

## Beiträge zur Kenntnis der Holzcellulose.

VON EMIL HEUSER UND E. BOEDEKER.

(Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Eingeg. 1.8. 1921.)

Bisher ist es noch nicht gelungen, reine Cellulose aus Holz wie die aus Baumwolle zu gewinnen. Die Nichtcellulosestoffe, welche auch reinsten Zellstoff noch enthält, haben zu der Anschauung geführt, die Cellulose des Holzes als eine besondere Art von Cellulose („Lignocellulose“ nach Cross und Bevan), d. h. als eine mit dem Lignin in chemischer Verbindung befindliche Cellulose anzusehen.

Auch in der Cellulose des Strohes haben Cross und Bevan eine besondere Art der Cellulose, vom Typus der Oxycellulose, sehen wollen. Durch die Untersuchungen von Heuser und Haug<sup>1)</sup> ist jedoch gezeigt worden, daß die von den Nichtcellulosestoffen befreite Cellulose des Strohes nichts anderes darstellt als Cellulose von der Zusammensetzung, wie sie aus Baumwolle isoliert werden kann, und daß die Nichtcellulosestoffe, welche in den früher untersuchten Strohcellulosepräparaten festgestellt wurden, nur als Verunreinigungen anzusehen sind; diese, insbesondere die Pentosane, haben also eine besondere Art der Cellulose nur vorgetäuscht.

Überträgt man diese Überlegungen auf die Cellulose des Holzes, so dürfte man auch hier zu dem Ergebnis kommen, daß nur die Verunreinigungen uns hindern, auch die Cellulose des Holzes der reinen Form der Baumwollcellulose gleichzustellen.

Daraus folgt, daß man versuchen muß, die Cellulose des Holzes von ihren Verunreinigungen zu befreien, und das so erhaltene Produkt müßte sich wie reine Baumwollcellulose verhalten. Ist dies der Fall, so findet damit die von einem von uns aufgestellte Hypothese<sup>2)</sup>, Cellulose sei in allen Pflanzen dieselbe, chemisch genau und einheitlich definierte Substanz, eine weitere Stütze. Demnach gäbe es also überhaupt nur eine Art von Cellulose, nämlich die durch die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_n$  veranschaulichte Substanz.

Auch die reinste (gebleichte) Form des Holzzellstoffes — sei dieser nach dem Sulfit- oder nach einem der alkalisch arbeitenden Verfahren gewonnen worden — enthält noch eine Reihe von Verunreinigungen in schwankenden Mengen. Als solche kommen, abgesehen von der Asche, in Frage: Lignin, Pentosan, Harz + Fett und, falls die Bleiche übertrieben wurde, auch Oxycellulose. Von diesen Stoffen kommt Lignin in gebleichtem Zellstoff kaum vor, dagegen können die Anteile an Pentosan und an Harz + Fett einige Prozente ausmachen. Der Pentosangehalt in gebleichten Sulfitzellstoffen schwankt zwischen 3 und 6%, der an Harz + Fett beträgt gewöhnlich etwa 2%.

Von den genannten, hauptsächlich in Frage kommenden Bestandteilen läßt sich das Gemisch von Harz und Fett aus dem Zellstoff leicht durch Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln entfernen. Viel schwieriger aber gestaltet sich die Beseitigung des Pentosans. Dieses ist von allen Verunreinigungen am schwierigsten zu entfernen, wie schon die von Heuser und Haug beschriebenen Versuche mit Stroh und Strohcellulose zeigten. Besonders die letzten Reste von Pentosan setzen dem Bestreben, sie aus dem Zellstoff herauszuholen, den größten Widerstand entgegen. Es ist deshalb auch die Ansicht vertreten worden (Cross und Bevan, später Schwalbe), daß die letzten Reste von Substanzen, welche bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure Furfurol abspalten, gar keine Pentosane sind oder daß sie, wenn es sich doch um Pentosane handelt, mit der Cellulose chemisch verbunden sind; diese Verbindung wäre also derart fest, daß sie durch längeres Erhitzen mit verdünnter Natronlauge nicht zerlegt werden kann. Auch gelingt es, wie Schwalbe und Becker<sup>3)</sup> gezeigt haben, durch Behandlung von Sulfitzellstoff mit alkalischen Erden nicht, die furfurolliefernden Stoffe ganz zu entfernen, weshalb die genannten den Rest, der weder mit Alkalien noch auch mit alkalischen Erden beseitigt werden kann, von dem leicht entfernbaren Pentosan unterscheiden und den Rest als Orthopentosan bezeichnen.

Es liegt jedoch, wie einerseits aus dem Umstand hervorgeht, daß auch dieser Pentosanrest quantitativ in Furfurol übergeführt werden kann, andererseits aus noch nicht veröffentlichten Versuchen von E. Heuser und Maria Braden hervorgeht, kein Grund vor, hier eine Verschiedenheit der furfurolliefernden Substanzen der Zellstoffe anzunehmen. Denn es gelingt schließlich doch, durch genügend oft wiederholte Extraktion mit Natronlauge, in Verbindung mit schwacher Hydrolyse mittels verdünnter Salzsäure, z. B. aus Strohzellstoff, alles Pentosan zu entfernen. Allerdings geht hierbei viel Cellulose verloren, da sich schließlich eine beträchtliche Menge davon in der Natronlauge mit auflöst. Der Rückstand aber verbleibt als eine Cellulose, die bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure gemäß der Pentosanbestimmungsmethode von Tollens und Kröber kein Furfurol mehr abspaltet.

Andererseits sind die nach mehrmaliger Extraktion des Zellstoffes mit verdünnter Natronlauge in der Cellulose zurückbleibenden Mengen

Pentosan so gering im Verhältnis zum Celluloseanteil, daß sie die Hypothese, nach der auch die Cellulose des Strohs, des Holzes usw. als eine Substanz von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  wie in der Baumwolle anzusehen ist, nicht beeinträchtigen können.

Um so weniger kann dies geschehen, als die Hydrolyse der extrahierten Strohcellulose Werte für Glukose ergibt, die mit denen übereinstimmen, welche man aus Baumwollcellulose erhält.

So war denn auch im vorliegenden Fall der Weg für die Reinigung des Zellstoffes und für die Identifizierung der Cellulose durch die Extraktion mit verdünnter Natronlauge und durch die Hydrolyse des extrahierten Produktes zu Glukose gegeben.

Was die übrigen Verunreinigungen anbelangt, so konnten diese im Falle des Holzzellstoffes auf einfache Weise entfernt werden: die Extraktion des Ausgangsproduktes, eines gebleichten Mitscherlichzellstoffes mit Benzolalkohol, ergab ein harz- und fettfreies Untersuchungsmaterial. Reste von Lignin aber gehen mit den ersten Anteilen des Pentosans zusammen bei der alkalischen Extraktion in Lösung. Die Asche des Zellstoffes, etwa 1,2%, geht bei alkalischer Behandlung ebenfalls zurück; man erreicht Werte von 0,3—0,2%. Endlich wird es durch die alkalische Behandlung auch möglich — wie dies Heuser und Haug ebenfalls schon gezeigt haben — einen etwa vorhandenen Oxycellulosegehalt zu verringern. Im vorliegenden Falle fiel die Kupferzahl von 4,07 auf 0,91 und 0,82 nach der alkalischen Extraktion. So bleibt als einzige Verunreinigung noch das Pentosan zurück.

Verfährt man nach dem Beispiel von Heuser und Haug (loc. cit.), so gelingt es, durch dreimalige Extraktion des Zellstoffes mit 6%iger Natronlauge bei Siedehitze den Pentosangehalt von 4,06 bis auf 1,94 und bei einer anderen Versuchsreihe bis auf 1,92% herabzudrücken.

Etwas bessere Ergebnisse, die aber nicht über die Fehlergrenze hinausgehen, erhält man durch Behandlung des Zellstoffes mit 17%iger Natronlauge in der Kälte, ein Verfahren, welches zur Merzerisation und zur  $\alpha$ -Cellulosebestimmung gebräuchlich ist und welches von Lenze, Pleuss und Müller<sup>4)</sup> zur Reinigung von Holzzellstoffen für Nitrierzwecke angewendet wurde.

Durch dreimalige Behandlung war es im vorliegenden Falle möglich, den Pentosangehalt auf 1,81% zu verringern (siehe die Tabelle).

	mit 6% Natronlauge			mit 17% Natronlauge		
	Pentosan i. Zellstoff	Pentosan im Auszug	Kupferzahl	Pentosan i. Zellstoff	Pentosan im Auszug	Kupferzahl
Nach der I. Extraktion	2,18%	1,76%	2,01	—	—	—
Nach der II. Extraktion	2,05%	0,21%	1,30	—	—	—
Nach der III. Extraktion	1,94%	0,12%	0,91	1,81%	2,26%	0,82

War für die Hydrolyse der gereinigten Strohcellulose das ältere Verfahren von Ost und Wilkening<sup>5)</sup>, nämlich die Behandlung mit 72%iger Schwefelsäure in der Kälte mit nachfolgender Verdünnung und Erhitzung der verdünnten Lösung im Autoklaven benutzt worden, so schien es im Falle der gereinigten Holzcellulosepräparate zweckmäßig, das Verfahren von Willstätter und Zechmeister anzuwenden, wonach die gesamte Hydrolyse in der Kälte durchgeführt wird. Dieses Verfahren ist einfacher, auch läßt sich der Verlauf der Hydrolyse bequemer verfolgen. Weiterhin bietet die in der Kälte durchgeführte Hydrolyse den Vorteil, daß man sich leichter über den Verbleib des nach der alkalischen Extraktion im Zellstoff noch zurückgehaltenen Pentosanrestes unterrichten kann: Der Abbau des Pentosans geht hierbei, wie Heuser und Kürschner<sup>6)</sup> am Pentosan selbst zeigen konnten, nicht bis zum Furfurol, sondern nur bis zur Pentose vor sich. Dadurch wird es leicht möglich, diese Menge zu bestimmen. Man hat nur nötig, die durch die kalte Hydrolyse des Zellstoffes entstandene Zuckerlösung zu verdünnen, bis etwa eine 12%ige Salzsäure vorliegt, und diese Lösung dann der Destillation bei 130—140° zu unterwerfen. Hierbei erhält man die der Pentose entsprechende Furfurolmenge.

Dieses einfache Verfahren ergab bei Holzzellstoff fast die gesamte Pentosanmenge (in Form von Furfurol) wieder, welche als Rest nach der alkalischen Behandlung im Zellstoff verblieben war, nämlich 1,21% (gegen 1,81%, die durch Furfurolbestimmung im extrahierten Zellstoff gefunden wurden). Es ist anzunehmen, daß der Rest von 0,6% durch die starke Salzsäure zerstört worden ist<sup>7)</sup>, also nicht zu Furfurol abgebaut wurde, da sich unter den Produkten der kalten Hydrolyse kein Furfurol nachweisen ließ.

Die Bestimmung des Pentosanrestes in der hydrolysierten Zellstofflösung, etwa durch Abscheidung der Pentose als Osazon, führt

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 1921, Heft 7—9.

<sup>2)</sup> Chemikerzeitung 1910, S. 461.

<sup>3)</sup> Heuser und Kürschner: Papierfabrikant, Festheft 1921, S. 73.

<sup>4)</sup> Heuser und Kürschner a. a. O.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 31, S. 99 [1918].

<sup>6)</sup> Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie, Gebr. Bornträger, Berlin 1921.

<sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 13 15, S. 19 [1920].

deshalb nicht zum Ziel, weil die Menge der Pentose im Vergleich zu der aus der Cellulose stammenden Glukose zu gering ist, als daß eine glatte Trennung der Osazone möglich wäre.

Was nun die Hydrolyse des gereinigten Zellstoffes nach dem Verfahren von Willstätter und Zechmeister anbelangt, so ließen wir die abgewogenen Mengen mit soviel 41,40%iger Salzsäure bei einer Temperatur von 20° stehen, daß eine (auf den Zellstoff bezogene) 1%ige Lösung vorlag. Schon nach kurzer Zeit (etwa 2½ Stunden) ging der Zellstoff in Lösung; diese selbst blieb klar und während 4 Stunden farblos. Eine Verfärbung nach Gelb trat erst nach 4, nach Braun nach 24 Stunden ein.

In dieser Lösung wurde nun der Verlauf der Hydrolyse verfolgt. Zu diesem Zweck bestimmten wir die Zuckerwerte sowohl durch Reduktion mit Fehlingscher Lösung nach dem Verfahren von Bertrand\*) als auch durch Polarisierung, und zwar nach verschiedenen Zeiten der Hydrolyse.

Aus den unten mitgeteilten Ergebnissen der drei Versuchsreihen geht hervor, daß der Zuckergehalt der Lösung während 16 Stunden stetig zunimmt, dann allmählich, nach 24 Stunden aber schnell sinkt, ein Zeichen, daß nach dieser Zeit durch die konzentrierte Salzsäure erhebliche Mengen Glukose zerstört werden. Der Höchstwert der Verzuckerung ist nach 16–16½ Stunden erreicht. Die in der dritten Versuchsreihe angegebenen Polarisationswerte zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Reduktionswerten. Daß sie nicht noch besser übereinstimmen, ist darauf zurückzuführen, daß bei den sehr verdünnten Lösungen der Ablesungsfehler stärker zur Geltung kommt.

Auch die Polarisationswerte zeigen, daß der Höchstwert der Verzuckerung nach 16½ Stunden erreicht ist.

Um das Ende der Hydrolyse genau bestimmen zu können, haben wir drei verschiedene Versuche gemacht.

	Bestimmung des Verlaufs der Hydrolyse durch Reduktion			durch Polarisierung
	nach	Stunden		
Versuch I	nach	5 Stunden	54,13% Glukose	
	"	10 "	78,01% "	
	"	15 "	91,77% "	
	"	20 "	57,45% "	
Versuch II	"	15 "	91,66% "	
	"	16 "	96,52% "	
	"	17 "	93,33% "	
	"	18 "	78,96% "	nach 15 Stunden:
Versuch III	"	16 "	96,12% "	92,30% Glukose
	"	16½ "	97,82% "	96,15% "
	"	16½ "	98,86% "	96,15% "
	"	16½ "	96,64% "	100,00% "
	"	17 "	92,60% "	96,64% "
	"	17 "	92,60% "	92,30% "

Die Glukosezahlen der Tabellen geben Prozente der angewandten Substanz an, und zwar des von Wasser, Asche, Harz + Fett, sowie von Pentosan befreiten Zellstoffes; außerdem ist die durch Hydrolyse des Pentosanrestes entstandene geringe Menge Pentose hier als Glukose mitgerechnet. Theoretisch müßten 111,1% Glukose aus Cellulose (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) gewonnen werden. Diese Zahlen sind jedoch bisher in keinem Falle erhalten worden, auch nicht mit reiner Baumwollcellulose. Offenbar sind die dem Fehlbetrag entsprechenden Mengen durch die starke Salzsäure zerstört worden, worauf auch Willstätter und Zechmeister hingewiesen haben. Auch diese erhielten mit ihrer Methode aus Baumwollcellulose (Verbandwatte) im besten Falle nur etwa 98% der angewandten Substanz an Glukose.

Es erschien zweckmäßig, auch im vorliegenden Falle einen Vergleichsversuch mit reiner Baumwollcellulose (Verbandwatte) zu machen.

Die unter genau denselben Bedingungen wie vorher ausgeführte Hydrolyse ergab folgende Werte:

Bestimmung durch Reduktion			durch Polarisierung	
nach	Stunden			
nach	15 Stunden	90,65% Glukose	92,30% Glukose	
"	16 "	94,66% "	96,15% "	
"	16½ "	96,33% "	96,15% "	
"	16½ "	97,29% "	100,00% "	
"	16½ "	94,78% "	96,15% "	
"	17 "	90,59% "	92,30% "	
"	18 "	77,26% "	80,77% "	
"	20 "	56,20% "	57,70% "	

Der Verlauf der Hydrolyse entspricht dem bei Zellstoff. Auch in diesem Falle wird der Höchstwert der Verzuckerung nach 16½ Stunden erreicht. Dies zeigt die Übereinstimmung des Reduktions- und Polarisationswertes zu diesem Zeitpunkt. Auch entspricht die Ausbeute an Glukose hier der aus Holz Zellstoff erhaltenen, wenn man die im letzten Falle anwesende geringe Menge von 1,21% Pentosan abzieht.

Unter diesen Umständen erscheint die Anschauung, daß die Cellulose des Holzes dieselbe Art der Cellulose darstellt, wie sie in der

Baumwolle vorliegt, und daß mit beiden auch die Cellulose des Stroh und anderer pflanzlicher Rohstoffe übereinstimmt, nicht mehr zweifelhaft.

Wir haben dann den aus dem Holz Zellstoff gebildeten Zucker noch isoliert und identifiziert.

Zu diesem Zweck wählten wir das Verfahren von Ost und Wilkening, da dieses eine leichtere Darstellung der Glukose gestattet als das mit hochkonzentrierter Salzsäure durchgeführte Verfahren.

Eine abgewogene Menge des gereinigten Zellstoffes wurde in 72%iger Schwefelsäure gelöst; nach 2 Stunden wurde die Lösung mit Wasser auf eine, in bezug auf Schwefelsäure, 2%ige Lösung verdünnt und nun im Autoklaven bei 120° während 2 Stunden erhitzt. Nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat und nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats wurde das Filtrat zum leichtflüssigen Sirup eingedampft und zur Kristallisation gestellt. Nach 4 Tagen schieden sich feine Nadeln aus. Der Schmelzpunkt betrug 145°. (Reine Glukose schmilzt bei 146°.) So wurde eine Ausbeute von 94,20% der angewandten Substanz erhalten. Diese Ausbeute dürfte in Wirklichkeit noch besser sein; beim Abfiltrieren des Bariumsulfats bleibt ein Rest von Glukose im Niederschlag, der auch durch sehr reichliches Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Die Reinheit der Glukose wurde durch Bestimmung nach der Reduktions- und nach der Polarisationsmethode festgestellt:

Nach der Reduktion enthielt das Rohprodukt 99,32% nach der Polarisierung . . . . . 100,00% Glukose.

Zur weiteren Identifizierung des Zuckers unterwarfen wir den gereinigten Zellstoff nochmals der Hydrolyse nach Willstätter und Zechmeister, und zwar in größerer Menge, jedoch ohne ihn in Form von Glukose selbst zu isolieren. Vielmehr wurde er in diesem Falle als Osazon abgeschieden. Zu diesem Zweck wurde die Hauptmenge der Salzsäure nach neuer 16½ stündiger Hydrolyse im Vakuum abdestilliert; der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Aus einem Teil dieser Lösung haben wir dann in bekannter Weise mit Essigsäure und Phenylhydrazin das Osazon abgeschieden. Der Schmelzpunkt des Produktes war 205,5°: reines Glukosazon zeigt den Schmelzpunkt 204–205°.

Die Einzelheiten der Untersuchung sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen.

Darin sind zunächst die Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung des verwendeten Zellstoffes mitgeteilt. Außer Feuchtigkeit und Asche wurden bestimmt: Harz und Fett (zusammen), Pentosan, Lignin und Cellulose; außerdem Oxycellulose durch Ermittlung der Kupferzahlen. Auch das Pentosan in den alkalischen Auszügen des Zellstoffes wurde bestimmt.

## Experimentelles.

### A. Quantitative Bestimmung der Bestandteile des Zellstoffes.

Für die Untersuchung wurde der gebleichte Sulfitzellstoff mit der Raspel zerkleinert und dann durchgeseiht.

#### I. Feuchtigkeitsbestimmung.

Die Substanz wurde im Toluolschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Gefunden: I. 7,16% Wasser  
II. 7,20% "  
Mittel: 7,18% Wasser.

#### II. Aschebestimmung.

Die Substanz wurde im Platintiegel verascht, die Asche dreimal mit Wasserstoffsuperoxyd befeuchtet und zuletzt etwas stärker erhitzt, doch nicht bis zur Weißglut.

Gefunden: I. 0,49% Asche  
II. 0,54% "  
Mittel: 0,52% Asche.

#### III. Bestimmung des Harz- und Fettgehaltes.

Die abgewogenen Substanzmengen wurden im Soxhletapparat 6 Stunden mit Benzolalkohol extrahiert (50% Benzol + 50% Alkohol). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Kolben bei 104° getrocknet.

1. Angewandt: 3,6616 g wasser- und aschefreie Substanz.  
Gefunden: Harz + Fett = 0,0632 g = 1,73%;  
2. Angewandt: 3,8859 g wasser- und aschefreie Substanz.  
Gefunden: Harz + Fett = 0,0688 g = 1,78%.  
Mittel: 1,76% Harz + Fett bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz.

#### IV. Bestimmung des Pentosangehaltes.

Etwa 2 g Substanz wurden in einem Kolben von etwa 3000–4000 ccm mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 (12% ig) im Chlorcalciumbad auf 140° erhitzt. Das nach 2 Stunden erhaltene Destillat wurde in einem als Vorlage dienenden 500 ccm Messingzylinder, in welchem 100 ccm 0,5% ige salzsaure Phloroglucinlösung vorgelegt waren, gesammelt (5 g Phloroglucin in 1000 ccm 12% ige Salzsäure gelöst). Der Niederschlag wurde im Goochtiiegel filtriert, mit 150 ccm destilliertem Wasser nachgewaschen und bei 98° genau 4 Stunden lang getrocknet.

Furfural = (Phloroglucin + 0,001) · 0,571  
Pentosan = Furfural · 1,375.

\*) Willstätter und Zechmeister: Berichte 1913. II. S. 2401 (Bull. soc. chim. 1906, S. 1285).

1. Angewandt: 2,0778 g = 1,978 g wasser- und aschefreie Substanz  
Gefunden: Phloroglucid = 0,1008 g = 0,07993 g = 4,14% Pentosan
2. Angewandt: 2,1685 g = 2,0015 g wasser- und aschefreie Substanz  
Gefunden: Phloroglucid = 0,1004 g = 0,07064 g = 3,98% Pentosan  
Mittel: 4,06% Pentosan, bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz

#### V. Bestimmung des Ligningehaltes.

Zu dieser Bestimmung wurde eine genau abgewogene Menge entharzter Zellstoff mit 80 ccm hochkonzentrierter Salzsäure (41,4%) in einer gut verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln 18 Stunden stehengelassen. Hierbei hatte sich aller Zellstoff in der Säure vollkommen gelöst; beim Ausgießen der Lösung in die zehnfache Menge Wasser schied sich nichts ab. Zur Erleichterung des Filtrierens wurde nach dem Vorschlag von Heuser und Wenzel<sup>9)</sup> 3 Stunden gekocht. Auch hierbei blieb die Lösung noch klar. Also enthält der Zellstoff kein Lignin oder höchstens unwägbare Spuren davon.

#### VI. Bestimmung des Cellulosegehaltes.

Hier folgten wir der Chlorierungsmethode von Cross und Bevan, und zwar in der von Sieber und Walter modifizierten Form.

Da aber nicht alles Pentosan, welches im Zellstoff vorhanden ist, durch die Chlorierung entfernt wird, so muß in dem durch Chlorierung abgeschiedenen Zellstoff („Rohcellulose“) das zurückgebliebene Pentosan durch Furfurolabspaltung bestimmt und dieser Wert von dem Gewichte der Rohcellulose abgezogen werden. So erhält man den Wert für „Reincellulose“.

1. Angewandt: 1,1586 g entharzte  
= 1,1221 g wasser- und aschefreie Substanz.  
Nach der Chlorierung: 1,0805 g Rohcellulose.  
In der Rohcellulose: 0,0279 g Pentosan (= 2,41%)  
1,0805 g = Cellulose + Pentosan  
0,0279 g = Pentosan  
1,0526 g = 93,81% Reincellulose.
2. Angewandt: 1,1352 g Substanz.  
1,0616 g = Cellulose + Pentosan  
0,0274 g = Pentosan (in der Rohcellulose)  
1,0342 g = 94,09% Reincellulose.  
Mittel = 93,95% Reincellulose.

#### VII. Bestimmung der Kupferzahlen.

Diese wurde nach der Methode von Schwalbe vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten:

Angewandt g	Kupfer g	Kupferzahl	Korr. Kupferzahl
2,3224	0,1056	4,55	4,13
1,9374	0,0858	4,49	4,07
	Mittel:	4,52	4,10

#### B. Reinigung des Zellstoffes.

##### 1. Mit 6%iger heißer Natronlauge.

80 g mit Benzolalkohol entharzter Zellstoff wurden mit 200 ccm 6%iger Natronlauge 45 Minuten im Ölbad auf 125–130° zum gelinden Sieden erhitzt, darauf über einem Leinenfilter auf dem Büchnertrichter abgesaugt und mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen. (Das Filtrat wurde auf 4 Liter aufgefüllt; je 50 ccm dienten zur Bestimmung des Pentosans im Auszug.) In dem bei 100° getrockneten Zellstoffrückstand wurden dieselben Konstanten wie vorher bestimmt.

Nun wurde der Zellstoffrückstand nochmals in derselben Weise extrahiert und dann ein drittes Mal. Die Zahlenwerte sind zusammen mit denen des ursprünglichen Zellstoffes in der Tabelle enthalten. Die Werte beziehen sich durchweg auf absolut trockene und aschefrei gedachte Substanz.

Behandlung	Asche %	Feuchtig- keit %	Pentosan %	Kupferzahl (Korr.)	Pentosan im Auszug	Ausbeute an gerein. Zellstoff %
Ursprüngl. Zellstoff	0,52	7,18	4,06	4,10	—	—
Nach der I. Extraktion	0,42	2,91	2,18	2,01	1,76	71,00
Nach der II. Extraktion	0,43	5,22	2,05	1,30	0,21	92,00
Nach der III. Extraktion	0,40	4,00	1,94	0,91	0,12	85,00

##### II. mit 17%iger kalter Natronlauge.

60 g entharzter Zellstoff wurden mit 60 ccm 17%iger kalter Natronlauge gut durchgeknetet; das Gemisch blieb  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, wurde dann mit 600 ccm Wasser versetzt, wiederholt gut durchgeknetet

und nochmals mit Wasser gut ausgewaschen. Auf diese Weise wurde der Zellstoff dreimal behandelt und schließlich getrocknet. Die Auszüge und Waschwasser wurden vereinigt und auf 6 Liter aufgefüllt. Je 100 ccm dienten zur Bestimmung des Pentosans im Auszug.

Die Konstanten des gereinigten Zellstoffes, zusammen mit denen des ursprünglichen und des dreimal mit heißer Natronlauge gereinigten Zellstoffes finden sich in der Tabelle.

Behandlung	Asche %	Feuchtig- keit %	Pentosan %	Kupferzahl (Korr.)	Pentosan im Auszug %	Ausbeute an gerein. Zellstoff %
Ursprüngl. Zellstoff	0,52	7,18	4,06	4,10	—	—
Dreimal mit heißer Lauge gereinigt	0,40	4,00	1,94	0,91	0,12	85,00
Dreimal m. kal- ter 17%iger Natronlauge gereinigt	0,20	3,82	1,81	0,82	2,26	90,00

#### C. Hydrolyse der Holzcellulose.

Als Ausgangsprodukt diente der mit kalter 17%iger Natronlauge gereinigte Zellstoff. Abgewogene Mengen wurden nach Willstätter und Zechmeister der Hydrolyse unterworfen; es stand eine 41,40%ige Salzsäure zur Verfügung.

2,0189 g lufttrockenen (= 1,9377 g absolut trockenen und aschefreien) Zellstoff übergossen wir in einer gut verschließbaren Stöpsel- flasche mit soviel der konzentrierten Salzsäure (200 ccm), daß eine 1%ige Lösung (auf den Zellstoff bezogen) entstand. Der Zellstoff ging nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden in Lösung; die Lösung blieb bei 20° etwa 4 Stunden farblos, wurde dann leicht gelb, aber erst nach 24 Stunden braun.

Je 5 ccm der Lösung, zu verschiedenen Zeiten entnommen, dienten zur Bestimmung des Zuckers durch Reduktion nach der Methode von Bertrand.

5 ccm wurden unter Kühlung auf 2) ccm mit Wasser verdünnt und mit Natriumbicarbonat vorsichtig neutralisiert. Darauf wurden zu der zum Sieden erhitzten Probe 50 ccm Fehlingsche Lösung hinzugefügt und 5 Minuten gekocht. Das abgeschiedene Kupferoxydul wurde im Goochtiigel über Asbest abfiltriert und gut ausgewaschen. Darauf wurde der Niederschlag in Ferrisulfatschwefelsäure gelöst und die Lösung mit  $\frac{n}{10}$  Kaliumpermanganatlösung titriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$  Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,00636 g Kupfer.

Aus der von Bertrand aufgestellten Tabelle kann an Hand der Kupferwerte der Glukosegehalt der Lösung abgelesen werden.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt worden:

##### I. Hydrolyse.

Probeentnahme	Permanganat- lösung ccm	Kupfer mg	Glukose mg	Glukose <sup>10)</sup> %
nach 5 Stunden	8,20	51,42	25,90	53,64
" 10 "	11,60	73,38	37,78	78,01
" 15 "	13,50	85,46	44,45	91,77
" 20 "	8,70	54,93	27,82	57,45

##### II. Hydrolyse. 1,9675 g (= 1,8885 g) Zellstoff.

Probeentnahme	Permanganat- lösung ccm	Kupfer mg	Glukose mg	Glukose %
nach 15 Stunden	13,17	83,46	43,27	91,66
" 16 "	13,80	87,37	45,57	96,52
" 17 "	13,40	84,82	44,06	93,33
" 18 "	11,47	72,58	37,30	78,96

##### III. Hydrolyse. 0,9879 (= 0,9482 g) Zellstoff.

Probeentnahme	Permanganat- lösung ccm	Kupfer mg	Glukose mg	Glukose %
nach 16 Stunden	13,80	87,37	45,57	96,12
" 16 $\frac{1}{4}$ "	14,02	88,80	46,37	97,82
" 16 $\frac{1}{2}$ "	14,17	89,75	46,87	98,86
" 16 $\frac{3}{4}$ "	13,87	87,84	45,82	96,64
" 17 "	13,35	84,11	43,90	92,60

<sup>10)</sup> Prozent des angewandten, absol. trocken und aschefrei gedachten Zellstoffes. Diese Berechnung ist bei den Glukosewerten aller Tabellen durchgeführt. — Sämtliche Zahlen sind Mittelwerte aus jeweils zwei Bestimmungen.

<sup>9)</sup> „Papierfabrikant“, Festheft 1921, S. 77.

## Bestimmung der Glukose durch Polarisation.

1. Chemisch reine und zweimal aus Alkohol umkristallisierte Glukose wurde in genau 0,25%iger Lösung polarisiert. Aus zehn Ablesungen ergab sich ein Ablenkungswinkel von 0,26°.

2. 2,6047 (= 2,500) g Zellstoff wurden in 250 ccm 41,40%iger Salzsäure gelöst. 10 ccm wurden auf 40 ccm verdünnt, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und polarisiert. Aus je zehn Ablesungen ergab sich der Ablenkungswinkel wie folgt:

Zeit	Ablenkungswinkel	Glukose %
nach 15 Stunden	0,24°	92,30
„ 16 „	0,25°	96,15
„ 16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	0,25°	96,15
„ 16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	0,26°	100,00
„ 16 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> „	0,25°	96,15
„ 17 „	0,24°	92,30
„ 18 „	0,21°	80,77
„ 20 „	0,17°	57,70

Bestimmung der Pentose in der Zellstofflösung nach 16<sup>1</sup>/<sub>2</sub> stündiger Hydrolyse.

2,0324 (= 1,9507) g Zellstoff wurden in 200 ccm 41,40%iger Salzsäure gelöst. Nach 16<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden wurden 40 ccm entnommen und mit Wasser auf eine 12%ige Salzsäurelösung verdünnt. Diese Lösung wurde wie bei der Pentosanbestimmung der Destillation unterworfen.

I. 40 ccm Lösung (= 0,3902 g Zellstoff) ergaben 0,0049 g Phloroglucid = 1,35% Pentose = 1,19% Pentosan.

II. 40 ccm Lösung (= 0,3901 g Zellstoff) ergaben 0,0051 g Phloroglucid = 1,39% Pentose = 1,23% Pentosan.

Als Mittelwert ergaben sich 1,37% Pentose; diese entsprechen 1,21% Pentosan, bezogen auf den Zellstoff. Der gereinigte Zellstoff enthielt vor der Hydrolyse 1,81% Pentosan.

## Hydrolyse reiner Baumwollcellulose.

Die Versuche wurden genau wie bei Zellstoff ausgeführt: 2,6641 (= 2,500) g Bruhnsche Verbandwatte wurden in 41,40%iger Salzsäure gelöst. Je 5 ccm wurden auf 20 ccm verdünnt, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und der Zuckerbestimmung durch Reduktion unterworfen.

Probeentnahme	Pernanganat- lösung ccm	Kupfer mg	Glukose mg	Glukose %
nach 15 Stunden	13,67	86,97	45,32	90,65
„ 16 „	14,25	90,63	47,33	94,66
„ 16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	14,47	91,89	48,16	96,33
„ 16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	14,62	92,97	48,64	97,29
„ 16 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> „	14,30	90,95	47,39	94,78
„ 17 „	13,67	86,97	45,29	90,59
„ 18 „	11,80	74,99	38,63	77,26
„ 20 „	8,72	55,49	28,35	56,20

## Bestimmung der Glukose durch Polarisation.

2,6641 (= 2,5000) g Verbandwatte wurden in 250 ccm 41,40%iger Salzsäure gelöst und wie oben polarisiert (siehe die oben mitgeteilte Tabelle).

## Isolierung der Glukose.

6,4550 g gereinigter Zellstoff (= 6,1956 g) wurden in 50 g 72%iger Schwefelsäure gelöst. Die leicht braun gefärbte Lösung blieb zwei Stunden stehen. Hierauf wurde sie mit Wasser verdünnt, so daß eine etwa 2%ige Schwefelsäurelösung entstand. Die klare, leicht gelb getönte Lösung wurde innerhalb eines von Wasser umgebenen Becherglases im Autoklaven während zwei Stunden auf 120° erhitzt.

Nach Beendigung der Verzuckerung wurde die Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert, dann filtriert und auf dem Wasserbade bis zum leichtflüssigen Sirup eingedampft. Zu diesem Sirup wurde nun soviel absoluter Alkohol hinzugefügt, bis eine bleibende Trübung entstanden war. Nach 4 Tagen war der Sirup in feinen Nadeln auskristallisiert. Diese wurden vorsichtig mit Alkohol gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute: 5,8361 g = 94,20% Schmelzpunkt 145° (146°).

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens in je 5 ccm einer Lösung von 2,5 g der isolierten Glukose in 250 ccm Wasser ergab folgendes:

Verbrauch an Pernanganatlösung: 14,90 ccm 94,76 mg Kupfer = 49,66 mg Glukose = 99,32% Glukose.

Die Bestimmung durch Polarisation ergab einen Ablenkungswinkel von 0,26° = 100,00% Glukose. [A. 183.]

## Rundschau.]

Deutsche Werkstelle für Farbkunde, Dresden, Palaisstr. 21. Ein Einführungskurs in die Ostwaldsche Farblehre für Fabrikanten, Werkmeister, Techniker, Musterzeichner der Textil- und Färbereiindustrie findet am 15., 16., 17. September in den Räumen der Werkstelle, Dresden, Palaisstr. 21, statt. Kursleiter: Prof. F. A. O. Krüger.

Jeweils vormittags von 10—12 Uhr Vortrag, nachmittags von

1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 5 Uhr praktische Übungen an den Meßapparaten. Kursgeld M 50.— vorher einzuzahlen auf Postscheckkonto Dresden Nr. 15832. Die Teilnehmerzahl ist auf 30 als Höchstzahl beschränkt. Die Aufnahme erfolgt nach dem Zeitpunkt der Anmeldung.

## Personal- und Hochschulschulnachrichten.

Prof. Dr. R. Wegscheider, Vorstand des 1. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien, wurde der Titel und Charakter eines Hofrats verliehen.

Es wurden ernannt (berufen): Dr. G. Cenni und Dr. M. del Grasso zu Chemikern, Dr. C. Perrier zum Direktor des chemischen Laboratoriums bei dem R. Ufficio Geologico in Rom; die a. o. Proff. Dr. F. Feist (Chemie und chem. Technologie), Dr. P. Herrmann (pharmazeutische Chemie) und Dr. O. Mumm (Chemie) zu o. Proff. an der Universität Kiel; Dr. F. Lehmann, Privatdozent an der Universität Königsberg i. Pr., zum Nachfolger von Prof. Danckwortt auf den Lehrstuhl der pharmazeutischen Chemie an der Universität Greifswald; Prof. Dr. med. et phil. nat. O. Rießer, Privatdozent in Frankfurt a. M. zur Wiederbesetzung des durch die Emeritierung des Prof. H. Schulz freigewordenen Lehrstuhls der Pharmakologie an der Greifswalder Universität.

Gestorben sind: P. Cooper-Hewitt, der Erfinder der nach ihm benannten Quecksilberdampfampe, in Neuilly. — Kommerzienrat Dr. Haerlin, Seniorchef der Papierfabrik Gauting, Dr. Haerlin & Söhne, am 18. 8. im 87. Lebensjahre in Gauting. — Dr. G. Stein, Färberei- u. Druckereitechniker, im Alter von 66 Jahren in Kassel-Wilhelmshöhe am 6. 7. — Fabrikdirektor i. R. C. Walter, Mitbegründer und bis 1905 Leiter der 1873 gegründeten und 1898 in eine Aktiengesellschaft umgewandelten Striegauer Porzellanfabrik A.-G. vorm. C. Walter & Co., Stanowitz, am 7. 8. in Breslau im fast vollendeten 80. Lebensjahre.

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

## Chemische Gesellschaft Freiburg i. Br.

Sitzungen fanden statt am 30. Juni, 14. und 21. Juli 1921. Es wurden folgende Vorträge gehalten: Prof. Schöller: „Biochemische Reduktion organischer Quecksilberverbindungen“; Prof. Schwarz: „Photochemische Zersetzung des Bromsilbers“; Privatdoz. Dr. Madelung: „Über Indigo“.

## Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Vom 19.—21. Sept. findet in Jena die 19. Hauptversammlung statt. Vorträge sind vorgesehen für Montag, den 19. 9., 8 Uhr vorm., im Hörsaal des Hygienischen Instituts der Universität:

1. Geheimer Regierungsrat und Ministerialrat Prof. Dr. Juckenaack-Berlin: „Über Ernährungsfragen vom Standpunkte der Wissenschaft, Wirtschaft und Gesetzgebung“.
2. Prof. Dr. Behre-Chemnitz: „Über die Methode der Kunsthonig-Untersuchung mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchungsverfahren auf Rohr- und Stärkezucker, sowie über refraktometrische Trockensubstanzbestimmung“.
3. Prof. Dr. Beythien-Dresden: „Über Metalltuben für kosmetische Mittel“.
4. Privatdozent Dr. P. Hirsch-Jena: „Über Refraktometer und Interferometer“.

Für Dienstag, den 20. 9., 8 Uhr vorm. ebendort.

1. Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. Th. Paul-München:
  - a) „Der Sättigungsgrad der Süßstoffe“ (mit Vorführungen).
  - b) „Lebensmittelchemisches aus Spanien“.
2. Prof. Dr. Beythien-Dresden: „Über Kunsthonig“ (2. Lesung).
3. Prof. Dr. P. Buttenberg-Hamburg: „Über Caviar und caviar-artige Zubereitungen“.
3. Prof. Dr. Bömer-Münster:
  - a) „Die Glyceride des Gänsefettes“.
  - b) „Zur Begutachtung von Schweinefett“.

Mittwoch, 21. 9., 9 Uhr vorm., findet eine Besichtigung des Zeiß- und Schottwerkes statt. (Teilnehmerlisten hierfür werden am 19. September ausgelegt.)

Heute früh starb unerwartet rasch unser früherer technischer Direktor

## Herr Kommerzienrat Dr. Ludwig Dorn

Der Verstorbene widmete unserer Firma in langen Jahren mit treuer Hingabe seine wertvolle Arbeitskraft und hat sich um das Wohl unseres Geschäftes große Verdienste erworben.

Wir werden ihm für alle Zeiten ein ehrendes Andenken bewahren.

Stuttgart, den 26. August 1921.

**Kast & Ehinger**  
Gesellschaft mit beschr. Haftung