die gleichen Konstanten für Rohstoffe wie für Zellstoffe von Interesse sind, nicht aber, daß sie zur vollständigen Charakterisierung der Zellstoffe ausreichen. Für wissenschaftliche und technische Zwecke ist bei den Zellstoffen außerdem noch die Bestimmung des „Bleichgrades“ und „Quellgrades“ vonnöten. Durch die Bestimmung des Bleichgrades soll festgestellt werden, daß in dem Zellstoff weder Hydro- noch Oxycellulosen aus dem Rohmaterial, oder von der Aufschließung und Bleiche herührend, vorhanden sind; eine Bestimmung, für welche sich die „Kupferzahl“ bewährt hat.

Zum Teil werden Hydro- und Oxycellulosen freilich auch, wie schon früher<sup>13)</sup> betont wurde, durch die übliche Holzgummibestimmung mitbestimmt, da das zur Holzgummibestimmung verwendete 15- oder 17%ige Alkali diese Stoffe unter Zersetzung teilweise auflost. Neben den Hydro- und Oxycellulosen geht Pentosan in einem gewissen Betrage in Lösung, endlich auch alkalilösliche Cellulosen, an welchen die Zellstoffe reich sind, wenn sie bei der Aufschließung eine Behandlung mit Säure, womöglich unter Druck, durchgemacht haben. Die Holzgummizahlen geben also nur eine Summe sehr vieler Verunreinigungen an, sie sind durch den wechselnden Kochsalzgehalt der Präparate etwas unsicher, sodaß der wissenschaftliche Wert für die Charakterisierung der Zellstoffe nicht sehr hoch veranschlagt werden kann. Mit der Bestimmung der Kupferzahl und Furfurolzahl und der Ermittlung der sogenannten  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose wird man weiter kommen. Als  $\alpha$ -Cellulose wird der alkalibeständige Rückstand der Holzgummibestimmung bezeichnet, mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose der in Lösung gegangene Anteil des in Untersuchung gezogenen Zellstoffmaterials. Letztere Werte werden vielfach durch Oxydation mit Bichromat genauer festgelegt.  $\beta$ -Cellulose, die durch Säuren fällbare Substanz, entspricht etwa der Holzgummizahl;  $\gamma$ -Cellulose ist das bei der Fällung im Filtrat verbleibende Celluloseabbauprodukt. Nimmt man an, daß Cellulose durch Bichromat völlig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt wird, so kann man aus dem Bichromatverbrauch der Lösungen auf  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose zurückrechnen.

Die Notwendigkeit der Bestimmung des „Quellgrades“ ist dadurch zu begründen, daß zwischen Zellstoffsorten bezüglich ihrer Hygroskopizität deutliche Unterschiede bestehen, die sich zahlenmäßig festlegen lassen. Wird eine Cellulose beispielsweise mit starkem Alkali behandelt, „maceriert“, so behält sie nach der Entfernung des Alkali ein gestrigertes, erhebliches Aufnahmevermögen für Wasser. Diese Quellfähigkeit habe ich seinerzeit durch Bestimmung der „Hydratkupferzahl“ oder durch diejenige der „Hydrolyserzahl“ zu messen versucht. Das aus kalter Fehling-Lösung aufgenommene Kupfer hat früher die Bezeichnung Hydratkupfer erhalten, als es noch für wahrscheinlich galt, daß die Quelldung durch Natronlauge mit Wasseraufnahme im Molekül zu erklären sei. Inzwischen ist festgestellt worden, daß solche Wasseraufnahme nicht stattfindet, der Name ist jedoch geblieben, ich schlage vor, ihn durch „Quellgrad“ zu ersetzen.

Vorstehend erwähnte Bestimmungen dürften, nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse zur Charakterisierung von pflanzlichen Rohfaserstoffen und Zellstoffen ausreichen. In vielen Fällen wird es je nach den Zwecken, denen ein gewisser Rohstoff oder ein Zellstoff dienen soll, gar nicht nötig sein, alle diese zum Teil sehr zeitraubenden Bestimmungen durchzuführen, einige wenige „Constanten“ werden ausreichen.

[A. 30.]

## Die chemische Zusammensetzung der Flachs- und Hanfschäben.

Von CARL G. SCHWALBE und ERNST BECKER.

(Mitteilung aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holz-Chemie in Eberswalde.)

Eingeg. 24.2. 1919.)

Bei der Verarbeitung von Rohflachs und Rohhemp ergeben sich sehr erhebliche Mengen von Holzabfällen, die sogenannten Flachs- und Hanfschäben. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Materialien nach dem für Holzaufschließung üblichen Verfahren auf Zellstoffe zu verarbeiten, die in der Papierindustrie Anwendung finden sollten; dauernder Erfolg war bislang diesen Versuchen nicht beschieden. Es ist wohl nicht genügend berücksichtigt worden, daß, wie die mikroskopische Untersuchung ergibt, die Zellen der in den

<sup>13)</sup> Vgl. hierzu auch Schwalbe, Zur Kenntnis der Holzzellstoffe, Angew. Chem. **31**, 50, 87 [1918].