

Ueber das Verhalten der Cellulose gegen verdünnte Säuren und verdünnte Alkalien.

Von

E. Winterstein.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaction zugegangen am 27. Juli 1892.)

Durch die Untersuchungen E. Schulze's und seiner Mitarbeiter ist nachgewiesen worden, dass viele pflanzliche Zellwänden Kohlenhydrate enthalten, welche gegen Säuren sehr wenig widerstandsfähig sind. Diese von dem Genannten als Hemicellulosen bezeichneten Kohlenhydrate gehen unter Glukosebildung in Lösung, wenn man die betreffenden Zellwänden mit 1—2procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, während Cellulose zurückbleibt. Es erschien nun wünschenswerth, über den Grad der Widerstandsfähigkeit, welchen die Cellulosen gegen stark verdünnte Mineralsäuren besitzen, noch einige Versuche zu machen; denn die darüber in der Fachlitteratur gemachten älteren Angaben beziehen sich nur auf Baumwolle oder Papiercellulose. Es kann aber kaum für statthaft erklärt werden, die für diese Materialien erhaltenen Resultate als allgemein giltig anzunehmen.

Für meine Versuche benutzte ich Proben der Cellulosepräparate, welche für die von E. Schulze ausgeführten und in dieser Zeitschrift publicirten Untersuchungen verwendet worden waren. Hinsichtlich der Darstellung derselben kann auf die oben genannte Abhandlung verwiesen werden¹⁾; doch ist hier zu bemerken, dass die von mir verwendeten Cellulosepräparate sämmtlich mit F. Schulze'schem Reagenz behandelt worden waren.

Ich prüfte zunächst die Widerstandsfähigkeit der Cellulosen gegen 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure. Diese Concentration

¹⁾ Einige Cellulosen waren nicht mit Schulze'schem Reagenz behandelt.

wurde gewählt, weil Säure gleicher Stärke bei der Rohfaserbestimmung in Anwendung kommt und bei den früheren Versuchen (vergl. weiter unten) benutzt wurde.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in folgender Weise: Eine abgewogene Menge lufttrockener Cellulose, deren Feuchtigkeitsgehalt durch 48stündiges Austrocknen bei 105° bestimmt worden war, wurde in einem 500 cbcm. fassenden Erlenmeyerkolben eine Stunde mit 200 cbcm. 1%, procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht, das Ungelöste nach Erkalten der Flüssigkeit auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, und der Rückstand auf dem Filter bis zum völligen Verschwinden der Schwefelsäure mit Wasser ausgewaschen. Das Filter wurde nun sammt Inhalt bei 105° bis zum constanten Gewicht getrocknet¹⁾ und dann gewogen.

Ausser der bei dieser Behandlung erfolgenden Gewichtsabnahme der Cellulose suchte ich noch die Zuckermenge, welche aus dem bei Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure in Lösung gegangenen Antheil der Cellulose sich bildete, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat nebst den ersten Antheilen des Waschwassers auf 150 cbcm. eingeeengt und diese Flüssigkeit behufs Vollendung der Verzuckerung noch weitere 2 Stunden gekocht, dann mit Natronhydrat neutralisirt und die Zuckermenge nach der Allihn'schen Methode bestimmt. Es zeigte sich aber, dass die in dieser Weise gefundene Dextrosmenge in keinem Falle diejenige Quantität erreichte, welche aus der in Lösung gegangenen Cellulose sich hätte bilden können.

Cellulose aus:	Verlust durch 1%, procentige Schwefelsäure.	Dextrose in der Lösung.
Tannenholz	1,56	0,86
Weizenkleie	1,62	0,90
Rothklee	2,76	1,83
Schalen der Lupinensamen, Sorte I	0,90	0,50
Schalen der Lupinensamen, Sorte II	1,76	1,44
Kaffee	2,96	2,45
Lupinensamen	2,39	2,07

¹⁾ Was nach 48stündigem Trocknen immer der Fall war.

Zu diesen Angaben ist noch zu bemerken, dass die Kaffeecellulose neben dem Traubenzucker auch Mannose lieferte. Die Cellulosen aus Tannenholz, Weizenkleie und Rothklee gaben nur Dextrose; die Lupinenschalencellulose lieferte Dextrose und etwas Xylose.

Vergleicht man die von mir gefundenen Zahlen mit den früheren Angaben, so ergibt sich kein grosser Unterschied. Kühn, Aronstein und Schulze¹⁾ fanden, dass bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure im Mittel $0,83\%$ von der organischen Substanz des Papierses gelöst wurden. E. Kern²⁾ fand bei den gleichen Versuchen einen Verlust von 1% . Nach Flechsig³⁾ wird durch 3stündiges Kochen mit 2procentiger Schwefelsäure nur $1,05\%$ invertirt.

Weiter stellte ich noch Versuche mit Cellulosepräparaten an, welche einige Zeit mit 5procentiger Natronlauge in Berührung gewesen waren. Ich erhielt für diese Cellulosen folgende Zahlen:

Cellulose aus:	Verlust durch $1\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure.	Dextrose.
Tannenholz	$2,52\%$	1,66
Kaffee	$2,48\%$	1,48

Diese Zahlen beweisen, dass die Art der Behandlung der Cellulose nicht ohne Einfluss auf ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren ist. Dies ist auch aus nachstehenden Zahlen zu ersehen: Bei einstündigem Kochen mit $1\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure wurde von Cellulose, welche vorher 48 Stunden bei 105° getrocknet wurde, mehr gelöst⁴⁾.

¹⁾ Journ. f. Landwirthschaft, Bd. 10, S. 304.

²⁾ Ebendas., Bd. 24, S. 29.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 7, S. 523.

⁴⁾ Wie Aronstein, Kühn und Schulze (l. c.) gefunden haben, wird getrocknete Papiercellulose von Schulze'schem Reagenz mehr angegriffen.

Cellulose aus:	Verlust durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure.	Dextrose.
Lupinenschalen	2,14 $\frac{0}{10}$	1,60
Tannenholz	1,78 $\frac{0}{10}$	0,99

Durch einstündiges Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure wurde beträchtlich mehr als durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Säure gelöst, wie nachstehende Zahlen beweisen. Nach Aronstein, Kühn und Schulze wurde durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure 1,46 $\frac{0}{10}$ gelöst.

Cellulose aus:	Verlust.	Dextrose.
Tannenholz	4,55 $\frac{0}{10}$	3,23
Lupinenschalen	4,29 $\frac{0}{10}$	—
Buchenholz	4,99 $\frac{0}{10}$	3,20
Kaffee	8,39 $\frac{0}{10}$	6,58

Um das Verhalten der Cellulose gegen Salpetersäure zu prüfen, erwärmte ich eine abgewogene Menge Substanz (2 gr.) mit 100 cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60°. Nach dem Erkalten der Masse wurde mit viel Wasser verdünnt, der Rückstand auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, dann bis zum völligen Verschwinden der Säure ausgewaschen und das Filter nebst Inhalt 48 Stunden bei 105° getrocknet.

Cellulose aus:	Verlust.
Tannenholz	3,43 $\frac{0}{10}$
Lupinenschalen	5,39 $\frac{0}{10}$
Buchenholz	6,99 $\frac{0}{10}$

Aus den im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnissen, welche in recht guter Uebereinstimmung mit den von Anderen für Papiercellulose erhaltenen Ergebnissen stehen, geht hervor, dass die Cellulosen eine sehr bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen stark verdünnte heisse Mineralsäuren besitzen. Sie unter-

scheiden sich in dieser Hinsicht sehr bedeutend von denjenigen Zellwandbestandtheilen, welche von E. Schulze als Hemicellulosen bezeichnet werden; denn die letzteren lassen sich schon durch Erhitzen mit 1—2procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure rasch in Lösung bringen.

Ausser dem Verhalten der Cellulosen gegen verdünnte Mineralsäuren habe ich auch ihr Verhalten gegen 5procentige Natronlauge untersucht. Man benutzt Laugen solcher Concentration, um das Holzgummi (Xylan) zu extrahiren. Es ist nun wünschenswerth zu wissen, wie sich andere Bestandtheile der Cellulosepräparate gegen dieses Lösungsmittel verhalten. Allerdings liegen schon Versuche von Koch¹⁾ und Hoffmeister²⁾ vor; es war aber von Interesse, auch die für meine Versuche benutzten Cellulosepräparate in dieser Hinsicht zu prüfen.

Bei Ausführung dieser Versuche wurden abgewogene Mengen Substanz mit 100 ccm. kalter 5procentiger Natronlauge übergossen und unter öfterem Schütteln 4 Tage in Berührung gelassen; darauf wurde mit viel Wasser verdünnt, zuerst durch Decantation, schliesslich auf dem Filter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen.

Cellulose aus:	Verlust.
Tannenholz	3,96%
Stroh	6,45%
I. Lupinenschalen	10,34%
II. Lupinenschalen	10,52%
Buchenholz	17,38%

Unter den durch verdünnte Natronlauge gelösten Stoffen befinden sich neben Holzgummi (Xylan) zweifellos noch andere Bestandtheile. Berechnet man nämlich aus der Furfurolmenge, welche die ursprüngliche Substanz und die bei Behandlung mit 5procentiger Natronlauge verbleibenden Rückstände geben, den Xylangehalt dieser Substanzen, so deckt sich die Differenz

¹⁾ Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland, Jahrg. 25, No. 38—46.

²⁾ Landwirth. Jahrbücher, Bd. 17, S. 239—266.

nicht mit der in Lösung gegangenen Substanzmenge. Bei der Cellulose aus Lupinenschalen z. B. hatte sich der Xylangehalt um 4,25 verringert, während der Substanzverlust 10,34% betrug. Desgleichen aus der Buchenholzcellulose. Hier hatte sich der Xylangehalt um 6,3% vermindert, während beim Behandeln mit 5procentiger kalter Natronlauge 17,38% in Lösung gingen.

Noch stärker als durch 5procentige Lauge werden die Cellulosen durch 10procentige angegriffen, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist.

Cellulose aus:	Verlust.
Lupinenschalen	37,07%
Buchenholz	31,01%
Tannenholz	45,05%

Diese Resultate stimmen mit denjenigen Koch's¹⁾ und Hoffmeister's²⁾ überein. Der Erstere fand, dass Cellulose aus Eichenholz bei Behandlung mit 10procentiger Lauge einen Verlust von 40,4%, einer Cellulose aus Wachholderholz einen Verlust von 43,22% erlitten. Weitere Versuche führten ihn aber zur Schlussfolgerung, dass nur nach vorhergegangener Behandlung mit F. Schulze'schem Reagenz die Cellulose durch Laugen stark angegriffen wird.

Auch Hoffmeister gibt an, dass die Cellulose, welche nach seinem Verfahren (Behandlung der fein zerkleinerten Pflanzenbestandtheile mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,05 und Kaliumchlorat) dargestellt ist, erst durch diese Behandlung theilweise in verdünnter Natronlauge löslich wird.

Analytische Belege.

Einwirkung von 1%, procentiger Schwefelsäure auf Cellulose aus:

1. Tannenholz. a) 2,5000 gr. verloren beim Trocknen 0,1112 gr. b) 2,5000 gr. verloren durch 1%, procentige Schwefel-

¹⁾ Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland, Jahrg. 25, No. 38—46.

²⁾ Landwirth. Jahrbücher, Bd. 17, S. 239—266.

säure 0,1500 gr. c) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,1484 gr. Verlust = 1,56%.

Dextrosebestimmung. a) 0,0384 gr. Cu = 0,0203 gr. Dextrose. b) 0,0392 gr. Cu = 0,0205 gr. Dextrose oder 0,86%.

2. Weizenkleie. a) 2,3634 gr. verloren beim Trocknen 0,0866 gr. b) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,1327 gr. c) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,1287 gr. = 1,56% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,0430 gr. Cu = 0,0224 gr. Dextrose. b) 0,0402 gr. Cu = 0,0209 gr. oder 0,90% Dextrose.

3. Rothklee. a) 2 gr. Trockensubstanz verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,0520 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,0584 gr. = 2,76% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,0618 gr. Cu = 0,0316 gr. Dextrose. b) 0,0820 gr. Cu = 0,0418 gr. Dextrose oder 1,83%.

4. Lupinenschalen, Sorte I. a) 1,7261 gr. verloren beim Trocknen 0,0565 gr. b) 2,500 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,1030 gr. c) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,1044 gr. = 0,90% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,0186 gr. Cu = 0,0104 gr. Dextrose. b) 0,0261 gr. Cu = 0,0140 gr. Dextrose oder 0,50%.

5. Lupinenschalen, Sorte II. a) 1,888 gr. Trockensubstanz verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,0330 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,0340 gr. = 1,76% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,0528 gr. Cu = 0,0273 gr. Dextrose oder 1,44%.

6. Lupinensamen. a) 2,6280 gr. Substanz verloren beim Trocknen 0,1994 gr. b) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,2510 gr. c) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure 0,2480 gr. = 2,30% Verlust.

Dextrosebestimmung. 0,099 gr. Cu = 0,05040 gr. Dextrose oder 2,07%.

7. Kaffee. a) 2,5000 gr. verloren beim Trocknen 0,3174 gr.
 b) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure
 2,1174 gr. c) 2,5000 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefel-
 säure 2,1186 gr. = 2,96% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,1060 gr. Cu = 0,0540 gr. Dex-
 trose. b) 0,1042 gr. Cu = 0,0530 gr. Dextrose = 2,45%.

8. Tannenholz mit Natron behandelt. a) 0,9870 gr.
 Trockensubstanz verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure
 0,0255 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,0246 gr.
 = 2,52% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,0310 gr. Cu = 0,0165 gr. Dex-
 trose. b) 0,0294 gr. Cu = 0,0152 gr. Dextrose = 1,66%.

9. Kaffee mit Natron behandelt. 1,2176 gr. Trockensubstanz
 verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure 0,0302 = 2,48% Verlust.

Dextrosebestimmung. 0,0340 gr. Cu = 0,0180 gr. Dex-
 trose = 1,48%.

10. Tannenholz 48 Stunden bei 105° getrocknet. 1,5096 gr.
 Trockensubstanz verloren 0,0270 gr. = 1,78% Verlust.

Dextrosebestimmung. 0,0280 gr. Cu = 0,0150 gr. Dex-
 trose = 0,99%.

11. Lupinenschalen 48 Stunden getrocknet. a) 1,8271 gr.
 Trockensubstanz verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefelsäure
 0,0366 gr. b) 2,0938 gr. verloren durch 1 $\frac{1}{4}$ procentige Schwefel-
 säure 0,0478 gr. = 2,14% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,0534 gr. Cu = 0,0361 gr. Dex-
 trose. b) 0,0688 gr. Cu = 0,0276 gr. Dextrose = 1,60%.

Einwirkung von 5procentiger Schwefelsäure
 auf Cellulose aus:

1. Tannenholz. a) 2,3888 gr. Trockensubstanz verloren
 durch 5procentige Schwefelsäure 0,1090 gr. b) Die gleiche
 Substanzmenge verlor 0,1088 gr. = 4,55% Verlust.

Dextrosebestimmung. a) 0,1514 gr. Cu = 0,0772 gr. Dex-
 trose. b) 0,1505 gr. Cu = 0,0768 gr. Dextrose = 3,22%.

2. Lupinenschalen. 1,888 gr. Trockensubstanz verloren
 0,08100 gr. = 4,29% Verlust.

3. Kaffee. 2,2181 gr. Trockensubstanz verloren 0,1859 gr.
= 8,39% Verlust.

Dextrosebestimmung. 0,3000 gr. Cu = 0,1565 gr. Dextrose = 6,58%.

4. Buchenholz. a) 1,9308 gr. Trockensubstanz verloren 0,0950 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,0970 gr.
= 4,99% Verlust.

Dextrosebestimmung. 0,1456 gr. Cu = 0,0742 gr. Dextrose = 3,83%.

Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 auf Cellulose aus:

1. Tannenholz. a) 2,3888 gr. Trockensubstanz verloren 0,0844 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,0798 gr.
= 3,43% Verlust.

2. Lupinenschalen. a) 1,9346 gr. Trockensubstanz verloren 0,1061 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,1063 gr.
= 5,39% Verlust.

3. Buchenholz. a) 1,9308 gr. Trockensubstanz verloren 0,1330 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,1358 gr.
= 6,99% Verlust.

Einwirkung von 5 procentiger Natronlauge auf Cellulose aus:

1. Tannenholz. 4,7776 gr. Trockensubstanz verloren 0,1892 gr. = 3,96% Verlust.

2. Stroh. 1,8691 gr. Trockensubstanz verloren 0,1275 gr. = 6,80% Verlust.

3. Lupinenschalen. 1,8676 gr. Trockensubstanz verloren 0,1932 gr. = 10,34% Verlust.

4. Stroh. a) 2,8036 gr. Trockensubstanz verloren 0,1808 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,1806 gr. = 6,45% Verlust.

5. Buchenholz. a) 1,9308 gr. Trockensubstanz verloren 0,3312 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,3398 gr.
= 17,33% Verlust.

6. Lupinenschalen, Sorte II. a) 2,8023 gr. Trockensubstanz verloren 0,3008 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,2435 gr. = 10,52% Verlust.

**Einwirkung von 10procentiger Natronlauge
auf Cellulose aus:**

1. Lupinenschalen. a) 1,888 gr. Trockensubstanz verloren 0,6986 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,7010 gr.
= 37,07% Verlust.

2. Buchenholz. a) 1,9308 gr. Trockensubstanz verloren 0,7145 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,7149 gr.
= 37,01% Verlust.

3. Tannenholz. a) 1,8156 gr. Trockensubstanz verloren 0,8150 gr. b) Die gleiche Substanzmenge verlor 0,8211 gr.
= 45,05% Verlust.
