

Ueber Darstellung und chemische Natur des Cellulosezuckers.

Von

Dr. E. Flechsig

Assistent am thierchemischen Institut zu Breslau.

(Mittheilung aus dem thierchemischen Institut der Universität Breslau.)

(Der Redaction zugegangen am 7. Juni 1883.)

In allen Lehr- und Handbüchern findet sich die bestimmte Angabe, dass der durch Inversion von Cellulose mit verdünnten Säuren erhaltene Zucker mit dem Stärkezucker oder der Dextrose identisch sei; sucht man jedoch in den Zeitschriften nach den Quellen dieser Angabe, so findet man keine, welche einen vollständigen Beweis hierfür liefert. Der erste und ziemlich einzige, welcher den Cellulosezucker untersucht hat, war Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique* 1819). Derselbe hatte gefunden, dass Leinwand sich in concentrirter Schwefelsäure löst und hierbei ein Gummi sich bildet. Um sich denselben rein darzustellen, erhitzte er die verdünnte saure Lösung lange Zeit mit Bleioxyd auf 100° C, fällte das Blei mit Schwefelwasserstoff, dampfte die Lösung ein und fand dabei zu seinem grossen Erstaunen, dass das Ganze in eine saure, zuckerartige Masse übergegangen war. Er veränderte den Versuch nun so, dass er das Erhitzen der verdünnten schwefelsauren Lösung allein ohne Blei vornahm, die Säure dann mit kohlensaurem Kalk ausfällte, die Lösung mit Thierkohle entfärbte und eindampfte. Der so erhaltene, noch mit Alkohol gereinigte Zucker glich in seinem Aeusseren vollständig dem Stärkezucker und erwies

sich auch wie dieser gährungsfähig. Braconnot schloss hieraus, dass derselbe mit dem Stärkezucker identisch sei. Diese Angabe Braconnot's ist es, welche in den Lehrbüchern Platz gefunden hat und welche aus den älteren in die neueren Auflagen mit hinüber genommen ist. Es ist jedoch klar, dass kein Zucker, der nur in seinem Aeusseren und seiner Gährungsfähigkeit dem Stärkezucker gleicht, noch lange nicht mit demselben identisch zu sein braucht und dass dazu zum mindesten noch sein moleculares Drehungsvermögen und sein Reductionsvermögen zu Fehling'scher Lösung bestimmt werden muss.

In neuerer Zeit sind noch Arbeiten von Berthelot, Schäfer und Franchimont erschienen, welche den Zucker aus thierischer Cellulose, Tunicatenmänteln untersucht haben. Letzterer, welcher sich den Zucker dargestellt hat, giebt an, dass er ihn mit der Dextrose für identisch halte.

Ehe ich zur Darstellung des Zuckers schreiten konnte, war es nothwendig, erst die Art und Weise festzustellen, nach denen sich jene am vollkommensten ausführen lässt. Die Arbeit Braconnot's war erst in meine Hände gelangt, als ich mit meinen Versuchen längst begonnen hatte. Ich hatte vor und bei Beginn derselben nur nach Berichten gesucht welche wirkliche Beweise über die Identität des Cellulosezuckers mit der Dextrose enthalten konnten und hatte deshalb auch das Durchlesen älterer Arbeiten, die bei der damaligen Unkenntniss der Zuckerarten keine geben konnten, unterlassen. So kam es auch, dass mir das Verfahren Braconnot's bei der Darstellung seines Zuckers, das trotz seiner Wichtigkeit nur in wenigen Lehrbüchern erwähnt ist, selbst im Princip unbekannt war. Bei den ersten Vorversuchen zu einer Darstellung des Cellulosezuckers erhitze ich Bruns'sche entfettete Watte mit verdünnter Schwefelsäure. Braconnot hatte statt jener Hagebuchenholz und Leinwand verwendet, gereinigte Baumwolle ist zu diesem Zweck jedoch viel besser geeignet. Als ich aber nach 3-stündigem Erhitzen mit 2%iger Schwefelsäure von 2,8616 gr. getrockneter Wolle nur 0,037 gr. Zucker also nur 1,05% der Baumwolle invertirt erhielt, stand

ich von diesem Versuche sofort ab. Auch verdünnte Salzsäure, die sich zur Invertirung der Stärke so wirksam erweist, ist zu diesem Zweck nicht zu gebrauchen. Von 0,7 gr. Filtrirpapier, die mit 5% iger Salzsäure 48 Stunden lang unter öfterer Erneuerung der Säure am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt wurden, waren nur 49% in Zucker verwandelt worden.

Diese Zahlen beweisen, dass an eine Darstellung einer grösseren Menge Cellulosezucker mit Hülfe verdünnter Säuren nicht zu denken ist. Um genügend viel des Zuckers zu erhalten, ist es unbedingt nothwendig zur Darstellung Körper anzuwenden, die Lösungs- und Invertirungsmittel zu gleicher Zeit sind. Solche giebt es im Chlorzink, der conc. Salzsäure und der conc. Schwefelsäure. Chlorzink ist jedoch ein schlechtes Invertirungs-, Salzsäure ein schlechtes Lösungsmittel. Man könnte beide Körper zusammen anwenden wenn sie nicht ebenfalls nach ihrer Verdünnung mit Wasser die Cellulose grösstentheils wieder abschieden. Auch ist die nothwendige spätere Trennung des Zinks und Chlors vom Zucker ziemlich mühevoll. Der einzige Körper, mit dem man grössere Mengen Cellulose lösen und in Lösung erhalten kann, ist die conc. Schwefelsäure.

Ich stellte jetzt durch Versuche fest, welche Concentration der Schwefelsäure am besten ist, um Baumwolle möglichst vollständig in Dextrin zu verwandeln, ohne dass sich dabei Huminsubstanzen bilden, zugleich unterzog ich die sich dabei bildenden Zwischenproducte das sogen. Amyloid und die Holzschwefelsäure einer oberflächlichen Untersuchung. Die Baumwolle ist anfangs nicht als Dextrin in der Schwefelsäure gelöst, sondern mit letzterer gebunden in Lösung enthalten, erst nach längerem 12—24stündigem Stehen in der concentrirten Säure wird sie vollständig in Dextrin verwandelt. Verdünnt man die 1—2 Stunden gestandene Lösung mit sehr viel Wasser, so wird, wenn nicht zuviel Baumwolle in der Schwefelsäure gelöst worden ist, keine sofortige Ausscheidung eintreten, aber es kommt öfters vor, dass nach längerem Stehen diese doch noch eintritt. So z. B. wurden

mir einmal aus einer klaren Baumwolllösung, welche durch Eintragen von 5 gr. Baumwolle in ein erkaltetes Gemisch von 30 gr. Schwefelsäure des Handels mit 10 gr. Wasser und Verdünnung der 1 Stunde gestandenen Lösung mit 200 ccm. Wasser bereitet worden war, noch nach einem Monat Substanz ausgeschieden. Dies zeigt, dass unter Umständen es sehr lange dauern kann, bis die Dextrinbildung eine vollständige ist. Setzt man zu der Lösung der Baumwolle sofort viel Wasser, so scheidet sich ein weisser Niederschlag, das sogen. Amyloid ab. Ueber diesen Körper finden sich recht incorrecte Angaben in den Lehrbüchern. Was zunächst seine Darstellung anbetrifft, so wird von Ferwer in Trier (Ferwer: Ueber die Entstehung und Zusammensetzung des Pergamentpapiers. *Dingler, Polytechn. Journal* 1861, S. 218) deswegen folgende Vorschrift angegeben: Man bringe zu 30 Gewichtstheilen verdünnter Schwefelsäure (4 Gwth. Säure, 1 Gwth. Wasser) 1 Gwth. aufgelockerte Baumwolle. Letztere löst sich in der Schwefelsäure rasch auf und nach ungefähr einer halben Minute hat sie sich mit der Säure zu einer klaren, steifgallertartigen Mischung vereinigt, die allmählig dünnflüssiger wird und nach ungefähr 15 Minuten die Consistenz eines Zuckersyrups angenommen hat. Wird die Mischung in dem einen oder andern Zustande mit Wasser vermischt, so scheidet sich eine weisse, flockige Masse aus, in der von der Structur der Baumwolle nichts mehr zu erkennen ist; diese Masse ist das Amyloid. Verfährt man genau nach dieser Vorschrift, so erhält man gewöhnlich gar kein Amyloid, die Schwefelsäure ist zu concentrirt und verwandelt alle Baumwolle sofort in Dextrin. Will man das Amyloid darstellen, so muss man die Schwefelsäure nicht mit $\frac{1}{4}$, sondern mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser vermischen und das Verhältniss zwischen Baumwolle und verdünnter Säure nicht wie 1:30, sondern etwa wie 1:10 oder bei grösseren Mengen Substanz wie 1:8 nehmen. Trägt man dann die Baumwolle in die erkaltete Mischung ein und verdünnt das Filtrat sofort mit viel Wasser, so kann man sicher sein, dass der grösste Theil derselben sich wieder ausscheiden

wird. Freilich ist die Ausbeute an Amyloid die man schliesslich erhält, auch nicht bedeutend, da viel davon durch das nothwendige Auswaschen mit Wasser wieder in Lösung geht. Das Amyloid hat seinen Namen erhalten wegen einer Eigenschaft, die ihm merkwürdigerweise gar nicht zukommt. Es soll nämlich wie die Stärke durch Jodlösung ohne weiteres blau gefärbt werden. Soviele Versuche ich in dieser Richtung anstellte, es wollte mir nie gelingen, selbst an frisch dargestellten Amyloidpräparaten, diese Bläuung hervorzurufen. Nur wenn ich Schwefelsäure zusetzte, trat die Bläuung ein. Da Cellulose mit Hülfe von Schwefelsäure auch diese Reaction giebt, so wäre eigentlich kein Grund vorhanden Cellulose und Amyloid als chemisch verschiedene Körper anzusehen. Trotzdem bin ich der Ansicht, dass dies der Fall ist und zwar stütze ich dieselbe auf eine meines Wissens noch nicht beobachtete Thatsache, dass das frisch gefällte Amyloid beim Auswaschen mit Wasser zu einem Theil wieder in Lösung geht. Diese Eigenschaft, mit sehr verdünnten Säuren schon in der Kälte in Dextrin überzugehen, hat die Cellulose in keiner Form und deretwegen muss auch das Amyloid als Zwischenproduct zwischen Cellulose und Dextrin und somit als selbstständiger Körper angesehen werden. Von wem die Angabe herrührt, dass Amyloid durch Jodlösung ohne weiteres blau gefärbt wird, konnte ich nicht mit Bestimmtheit ermitteln. Nicht unmöglich wäre es, dass dieselbe sich auf einen Versuch von Mitscherlich stützt (Mitscherlich: Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle. Journ. f. pract. Chemie 1850), der einen Tropfen Schwefelsäure auf ein mit Wasser benetztes Stückchen Filtrirpapier fallen liess, die Schwefelsäure nach dem Aufquellen des Papiers wegspülte und nun das Papier mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium getränkt hat. An den aufgequollenen Theilen des Papiere wurde jetzt eine schöne blaue Farbe wahrgenommen, die Mitscherlich als von gebildeter Stärke herrührend ansah. Dass die blaue Verbindung entstand, rührt daher, dass das Papier noch Schwefelsäure in seinen Poren enthielt, entfernt man jene vollständig, so kann man die blaue Färbung nicht erhalten.

In der Regel bildet sich beim Lösen der Baumwolle in Schwefelsäure auch eine Säure, die Holzschwefelsäure (Braconnot 1819). Nach Béchamp tritt diese dabei regelmässig sofort auf. Dies ist jedoch nicht der Fall. Trug ich Baumwolle in eine kalte 56%ige Säure ein (3 Gwth. Säure, 1 Gwth. Wasser), neutralisirte mit Baryt, so konnte ich in vielen Fällen im Filtrat keinen Baryt nachweisen, es konnte also, da in Wasser die Salze der Holzschwefelsäure alle löslich sind, diese nicht gebildet worden sein. In den andern Fällen war die Barytreaction sehr schwach. Es scheint demnach, dass man die Bildung dieser Säure verhindern kann, wenn man keine zu concentrirte Säure anwendet und alle Selbsterhitzung sorgfältig vermeidet. Nach längerem Stehen der sauren Lösung bildet sie sich jedoch immer.

Beim Lösen der Baumwolle in der conc. Schwefelsäure des Handels (75% SO_3) tritt nach kurzer Zeit vollständige Schwärzung ein unter Bildung von Huminsubstanzen, bei der mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser versetzten Säure ist die Lösung der Baumwolle eine nur geringe, dagegen lässt sich bei der mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser versetzten Säure eine vollständige Lösung erzielen, welche auch nach zweistündigem Stehen nur wenig gefärbt wird. Als das beste Verfahren, wonach ich sicher eine vollständige Lösung und zugleich eine möglichst schwach gefärbte erhielt, bewährte sich mir folgendes, was ich deshalb auch bei der späteren Darstellung des Zuckers angewendet habe.

50 gr. entfettete lufttrockene Baumwolle werden in eine abgekühlte Mischung von 250 gr. reiner Schwefelsäure des Handels und 84 gr. Wasser unter möglichster Vermeidung aller Erhitzung eingetragen, die trübe Lösung eine Stunde stehen gelassen und mit ungefähr $\frac{3}{4}$ ihres Volumens Wasser verdünnt. Mit Ausnahme sehr geringer Mengen einer grauweissen Substanz, die oben auf der Flüssigkeit schwimmt und wahrscheinlich von Verunreinigungen der Baumwolle herrührt, ist jetzt die ganze Flüssigkeit klar und nur schwach gelb gefärbt. Man lässt die Lösung einen Tag stehen und filtrirt dann. Will man nur geringe Mengen Baumwolle in der Schwefel-

säure auflösen, so kann man nicht eine der Baumwolle entsprechend geringere Menge Schwefelsäure verwenden, sondern man muss etwas mehr von letzterer nehmen, da grössere Mengen Schwefelsäure relativ mehr Baumwolle lösen als geringere. Nimmt man das Verhältniss von Baumwolle und Schwefelsäure enger, nimmt man zu den 50 gr. Baumwolle z. B. nur ein Gemisch von 200 gr. Schwefelsäure und 67 gr. Wasser, so wird man in den meisten Fällen auch eine vollständige Lösung erzielen können, Sicherheit hat man aber nicht, falls diese auch gelungen ist, dass bei Zusatz von Wasser eine Amyloidausscheidung eintritt, wo dann gewöhnlich viel mehr ausgeschieden wird, als man nach der zugesetzten Menge Schwefelsäure erwarten sollte.

Wichtig ist, dass man beim Eintragen der Baumwolle in die Säure jegliche Erhitzung möglichst vermeidet, die Watte also in die abgekühlte, nicht in die soeben mit Wasser versetzte Säure einträgt. Im letzteren Falle kann man natürlich viel mehr Watte lösen, aber die Producte, die man erhält, sind unrein, die Flüssigkeit färbt sich sehr bald dunkel und ist zuletzt, wenn man alle Watte eingetragen hat, fast vollständig schwarz geworden. Fallen in den meisten Fällen diese Huminsubstanzen, welche sich dabei bilden, quantitativ nicht sehr in's Gewicht, so erschweren sie doch die Reinhaltung des Zuckers gewaltig, was sich bei der Darstellung sehr bemerklich macht. Es ist daher rathsam, um die Wärmeentwicklung möglichst zu vermeiden, beim Eintragen der ersten Theile Baumwolle in die Säure, wo die Hitze immer am stärksten ist, das Becherglas in ein mit kaltem Wasser gefülltes grösseres Gefäss zu stellen. Verschwindet die Wärme, so setzt man das Glas natürlich aus dem mit Wasser gefülltem Gefäss heraus.

Es kommt jetzt darauf an, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich das Dextrin am vollständigsten in Zucker überführen lässt.

Zu diesem Zwecke wurden meistens 5 gr. lufttrockene (= 4,46 tr.) entfettete Baumwolle in eine erkaltete Mischung von 30 gr. reiner Schwefelsäure des Handels und 10 gr.

Wasser gelöst, die Lösung längere Zeit stehen gelassen, mit Wasser entsprechend verdünnt und invertirt. Die Fragen, die ich mir beantworten wollte, waren folgende:

Bei welchem procentischen Gehalt der Lösung

1. an Schwefelsäure
2. an Baumwolle

ist die Inversion am vollständigsten.

3. Welches ist die dafür günstigste Temperatur.

4. Ist es vortheilhafter zur Verwandlung des Dextrin in Zucker, Salzsäure oder Schwefelsäure zu nehmen.

Die Beantwortung dieser Fragen geschieht durch Bestimmung der jedesmal bei der Inversion gebildeten Menge Zucker. Ehe ich jedoch hierzu schreite, will ich erst die Methode darlegen, die ich bei meinen Zuckerbestimmungen angewendet habe.

Bei allen Bestimmungen die ich als Vorversuche betrachten konnte, wo es also auf grosse Genauigkeit nicht so ankam, habe ich der Bequemlichkeit wegen mit Fehling'scher Lösung nach der alten Methode titirt, bei den massgebenden Versuchen habe ich dagegen mich der von Allihn modificirten Märker'schen gewichtsanalytischen Methode bedient.

Allihn hat (Journ. f. pr. Ch. Bd. 130, S. 61) zur Berechnung des Zuckers aus den durch die Analyse gefundenen Kupfermengen folgende Gleichung aufgestellt:

$$y = -2,5647 + 2,0522x - 0,0007576x^2$$

Hierin bedeutet y die Menge des gefundenen Kupfers, x die des zu berechnenden Zuckers. Leider hat die Gleichung nicht für alle Werthe von x und y Geltung, sie bewegt sich für x nur in den Grenzen von 6,1 und 219,9 mgr. und für y von 10 und 463 mgr., indessen ist sie doch für die bei weitem meisten Fälle zu gebrauchen und gegenüber der Märker'schen Gleichung, welche nur die Bestimmung von Traubenzuckermengen von 66,7—111,1 mgr. gestattet, ein grosser Fortschritt. Da die Berechnung von x immer etwas umständlich ist, so hat Allihn sich die dankenswerthe Mühe genommen für alle zwischen 10 und 463 mgr. liegenden y -Werthe die entsprechenden x -Werthe zu berechnen und in einer Tabelle

zusammenzustellen. Da ich mich der Allihn'schen Gleichung bedient habe, so musste ich mich auch in der Ausführung der Analyse vollständig nach Allihn richten und mich namentlich der von ihm modificirten Fehling'schen Lösung bedienen. Dieselbe besteht eines Theils aus 173 gr. Seignettesalz und 125 gr. Kalihydrat, welche zu 500 cem. Wasser gelöst sind, andern Theils aus 34,6 gr. krystallisirtem Kupfervitriol, dessen wässerige Lösung ebenfalls zu 500 cem. aufgefüllt ist. Bei jedem Versuch wurden nun 30 cem. der Kupferlösung zu 30 cem. der alcal. Seignettesalzlösung geschüttet, mit 60 cem. Wasser verdünnt und in einer tiefen Schale auf freiem Feuer zum Kochen erhitzt. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit wurden 25 cem. einer Zuckerlösung, welche nicht mehr wie 1% Zucker enthielt, aus einer Pipette zugegossen, das Gemisch noch einmal aufgeköcht und das Kupferoxydul sofort abfiltrirt. Zum Filtriren habe ich mich nur in einigen wenigen Fällen der Soxhlet'schen Asbestfilter, in den bei weitem meisten Fällen, aus Mangel an geeigneten Luftpumpen, der gewöhnlichen Filter bedient. Um den Fehler, der nach Soxhlet durch vom Filter zurückgehaltenes Kupfervitriol entsteht, zu eliminiren, habe ich 10 Scheinbestimmungen unter ganz denselben Verhältnissen wie bei den eigentlichen Versuchen angestellt und das Mittel aus diesen Bestimmungen von der erhaltenen Kupfermenge abgezogen; hat man gutes Filtrirpapier, so ist nicht die geringste Gefahr vorhanden, das Cu_2O durch die Poren desselben hindurchgeht. Auch das Filtriren geht so rasch von statten, dass sicherlich nur verschwindende Mengen Cu_2O von der Flüssigkeit wieder aufgelöst werden können. Das Cu_2O wurde im trockenen Wasserstoffstrom reducirt und als metallisches Kupfer gewogen.

Ich gehe jetzt zur Verwandlung des Dextrins in Zucker über. Ehe ich die ersten darauf bezüglichen Versuche anstellte, glaubte ich dieselben Concentrationsverhältnisse anwenden zu können, die sich bei der Ueberführung von Stärke in Dextrose als günstig herausgestellt haben. Erhitzt man 10 gr. Stärke mit 50 gr. verdünnter 1% iger Schwefelsäure,

so kann man, wie Allihn gezeigt hat, durch 5 stundenlanges Erhitzen gegen 60, durch 10 stündiges Erhitzen gegen 85% der Stärke in Zucker überführen, wendet man unter denselben Verhältnissen höhere Temperaturen an z. B. 108° C., so können sogar einige 90% der Stärke in Zucker umgesetzt werden. Dass diese für die Stärke günstigen Verhältnisse sich nicht auf die gelöste Cellulose würden anwenden lassen, zeigte mir gleich der erste Versuch. Als ich eine Lösung von 1,2% Schwefelsäure (SO₃) und nur 3% Baumwolle in Wasser erhitze, wurden nach 3 Stunden nur 25, nach 4½ Stunden 50,6, nach 6 Stunden 54,8% Baumwolle in Zucker verwandelt. Als ich bei derselben Concentration der Schwefelsäure mit der Baumwolle herab ging und eine 2½ und 1¼ %ige Baumwollendösung erhitze, bekam ich in 3 Stunden 31,2 und 36,2% Baumwolle in Zucker übergeführt. Beim Erhitzen einer Lösung von 3% Baumwolle und 2% SO₃ erhielt ich in 3 Stunden 28% der Baumwolle invertirt. Es war klar, dass ich unter diesen Concentrationsverhältnissen von Baumwolle und Schwefelsäure an eine Darstellung des Zuckers nicht denken konnte, denn erhielt ich auch im günstigsten Falle nach 10 stündigem Erhitzen 60% der Baumwolle invertirt, so mussten die noch in der Lösung enthaltenen 30—40% Dextrin die Auskrystallisirung des Zuckers fast vollständig verhindern, die Ausbeute an demselben auf jedem Fall eine nur ganz geringe werden lassen; sollte letztere einigermaßen lohnend sein, so mussten mindestens 90% der Baumwolle in Zucker übergeführt werden. Aus den erwähnten Versuchen folgt, dass die Umsetzung der gelösten Cellulose in Zucker vielmehr von der Menge der vorhandenen Cellulose, als von der Concentration der Schwefelsäure abhängig ist und dass, wenn eine ziemlich vollständige Umsetzung der gelösten Cellulose in Zucker möglich ist, sie sicherlich nur durch einen weit geringeren Gehalt der Lösung an Cellulose erreicht werden kann. Weitere Versuche mit 2%iger SO₃ und 0,7%iger gelöster Baumwolle ergaben in der ersten Stunde 53, in der zweiten 65, in der dritten 68% invertirte Baumwolle. Bei 1,75% SO₃ und 0,3% Baum-

wolle ergaben sich nach 3stündigem Erhitzen 89% invertirte Baumwolle. Diese Versuche zeigen wieder sehr deutlich, wie sehr die Zuckerbildung von dem Gehalt an Cellulose beeinflusst wird und wie bedeutend jene gestiegen ist, als der Gehalt an letzterer erniedrigt wurde, sie zeigen aber auch weiter, dass unter den Verhältnissen, wie hier die Invertirung angestellt worden ist, auf keine Weise an eine erfolgreiche Darstellung des Zuckers gedacht werden kann. Sollte letztere möglich sein, so müsste sie bei höheren Temperaturen vorgenommen werden als die Temperatur der in einem Wasserbad stehenden Lösung beträgt (95° C.).

Durch zahlreiche Versuch ist festgestellt worden, dass Schwefelsäure zur Verwandlung der Stärke in Zucker nur bei höheren Temperaturen als 100° C. sich wirksam erweist und es wird daher ja auch die Darstellung des Stärkezuckers im Grossen schon seit längerer Zeit nur bei höheren Temperaturen vorgenommen. Eine Darstellung des Cellulosezuckers im Laboratorium bei Anwendung von höheren Temperaturen, unter Druck, begegnet jedoch so viel Schwierigkeiten, dass man nothwendigerweise bald davon absehen und wieder zur Darstellung bei Temperaturen nahe um 100° C. zurückkehren muss. Es war auch nicht unwahrscheinlich gewesen, dass wenn man die Menge der Baumwolle in der Lösung sehr herabsetzt, sich selbst bei Temperaturen von 95—96° C. eine fast vollständige Invertirung derselben erreichen liesse. Die Versuche haben gezeigt, dass diese Temperaturen für eine Darstellung nicht zu gebrauchen sind, man kann dieselben jedoch erhöhen, wenn man die Invertirung nicht auf dem Wasserbad vornimmt, sondern die Lösung direct über der Flamme erhitzt und wenn man die Concentration der Säure nicht zu 1% sondern zu 2 oder 4% anwendet. Eine 2%ige Schwefelsäure siedet erst bei 104° C. und bei 104° C. muss das Wirkungsvermögen der Schwefelsäure schon ein ganz anderes sein als bei 100 oder 96° C. In der That erwiesen sich jetzt auch die Resultate ganz anders als früher, folgende Tabelle veranschaulicht dies:

Procent-Gehalt der Lösung an SO ₃ .	Procent-Gehalt der Lösung an Baumwolle.	Dauer der Inversion in Stunden.	In Zucker umgewandelte Menge Baumwolle. (Mittel aus zwei Bestimmungen).
2	0,5	5	95,6
2	0,5	8	96,7
2	0,5	12	91,9
2	1	5	70,8
2	1	7	75,6
2	1	13	86,2
1	0,5	5	70,7
1	0,5	8	80,1
1	0,5	12	86,8
4	0,5	5	96,9
4	0,5	8	95,4
4	1	3	96,9
4	1	5	94,6
4	1	8	90,9

Die Lösung von 0,5% Baumwolle und 2% SO₃ war nach 5 stündigem Erhitzen nur sehr schwach, nach 8 stündigem Erhitzen jedoch nicht unerheblich und nach 12 stündigem Erhitzen ziemlich bedeutend gefärbt. Noch stärker zeigten sich die Lösungen gefärbt bei 2% SO₃ und 1% Baumwolle und ganz rothgelb erwiesen sie sich schon nach 3 stündigem Erhitzen bei Anwendung der 4%igen Schwefelsäure.

Ich schliesse diesen Versuchen die an, welche ich unter Druck bei höheren Temperaturen vorgenommen habe. Da die Lindner'schen Druckflaschen nur höchstens 100 cem. fassen, so musste ich von ihrem Gebrauch natürlich absehen und mich des Papin'schen Topfes bedienen, in dem man grössere Mengen Flüssigkeit erhitzen kann.

Bei den Versuchen mit dem Papin'schen Topf verfuhr ich folgendermassen:

In ein etwa 400 cem. fassendes Becherglas wurden 200–250 cem. der schwefelsauren Celluloselösung gethan und dieses in den zu $\frac{1}{4}$ mit Wasser angefüllten Papin'schen Topf gesetzt. Da jedoch dabei die für das Thermometer

angebrachte eiserne Hervorragung in die schwefelsaure Lösung tauchte, so wurde jene in ein zur Hälfte mit Wasser angefülltes sehr breites Probirglas gesteckt. Mehrere Nachtheile hatte das Erhitzen im Papin'schen Topfe, dass die Lösung im Becherglas immer nicht unbedeutend an Volumen zunahm und dass das im Becherglas befindliche Probirgläschen häufig zerbrach. Durch beide Fälle war die Wirkung der Schwefelsäure geschwächt, im letzteren Falle mit, weil durch das Eisen ein Theil der Schwefelsäure der Einwirkung auf das Dextrin entzogen worden war. Der Topf wurde in den meisten Versuchen auf 120° C., in einigen wenigen auch auf 135° C. erhitzt. Die Lösung blieb bei diesen Temperaturen wunderbarerweise fast immer ziemlich farblos und die Ueberführung des Dextrins im Zucker war eine ziemlich vollständige.

Procent-Gehalt der Lösung an SO ₂ .	Procent-Gehalt der Lösung an Baumwolle.	Dauer der Inversion in Stunden.	In Zucker umgewandelte Menge Baumwolle. (Mittel aus zwei Bestimmungen).
1,4	0,3	3	96
2	1	3	98,6
2	1	5	95
2	0,5	5	98

Die Versuche zeigen also, dass schon bei einer Temperatur von 104° C. eine fast vollständige Ueberführung des Holzdextrin in Zucker in verdünnten Lösungen möglich ist. Eine Darstellung grösserer Mengen Zuckers mit Hülfe des Papin'schen Topfes ist zu langwierig und umständlich. Dieselbe ohne Druck mit einer 4%igen Schwefelsäure zu versuchen ist auch nicht rathsam, da durch sie ja die so wie so sehr verdünnten Lösungen schon sehr gefärbt werden, dagegen ist eine 2%ige Schwefelsäure verbunden mit einer 0,5%igen Baumwollenzugabe für eine Darstellung des Zuckers wohl

geeignet, wenn man dieselbe nur etwa 5—6 Stunden lang bei 104° C. erhitzt.

Es resultirt noch die Salzsäure als Invertierungsmittel für Cellulosedextrin kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde in einer schwefelsauren Dextrinlösung die Schwefelsäure mit conc. heissem Barytwasser neutralisirt, ausgefällt und mit soviel Salzsäure versetzt, dass die Lösung eine 2%ige war. Dieselbe vermochte jedoch auf dem Wasserbad erhitzt, von einer 0,7%igen Baumwollenlösung in einer Stunde 60, in 2 Stunden 63, in 3 Stunden nur 65% in Zucker überzuführen, erweist sich also als auch kein besseres Invertierungsmittel als die Schwefelsäure und ist daher von ihrer Verwendung zur Darstellung des Zuckers wegen des unständlicheren Verfahrens dabei abzusehen.

Nachdem die Wege gefunden worden waren, durch welche die Cellulose am vollständigsten in Zucker verwandelt wird, konnte zur Darstellung des letzteren in grösserer Menge geschritten werden. Zu diesem Zweck wurden 250 gr. lufttrockene (= 234,5 gr. trocken) entfettete Brun'sche Watte in eine erkaltete Mischung von 1250 gr. reiner Schwefelsäure des Handels und 420 gr. Wasser unter möglichster Vermeidung aller Erhitzung portionenweise eingetragen, die dicke Flüssigkeit eine Stunde stehen gelassen und mit ungefähr $\frac{2}{3}$ ihres Volumens Wasser verdünnt, hierauf 1 Tag stehen gelassen, filtrirt und das Ganze auf 2 $\frac{1}{2}$ Liter gebracht. Von diesem Volumen wurden immer 50 ccm. zur Inversion verwendet. Dieselben wurden auf 900 ccm. gebracht (0,52% Baumwollen-, 2,08% SO₃-Lösung) und 5—6 Stunden lang lebhaft am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. In der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit wurde nun die Schwefelsäure mit heisser Barytlösung ausgefällt, indem soviel von letzterer zugesetzt wurde, dass im Filtrat weder Schwefelsäure noch Baryt sich nachweisen liess. Die Neutralisation wurde in grossen etwa 1 $\frac{1}{2}$ —2 Liter fassenden Porzellanschalen mit Hilfe eines breiten, grossen Porzellanspatels, mit dem die Flüssigkeit gut umgerührt werden konnte, vorgenommen und liess sich trotz der grossen Menge Flüssigkeit leicht und

sicher bewerkstelligen. Die verschiedenen klaren Filtrate wurden weiter auf dem Wasserbad bei Temperaturen von etwa 90° C. concentrirt, dann bei solchen von ungefähr 60–70° C. zur Krystallisation eingedampft. Die gelblich gefärbten Krystallcomplexe durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Waschen mit absolutem Alkohol von dem Syrup befreit, in Wasser gelöst, mit gut gereinigter Thierkohle entfärbt und bei niedrigen Temperaturen abermals zur Krystallisation eingedampft, die fast farblosen Krystalle endlich dreimal theils aus absoluten Aethylalkohol, theils aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Die Ausscheidung des Zuckers erfolgte beim erstmaligen Umkrystallisiren natürlich langsam, dauerte einige Wochen, lieferte dafür aber sehr schöne weisse, grosse, harte, an den Wänden fest ansitzende Krystallcomplexe. Durch Zusatz von etwas Aether bis zur beginnenden schwachen Trübung, konnte das Auskrystallisiren des Zuckers erheblich beschleunigt werden. Nach dem ersten Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte der Zucker meistens schon ein blendend weisses Aussehen. Die mit $\frac{1}{10}$ Wasser im Wasserbad erhaltene Lösung erwies in 3–4 cem. dicker Schicht, sich als fast farblos. Ich schwankte erst, ob ich nicht ganz die Thierkohle als Reinigungsmittel vermeiden und nicht lieber die Reinigung allein durch wiederholte Umkrystallisirung bewerkstelligen sollte. Denn erhielt ich durch letzteres Verfahren ganz farblose Krystalle, so konnte ich vielmehr von der Reinheit meines Zuckers überzeugt sein, als wenn ich Thierkohle mit dazu benutzte. Diese hält nicht die Verunreinigungen des Zuckers in gleicher Weise zurück wie den Farbstoff und eine völlig entfärbte Lösung ist noch kein Mass für die völlige Reinheit desselben, während ein Zucker, der allein durch wiederholtes Umkrystallisiren blendend weiss erhalten wurde, wohl als fast ganz rein bezeichnet werden kann. Die Umstände jedoch, dass die Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren viel langwieriger und mit viel mehr Verlust an Material verbunden ist und dass mir ja auch noch andere Erkennungsmittel für seine Reinheit zu Gebot stehen, veranlassten mich die

Entfärbung mit Thierkohle dennoch vorzunehmen. Um seine Identität mit dem Stärkezucker festzustellen, bedurfte es nur der Bestimmung seines Reductionsvermögens zu Fehling'scher Lösung und seines Rotationsvermögens. Um seiner völligen Reinheit sicher zu sein, beabsichtigte ich anfangs seinen Schmelzpunkt zu bestimmen, später stand ich jedoch davon ab, weil der Schmelzpunkt sich nach Tollens und Hesse überhaupt nicht genau bestimmen lässt und weil ich mich in Bezug auf seine Reinheit viel leichter und sicherer überzeugen konnte, wenn ich die Bestimmungen des Rotations- und Reductionsvermögens mit der noch einmal umkrystallisirten Substanz wiederholte. Erhielt ich dann genau dieselben Zahlen, so musste auch der Zucker von allen fremden Beimischungen befreit sein.

Die Bestimmungen des Rotationsvermögens wurden an einem Wild'schen Polaristrobometer, von Hermann und Pfister in Bern, vorgenommen. Die Richtigkeit des Instrumentes wurde mit einer Dextroselösung von bekanntem Gehalt geprüft. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Dextrose erhielt ich endlich für das Rotationsvermögen derselben die Zahl 52,5, welche der von Tollens und Soxhlet neuerdings dafür gefundenen sehr nahe kommt, womit die Brauchbarkeit des Apparates erwiesen war.

Da der Werth den man für das moleculare Drehungsvermögen erhält, keine constante Zahl ist, bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen von Dextrose etwas niedriger ist als in verdünnter (Hesse), da ausserdem die Temperatur nicht ohne Einfluss auf dasselbe ist, so musste ich meine Bestimmungen unter ganz denselben Verhältnissen wie Soxhlet und Tollens ausführen.

Die Bestimmung des molecularen Drehungsvermögens wird nach folgender Formel vorgenommen:

$$[\alpha] = \frac{a(p+q)1,00125}{p.d.l.}$$

wobei a den abgelesenen Drehungswinkel,
 p die Gramme Substanz,
 q die Gramme Wasser,

d das spezifische Gewicht der Lösung,
l die Länge des Beobachtungsrohres bedeuten.

Zur Herstellung der Lösung wurden 5,7435 gr. (p) bei 100° getrockneter wasserfreier Cellulosezucker in einem Kölbchen gewogen, in Wasser gelöst, 24 Stunden stehen gelassen um Birotation zu vermeiden und das ganze wieder gewogen. Das Gewicht von p + q betrug 30,6805 gr. Mit einem Theil dieser 18,54%igen Lösung wurde mittelst eines Pyknometers das spezifische Gewicht der Lösung bestimmt. Dasselbe fand ich bei 17½° C. zu 1,0766. Dann wurde die 200 mm. lange Röhre des Apparates mit der Lösung gefüllt und der Drehungswinkel selbst bestimmt. Die Ablesungen wurden unter Anwendung von Natriumlicht ausgeführt. Zuerst wurde als Mittel aus 10 Ablesungen der Nullpunkt, dann als Mittel aus 20 Ablesungen der Drehungswinkel der Substanz bestimmt. Derselbe betrug 21,1°. Daher

$$[\alpha] = \frac{21,1 (5,7435 + 25,237) 1,00125}{5,7435, 1,0766, 2} = 52,92.$$

Diese Bestimmung wurde mit der noch einmal umkrySTALLISIRten Substanz wiederholt. Es wurden für p und q fast genau dieselben Mengen wieder abgewogen wie vorher. Der Drehungswinkel wurde jetzt etwas grösser 21,15 gefunden, daher

$$[\alpha] = \frac{21,15 (5,74 + 25,25) 1,00125}{5,74, 1,0762, 2} = 53,04.$$

Diese Zahlen weichen nur sehr wenig von den von Tollens und Soxhlet für die Dextrose gefundenen ab. Tollens fand das moleculare Drehungsvermögen derselben für Natriumlicht zu 53,1°, Soxhlet mit einem noch reineren Zucker zu 52,82 und 52,85. Die geringen Differenzen zwischen diesen und meinen Zahlen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

• Um das Reductionsvermögen des Cellulosezuckers zu Fehling'scher Lösung zu bestimmen, wurden 0,4776 bei 100° C. getrockneter Zucker zu 100 cc. Wasser gelöst und 25 cc. davon 3mal zur Bestimmung verwendet. Die Seignettesalzlösung war frisch bereitet worden.

0,1194 gr. reducirten a) 0,2320 gr. Kupfer
 b) 0,2330 « «
 c) 0,2300 « «

im Mittel also 0,2317 gr. Kupfer.

Berechnet man aus dieser Menge Kupfer (y) nach der Allihn'schen Gleichung

$$y = -2,5647 + 2,0522 x + 0,0007576 x^2$$

die Dextrose, (x) so findet man zufälliger Weise genau denselben Werth 0,1194 gr. wieder.

Es ist demnach hiermit die Identität des Cellulosezuckers mit dem Stärke Zucker oder der Dextrose auf's Klarste erwiesen.

Am Schlusse drängt es mich noch Herrn Prof. Weiske für Zeit und Material, welche er mir zu dieser Arbeit gewährt hat, meinen Dank auszusprechen.