

112, 22 21

11615
Q i 686.

Beiträge
zur
Chemie des Holzgewebes.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Magister der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Nicolai Schuppe.

sg.

Ordentliche Opponenten:

Mag. Mandelln. — Docent Mag. Masing. — Prof. Dr. Dragendorff.

Facult. Medicin. Univ. Dorpat.
Raamatukogu
56925

Dorpat.

Druck von Schnakenburg's Buchdruckerei.

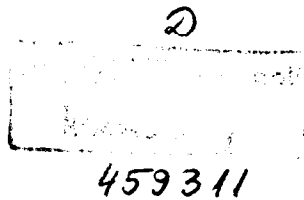
1882.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Dorpat, den 3. November 1882.

Decan: Hoffmann.

No. 423.

(L. S.)



Meinen Eltern
in
Liebe und Dankbarkeit
gewidmet.

Beim Abschluss meiner Studien an der hiesigen Hochschule sage ich allen meinen verehrten Lehrern für die mir zu Theil gewordene wissenschaftliche Anregung, insbesondere aber meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, für seine freundliche Leitung und Förderung meiner Studien und der vorliegenden Arbeit, meinen aufrichtigsten und wärmsten Dank.

Einleitung.

Das Gewebe des Holzes ist schon mehrmals Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Payen¹⁾ wies zuerst nach, dass sich das Holz durch den grösseren Gehalt an Kohlenstoff von der Cellulose der Baumwolle etc. unterscheide; auch machte er darauf aufmerksam, dass im Holze noch ein zweiter Körper wäre, welchen er „wirkliche Holzsubstanz“ nannte und welcher durch Salpetersäure ausgezogen werden könne.

Diese Holzsubstanz, welche Fromberg²⁾ incrustirende Substanz nannte und die er vergeblich zu isoliren versuchte, ist gleichfalls schon mehrmals in der Literatur behandelt worden. Baumhauer³⁾ versuchte dieselbe indirect zur Bestimmung zu bringen und ihre Elementarzusammensetzung zu erforschen. Er berechnete dabei eine Zusammensetzung, welche derjenigen des Pektin ähnlich war.

1) Compt. rend. T. 8, pg. 51.

2) Journal f. pr. Ch. Bd. 32, pg. 202.

3) Journal f. pr. Ch. Bd. 32, pg. 209.

Weitere Arbeiten über die incrustirende Substanz sind von Fr. Schulze¹⁾ und Erdmann²⁾ ausgeführt worden.

Der erstere Forscher nennt die incrustirende Substanz Lignin und hält dieselbe für einen eingelaagerten Körper; Erdmann dagegen meint, die incrustirende Substanz wäre mit der Cellulose chemisch verbunden. Die dadurch entstandene Combination nennt er Glycolignose. Durch Behandlung des Holzes mit Seifensiederlauge haben Poumarède und Figuer³⁾ aus Pappel und Buchenholz einen von ihnen „Pectinsubstanz“ genannten Körper isolirt, der die Zusammensetzung der Cellulose zeigte und welcher im Wesentlichen mit dem Holzgummi übereinstimmen wird.

Eine neuere Arbeit über diese Substanz hat Thomson⁴⁾ im Jahre 1879 veröffentlicht. Er beschreibt dieselbe als ein dem unlöslichen Gummi ähnliches Kohlehydrat. Thomson hat auch nachgewiesen, dass das Holzgummi in den Laubhölzern in grossen Mengen (bis zu 12⁰/₀) vorkomme; während die Nadelhölzer nur geringe Mengen davon enthalten. Er meint, dass dieser Körper ein Bestandtheil der incrustirenden Substanz wäre. Schon früher hatten Fremy und Terreil⁵⁾ zur Untersuchung des Holzes eine Methode

1) Chem. Central Bl. 1857.

2) Ann. der Ch. und Pharm. Suppl. Bd. 5, pg. 223.

3) Journal de Pharm. Bd. 12, pg. 81.

Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 64, pg. 387.

4) Journal f. pr. Ch. neue Folge, Bd. 19, pg. 146.

5) Comp. rend. T. 83 II, pg. 1136.

gegeben, bei welcher sie im Holze ausser Lignin und Cellulose noch einen dritten Körper annehmen, welchen sie „Holzepidermis oder Cuticularsubstanz“ nennen und welchen sie mit Hilfe von Schwefelsäure isoliren.

Stackmann¹⁾ hat im Anschluss an ihre Arbeit nach der von Fremy und Terreil empfohlenen Methode eine Anzahl von Hölzern untersucht und gefunden, dass die Zusammensetzung der schliesslich nach dieser Methode isolirten Cellulose besser einer Hydroverbindung $5C^6H^{10}O + H^2O$ (resp. $2H^2O + 3H^2O$) als der bis dahin für Zellstoff aufgestellten Formel $C^6H^{10}O^5$ entspreche.

Es erschien nicht unmöglich, dass diese Abweichung von der gewöhnlichen Ansicht über Zusammensetzung der Cellulose ihren Grund in der benutzten Methode habe und speciel darin, dass eine von Fremy und Terreil vorgeschriebene Behandlung des Holzes mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure vorgenommen war.

Weiter hat Stackmann bei Abfassung seiner Dissertation noch nicht auf das erst später von Thomson beschriebene Holzgummi, welches bei ihm als Lignin berechnet wurde, Rücksicht nehmen können. Es ist bei ihm die Menge des Lignin demnach zu hoch gefunden und die von ihm für letzteres berechnete Formel bedarf einer Correction, bei welcher das mit Lignin gemeinschaftlich isolirte Holzgummi in Abzug gebracht wird. Als ich mich an meinen hochverehr-

1) Stackmann „Studien über die Zusammensetzung des Holzes“, Inaugural-Dissert. Dorpat 1878.

ten Lehrer, Herrn Professor Dragendorff, mit der Bitte um ein Thema für meine Dissertation wandte, schlug er mir desshalb vor folgende Fragen einer Untersuchung zu unterwerfen:

- I. Welche Zusammensetzung besitzt die Cellulose des Holzes nach directer Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali?
- II. Wie gross sind die Mengen des Holzgummis in verschiedenen Hölzern und welche Elementarzusammensetzung besitzt das aus den letzteren isolirte Holzgummi?
- III. Welche Elementarzusammensetzung besitzt die Holzfaser nach der Entfernung des Holzgummis?
- IV. Welche Formel berechnet man nach Beseitigung des Holzgummis für Lignin und wie berechnet sich der Ligningehalt der verschiedenen Hölzer nach Abzug des Holzgummis.

Diese Untersuchungen, welche eine Fortsetzung der Arbeit von Stackmann sind, wurden mit denselben Holzarten und demselben Material, wie sie ihm zur Verfügung standen, ausgeführt. Das bei Stackmann übrig gebliebene Material wurde mir von Herrn Professor Dragendorff in liebenswürdigster Weise zur Benutzung überlassen.

I. Elementarzusammensetzung der Cellulose nach directer Behandlung des Holzes mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali.

Die zu den nachfolgenden Analysen benutzte Cellulose war nach der von Schulze empfohlenen Methode dargestellt. Von jeder Holzart wurden 50 gm. des Pulvers mit 500 cc. roher Salpetersäure von 1,16 sp. g. übergossen. Dann wurden 10 gm. chlorsaures Kali hinzugefügt, anfangs 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen und darauf einige Stunden bei cc. 35 $\frac{0}{10}$. Weil aber hierbei noch keine vollständige Zerstörung eingetreten war, wurden nochmals 20 cc. roher Salpetersäure von 1,38 sp. g. hinzugefügt und die Mischungen wiederum auf 2—3 Stunden in die Wärme (35—40 $\frac{0}{10}$) gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich die Cellulose des Pappel-, Eichen-, Erlen- und Mahagoniholzes vollständig entfärbt, bei den übrigen Holzarten musste, um dieses zu erreichen noch ein gm. chlorsaures Kali hinzugefügt und eine zeitlang macerirt werden. Die vollkommen weisse Cellulose wurde hierauf so lange mit Wasser

gewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit nur noch eine schwach saure Reaction zeigte. Nun wurde noch 2 mal mit destillirtem Wasser macerirt, darauf mit ammoniakhaltigem Wasser (1 : 50) übergossen. Das Ammoniak wurde wiederum durch Waschen mit destillirtem Wasser entfernt, die Cellulose mit 500 cc. 96^o/₁₀₀tigem Alcohol übergossen und diese Procedur nach dem Filtriren mit einer eben so grossen Menge Alcohol wiederholt. Diese von Harz, Fett etc. befreite Cellulose wurde auf dem Filter noch einige Male mit Alcohol gewaschen und hierauf getrocknet. Zu den nachstehenden Analysen wurde die Substanz bei 110^o C. getrocknet und mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt.

Die Elementaranalyse ergab:

A. Föhre: 1) 0,2555 grm. = 0,2371 grm. aschenfreie Cellulose gaben beim Verbrennen:

0,3908 grm. CO ₂	= 0,1066 C	= 44,959 ^o / ₁₀₀ C
0,1248 „ H ₂ O	= 0,0138 H	= 5,816 „ H
		49,225 „ O
		100,000 ^o / ₁₀₀ .

2) 0,3083 grm. = 0,2860 grm. aschenfreie Substanz:

0,4731 grm. CO ₂	= 0,12902 C	= 45,112 ^o / ₁₀₀ C
0,1443 „ H ₂ O	= 0,0160 H	= 5,594 ^o / ₁₀₀ H
		49,294 „ O
		100,000 ^o / ₁₀₀ .

Mittel:

C	= 45,036 ^o / ₁₀₀	
H	= 5,705 „	
O	= 49,259 „	
		100,000 ^o / ₁₀₀ .

B. Pappel. 1) 0,1825 grm. gaben nach Abzug von 0,0164 grm. Asche (1661 grm. aschenfr. subst.):

0,2705 grm. CO ₂	= 0,0738 C	= 44,431 ^o / ₁₀₀ C
0,0856 „ H ₂ O	= 0,0095 H	= 5,719 „ H
		49,850 „
		100,000 ^o / ₁₀₀ .

2) 0,2081 grm. = 0,1893 grm. aschenfreie

Cellulose:

0,3110 grm. CO ₂	= 0,0848 C	= 44,796 ^o / ₁₀₀ C
0,1002 „ H ₂ O	= 0,0111 H	= 5,863 „ H
		49,341 „ O
		100,000 ^o / ₁₀₀ .

Mittel:

C	= 44,614 ^o / ₁₀₀	
H	= 5,791 „	
O	= 49,595 „	
		100,000 ^o / ₁₀₀ .

C. Mahagoni. 1) 0,254 grm. = 0,2352 grm. aschenfreie Cellulose lieferte:

0,3787 grm. CO ₂	= 0,1033 C	= 43,920 ^o / ₁₀₀ C
0,1381 „ H ₂ O	= 0,0153 H	= 6,505 „ H
		49,575 „ O
		100,000 ^o / ₁₀₀ .

2) 0,3030 grm. = 0,2805 grm. aschenfreie

Substanz:

0,4533 grm. CO ₂	= 0,1236 C	= 44,064 % C
0,1751 „ H ₂ O	= 0,0194 H	= 6,916 „ H
		49,020 „ O
		<hr/>
		100,000 %.

Mittel:

C	= 43,992 %
H	= 6,711 „
O	= 49,297 „
<hr/>	
100,000 %.	

D. Nussholz amerikanisches. 1) 0,2384 grm. gaben nach Abzug von 1,97 % Asche 0,2237 grm. aschenfreie Substanz:

0,3603 grm. CO ₂	= 0,0982 C	= 43,898 % C
0,1388 „ H ₂ O	= 0,0154 H	= 6,884 „ H
		49,218 „ O
		<hr/>
		100,000 %.

2) 0,2213 grm. = 0,2076 grm. aschenfreie

Cellulose:

0,3291 grm. CO ₂	= 0,0897 C	= 43,208 % C
0,1296 „ H ₂ O	= 0,0144 H	= 6,936 „ H
		49,856 „ O
		<hr/>
		100,000 %.

Mittel:

C	= 43,553 %
H	= 6,910 „
O	= 49,537 „
<hr/>	
100,000 %.	

E. Nussholz deutsches. 1) Nach Abzug von 0,0146 grm. Asche gaben 0,2721 grm. Cellulose (0,2575 grm. aschenfr. subst.):

0,4181 grm. CO ₂	= 0,1140 C	= 44,271 % C
0,1466 „ H ₂ O	= 0,0163 H	= 6,330 „ H
		49,399 „ O
		<hr/>
		100,000 %.

2) 0,3107 grm. = 0,2939 grm. aschenfreie

Substanz:

0,4789 grm. CO ₂	= 0,1306 C	= 44,436 % C
0,1629 grm. H ₂ O	= 0,0181 H	= 6,158 „ H
		49,406 „ O
		<hr/>
		100,000 %.

Mittel:

C	= 44,353 %
H	= 6,244 „
O	= 49,403 „
<hr/>	
100,000 %.	

F. Eiche. 1) 0,2308 grm. = 0,2156 grm. aschenfreie Cellulose gaben:

0,3529 grm. CO ₂	= 0,0962 C	= 44,619 % C
0,1310 „ H ₂ O	= 0,0135 H	= 6,725 „ H
		48,656 „ O
		<hr/>
		100,000 %.

2) 0,2506 grm. = 0,2340 grm. aschenfreie

Cellulose:

0,3786 grm. CO ₂	= 0,1032 C	= 44,102 % C
0,1485 „ H ₂ O	= 0,0165 H	= 7,051 „ H
		48,847 „ O
		<hr/>
		100,000 %.

Mittel:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 44,360\% \\ \text{H} = 6,888 \text{ „} \\ \text{O} = 48,752 \text{ „} \\ \hline 100,000\% \end{array}$$

G. Erle. 1) Es gaben 0,2723 grm. = 0,2570 grm. aschenfreie Cellulose:

$$\begin{array}{r} 0,4167 \text{ grm. CO}_2 = 0,1136 \text{ C} = 44,202\% \text{ C.} \\ 0,1390 \text{ „ H}_2\text{O} = 0,0154 \text{ H} = 5,992 \text{ „ H} \\ \hline 49,806 \text{ „ O} \\ \hline 100,000\% \end{array}$$

2) 0,3431 grm. = 0,3237 grm. aschenfr. Substanz:

$$\begin{array}{r} 0,5281 \text{ grm. CO}_2 = 0,1440 \text{ C} = 44,485\% \text{ C} \\ 0,1406 \text{ grm. H}_2\text{O} = 0,0189 \text{ H} = 5,839 \text{ „ H} \\ \hline 49,676 \text{ „ O} \\ \hline 100,000\% \end{array}$$

Mittel:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 44,344\% \text{ C} \\ \text{H} = 5,915 \text{ „ H} \\ \text{O} = 49,741 \text{ „ O} \\ \hline 100,000\% \end{array}$$

Mittel aller Elementaranalysen:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 44,322\% \\ \text{H} = 6,309 \text{ „} \\ \text{O} = 49,369 \text{ „} \\ \hline 100,000\% \end{array}$$

Die Zahlen, welche ich bei der Analyse der Cellulose erlangt habe, stimmen nicht mit den von Stackmann¹⁾ erhaltenen überein.

Stackmann hat als Ausdruck seiner Analysen für die Coniferenhölzer $5 (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$, für die Nusshälzer dagegen $5 (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + 3 \text{H}_2\text{O}$ und endlich für die übrigen von ihm analysirten Hölzer die Formel $3 (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$ aufgestellt; also Hydroverbindungen der Substanz $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ berechnet. Meine obenangeführten Ergebnisse der Elementaranalyse passen aber am besten auf die schon von Payen²⁾ gegebene Formel der Cellulose = $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, wie folgende Zusammenstellung der Mittelzahlen aller Analysen mit den berechneten zeigt:

Gefunden.	Berechnet.
C = 44,322	44,44
H = 6,309	6,17
O = 49,369	49,38

Die Erklärung dafür, dass Stackmann Hydroverbindungen der Cellulose erhalten, liegt darin, dass er der Darstellung seiner Cellulose eine Behandlung mit Schwefelsäure voran gehen liess, was schon Koroll³⁾ vermuthete.

1) Inaug.-Dissertation v. Stackmann. Dorpat 1878. p. 58.

2) Compt. rend. Bd. 8. p. 51.

3) Inaug.-Dissertation Koroll. Quantitat. chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kork-, Bast- und Sclerenhymat. Gewebe. 1880.

Man darf demnach, wenn man überhaupt die von Fremy und Terreil in Vorschlag gebrachte Untersuchung mit Schwefelsäure für die Pflanzenanalyse verwerthen will, zu den quantitativen Analysen des Zellstoffs nicht die mit Schwefelsäure behandelten Residua benutzen, sondern muss dazu eine neue Probe der Originalsubstanz verwenden.

II. Wie viel Holzgummi enthalten die Hölzer, nachdem sie mit Wasser, Alcohol und verdünnter Natronlauge (1 : 1000 und 1 : 100) behandelt worden und welche Zusammensetzung besitzt das so gewonnene Holzgummi?

A. Zur quantitativen Bestimmung des Holzgummis wurden gewogene Mengen des feingepulverten und gesiebten Holzes in einem geräumigen Glaskolben, der mit einem langen Abflussrohre versehen war, gebracht, mit destillirtem Wasser übergossen und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln auf dem Damfbade digerirt.

Am folgenden Tage wurde die heisse Flüssigkeit auf ein Filter gebracht und so lange mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis dasselbe anfang farblos abzulaufen. Der Rückstand wurde, nachdem er vollständig trocken geworden war, vom Filter vorsichtig entfernt und bei 40° C in dem obigen Kolben mit Alcohol einige Zeit digerirt. Der alcoholische Auszug wurde mit dem Holzpulver auf ein Filter gebracht, dieses mit Alcohol nachgewaschen und getrocknet.

Hierauf wurde das vollkommen trockne Holzpulver bei Zimmertemperatur zuerst mit einer verdünnten Natronlauge von 1 pro Mille, darauf mit 10%^{tiger} erschöpft und endlich mit 10%^{tiger} Lauge das Holzgummi ausgezogen. Der letzte Auszug wurde mit absolutem Alcohol versetzt und der entstandene voluminöse Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Alcohol gewaschen und bei 110° C getrocknet.

A) Pappel:

6,1064 grm. enthielten 0,1985 grm. aschenfreien Holzgummi = 3,25%.

Der Aschengehalt des Niederschlages war = 39,14%.

B) Mahagoni:

7,1948 grm. gaben an aschenfreiem Holzgummi 0,2425 grm. = 3,37%.

Der Aschengehalt des Niederschlages war = 40,96%.

C) Nussholz, amerikanisches:

5,6433 grm. Holzpulver lieferten nach Abzug der Asche 0,2577 grm. = 4,56% Holzgummi. Der Aschengehalt des Niederschlages war = 43,31%.

D) Nussholz, deutsches:

8,5603 grm. Holz gab an aschenfreiem Holzgummi 0,5401 grm. = 6,32%.

Der Aschengehalt des Niederschlages war = 35,84%.

E) Eiche:

5,4123 grm. gaben aschenfreies Holzgummi 0,3262 grm. = 6,03%.

Der Aschengehalt des Niederschlages war = 38,04%.

F) Erle:

8,5082 grm. Holzpulver enthielten 0,6030 grm. = 7,09% aschenfreies Holzgummi.

Der Aschengehalt des Niederschlages war = 39,26%.

Das erhaltene Holzgummi besass alle die Eigenschaften, wie sie von Thomson¹⁾ angeführt worden. Auch hier zeigen die quantitativen Bestimmungen, dass die Menge des Holzgummi je nach der Holzart eine verschiedene ist, wie das auch schon von Thomson gefunden wurde. Die quantitative Bestimmung der beiden Coniferenhölzer, nach demselben Verfahren ausgeführt, ergab abweichende Resultate. Die Menge des Alkoholniederschlags war gering und die Eigenschaften des Letzteren stimmten nicht mit denen des Holzgummi überein.

A) Tanne:

5,1226 grm. Holz gaben 0,1019 grm. = 1,99% Niederschlag, nach Abzug von 0,0522 grm. = 40,42% Asche.

B) Föhre:

5,6813 grm. gaben 0,2125 grm. = 2,23% Niederschlag, nach Abzug von 0,0858 grm. = 40,37% Asche.

Auch ich kann demnach bestätigen, dass ein dem Holzgummi entsprechender Körper in den von mir untersuchten Coniferen nicht oder nur spurweise vorkommt. Wenn überhaupt bei Untersuchung des Tannen- und Föhrenholzes nach der für Holzgummi benutzten Methode ein geringer Niederschlag entstand, so muss daran erinnert werden, dass durch 10% Natronlauge

1) Journal f. pr. Ch. Neue Folge, Bd. 19 pg. 153.

auch das Lignin in Lösung gebracht wird und dass wenn auch der grössere Theil dieser Substanz durch Natronhydrat in, in Wasser lösliche, durch Weingeist aus alkalischer Lösung nicht wieder fällbare Substanzen umgewandelt wurde, ein kleiner Theil der aus Lignin hervorgegangenen Zersetzungsproducte hier niedergeschlagen sein könnte. (Siehe später).

B). Thomson hat bei der Elementaranalyse seines Holzgummis aus Buchenholz und Birkenholz gefunden, dass dasselbe mit der Cellulose isomer ist, es bleibt aber noch übrig sich auch davon zu überzeugen, ob das aus den mir vorliegenden Hölzern isolirte Holzgummi die gleiche Zusammensetzung zeige.

Zu den Elementaranalysen benutzte ich ein Material, das auf ähnliche Weise hergestellt wurde, wie bei den quantitativen Bestimmungen, mit dem Unterschiede, dass das erhaltene Holzgummi durch mehrmaliges Auflösen und Fällen gereinigt wurde. Die Analyse fand im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Kupferoxyd mit der bei 110° C. getrockneter Substanz statt.

A. Pappel. 1) 0,1518 grm. = 0,1461 grm. aschenfreien Holzgummis gaben:

$$\begin{array}{r} 0,2488 \text{ grm. CO}_2 = 0,0678 \text{ C} = 46,406 \% \text{ C} \\ 0,0912 \text{ grm. H}_2\text{O} = 0,0101 \text{ H} = 6,913 \% \text{ H} \\ \hline 46,681 \% \text{ O} \\ \hline 100,000 \% \end{array}$$

2) 0,1314 grm. = 0,1263 grm. aschenfreie

Substanz:

$$\begin{array}{r} 0,2170 \text{ grm. CO}_2 = 0,0592 \text{ C} = 46,793 \% \text{ C} \\ 0,0755 \text{ „ H}_2\text{O} = 0,0084 \text{ H} = 6,050 \% \text{ H} \\ \hline 46,557 \% \text{ O} \\ \hline 100,000 \% \end{array}$$

Mittel:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 46,599 \% \\ \text{H} = 6,782 \% \\ \text{O} = 46,619 \% \\ \hline 100,000 \% \end{array}$$

B. Mahagoni. 1) 0,2176 grm. = 0,2082 grm. aschefreies Holzgummi lieferten:

$$\begin{array}{r} 0,3481 \text{ grm. CO}_2 = 0,0949 \text{ C} = 45,581 \% \text{ C} \\ 0,1256 \text{ „ H}_2\text{O} = 0,0139 \text{ H} = 6,676 \% \text{ H} \\ \hline 47,743 \% \text{ O} \\ \hline 100,000 \% \end{array}$$

2) 0,1605 grm. gaben nach Abzug von 0,0069 grm Asche:

$$\begin{array}{r} 0,2586 \text{ grm. CO}_2 = 0,0705 \text{ C} = 45,898 \% \text{ C} \\ 0,0909 \text{ „ H}_2\text{O} = 0,0199 \text{ H} = 6,568 \% \text{ H} \\ \hline 47,534 \% \text{ O} \\ \hline 100,000 \% \end{array}$$

Mittel:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 45,739 \% \\ \text{H} = 6,622 \% \\ \text{O} = 47,639 \% \\ \hline 100,000 \% \end{array}$$

C. Nussholz amerikanisches. 1) 0,1380 gm.
= 0,1305 gm. aschenfreies Holzgummi gaben beim
Verbrennen:

0,2166 gm. CO ₂ = 0,059 C = 44,352 % C	
0,0812 gm. H ₂ O = 0,009 H = 6,896 „ H	
48,752 „ O	
	100,000 %

2) 0,1226 gm. gaben nach Abzug von
0,0066 gm. Asche:

0,1882 gm. CO ₂ = 0,0513 C = 44,224 % C	
0,0694 gm. H ₂ O = 0,0077 H = 6,638 „ H	
49,138 „ O	
	100,000 %

Mittel:

C = 44,288 %	
H = 6,767 „	
O = 48,945 „	
	100,000 %

D. Nussholz deutsches. 0,1788 gm. = 1702
gm. aschenfreies Holzgummi lieferte:

0,2787 gm. CO ₂ = 0,0760 C = 44,653 % C	
0,0980 gm. H ₂ O = 0,0109 H = 6,404 „ H	
48,943 „ O	
	100,000 %

2) 0,1925 gm. entsprechend 0,1833 gm.
aschenfreier Substanz:

0,2985 gm. CO ₂ = 0,0814 C = 44,408 % C	
0,1055 „ H ₂ O = 0,0117 H = 6,383 „ H	
49,209 „ O	
	100,000 %

Mittel:

C = 44,531 %	
H = 6,393 „	
O = 49,076 „	
	100,000

F. Eiche. Es gaben 0,2442 gm. = 0,2314 gm.
aschenfreies Holzgummi:

0,3889 gm. CO ₂ = 0,1060 C = 45,808 % C	
0,1382 „ H ₂ O = 0,0153 H = 6,612 „ H	
47,580 „ O	
	100,000 %

2) 0,2086 gm. = 0,1977 gm. aschenfreie
Substanz:

0,3288 gm. CO ₂ = 0,0897 C = 45,371 % C	
0,1208 „ H ₂ O = 0,0134 H = 6,778 „ H	
47,851 „ O	
	100,000 %

Mittel:

C = 45,589 %	
H = 6,695 „	
O = 47,716 „	
	100,000 %

G. Erle. 1) Beim Verbrennen gaben 0,2434 grm.
= 0,2331 grm. aschenfreies Holzgummi:

0,3960 grm. CO₂ = 0,1080 C = 46,332 % C
0,1282 „ H₂O = 0,0142 H = 6,092 „ H
47,576 „ O

100,000 %.

2) 0,2218 grm. = 0,2125 grm. aschenfreie
Substanz:

0,3610 grm. CO₂ = 0,0984 C = 46,306 % C
0,1245 „ H₂O = 0,0138 H = 6,494 „ H
47,200 „ O

100,000 %.

Mittel:

C = 46,319 %
H = 6,293 „
O = 47,388 „

100,000 %.

Von den Mittelzahlen der soeben aufgeführten
Analysen des Holzgummis stimmen nur die des deutschen
und amerikanischen Nussholzes mit den von Thomson
gefundenen Zahlen völlig überein und passen dieselben,
wie die Zusammenstellung der gefundenen und berech-
neten Procente zeigt sehr gut auf die Formel C₆H₁₀O₅.

G e f u n d e n.		Berechnet.
Nussholz americ.	Nussholz deutsch.	
C = 44,29 %	44,54 %	44,44 %
H = 6,77 %	6,39 %	6,17 %
O = 48,95 %	49,07 %	49,39 %

Was die Elementaranalyse des Holzgummis der
übrigen Hölzer anbetrifft, so wurde hier eine grössere
Menge Kohlenstoff gefunden und es lässt sich aus
den ermittelten Zahlen für Mahagoni- und Eichenholz-
gummi die Formel C₁₄H₂₄O₁₁ (oder (2 C₆H₁₀O₅) + C₂H₄O)
aufstellen, welche Formel mit den gefundenen Zahlen
eine gute Uebereinstimmung zeigt:

G e f u n d e n.		Berechnet.
Eiche.	Mahagoni.	
C = 45,59 %	45,74 %	45,66 %
H = 6,69 %	6,62 %	6,52 %
O = 47,72 %	47,64 %	47,82 %

Dagegen kann für das Holzgummi des Pappel
und des Erle der Ausdruck C₈H₁₄O₆ (oder (C₆H₁₀O₅
+ C₂H₄O)) angesetzt werden; diese Formel verlangt:

G e f u n d e n.		Berechnet.
Pappel.	Erle.	
C = 46,60 %	46,32 %	46,60 %
H = 6,78 %	6,29 %	6,80 %
O = 46,62 %	47,39 %	46,60 %

Selbstverständlich bin ich weit davon entfernt in obigen Formeln irgend welche Ansicht über die Constitution des als Holzgummi aus Pappel- und Erlenholz isolirten Substanz aussprechen zu wollen. Da die Versuche mit den Coniferenhölzern, welche frei von Holzgummi sind, gleichfalls Anwesenheit einer geringen Menge durch Alcohol fällbarer Substanzen ergaben, so lag, wie schon oben angedeutet ist, die Vermuthung nahe, dass auch einige Dicotylenhölzer von diesen letzteren etwas enthielten und dass dadurch in das Holzgummi eine Verunreinigung gelangte, welche ich nicht zu entfernen vermochte. Da wenigstens einige der von mir isolirten Proben des Holzgummis die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ besaßen, behalte ich vorläufig diese Formel für die richtige.

Uebrigens muss ich hier noch darauf aufmerksam machen, dass, so wie ich in II. A. das Holzgummi bestimmte, der Alkoholniederschlag zunächst nicht diesem sondern einer Natronverbindung des Holzgummis entsprach. Letzterer scheint annähernd die Zusammensetzung $2C^6H^{10}O^5 + NaHO$, welche cc. 33 % Natro verlangt und cc. 43 % Natrium-Carbonat als Asche erwarten liesse, zuzukommen.

III. Welche Elementarzusammensetzung besitzt die Holzfaser nach der Extraction des Holzgummis?

Die durch Wasser, Alcohol und Natronlauge von Holzgummi und anderen Substanzen befreite Holzfaser wurde so lange mit destillirtem Wasser gewaschen bis eine vollkommen neutrale Reaction eintrat, darauf bei $110^{\circ} C$. getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen.

Sie ergab:

A. Föhre. 1) 0,3608 grm. = 0,3372 grm. aschfreie Holzfaser:

0,5628 grm. CO_2	=	0,1534 C	=	45,492 % C
0,1995 „ H_2O	=	0,0221 H	=	6,554 „ H
				47,954 „ O

100,000 %.

2) 0,2969 grm. = 0,2775 grm. aschenfreie

Substanz:

0,4612 grm. CO_2	=	0,1258 C	=	45,333 % C
0,1626 „ H_2O	=	0,0180 H	=	6,486 „ H
				48,181 „ O

100,000 %.

Mittel:

C = 45,223 % C

H = 6,534 „ H

O = 48,243 „ O

100,000 %.

B. Pappel. 1) Es gaben 0,1740 gm. = 0,1653 gm. aschenfreier Holzfaser:

0,2719 gm. CO₂ = 0,0741 C = 44,767 % C0,0896 „ H₂O = 0,0099 H = 5,989 „ H

49,244 „ O

100,000 %.

2) 0,2197 gm. = 0,2082 gm. aschenfreie

Substanz:

0,3421 gm. CO₂ = 0,0933 C = 44,812 % C0,1134 „ H₂O = 0,0125 H = 6,004 „ H

49,184 „ O

100,000 %.

Mittel:

C = 44,789 %

H = 5,997 „

O = 49,214 „

100,000 %.

C. Mahagoni. 1) 0,3443 gm. = 0,3126 gm. aschenfreie Holzfaser:

0,5235 gm. CO₂ = 0,1427 C = 45,649 % C0,1588 gm. H₂O = 0,0176 H = 5,630 „ H

48,721 % O

100,000 %.

2) 0,3380 gm. Holzfaser = 0,3069 gm.

aschenfreie Substanz:

0,5179 gm. CO₂ = 0,1415 C = 46,106 % C0,1495 „ H₂O = 0,0165 H = 5,376 „ H

48,518 „ O

100,000 %.

Mittel:

C = 45,877 %

H = 5,503 „

O = 48,620 „

100,000 %.

D. Nussholz amerikanisches 1) Es lieferten 0,3069 gm. = 0,2815 gm. aschenfreier Holzfaser:

0,4651 gm. CO₂ = 0,1268 C = 45,044 % C0,1515 „ H₂O = 0,0168 H = 5,968 „ H

48,988 „ O

100,000 %.

2) 0,2712 gm. = 0,2487 gm. aschenfreie

Substanz:

0,4168 gm. CO₂ = 0,1138 C = 45,758 % C0,1309 „ H₂O = 0,0145 H = 5,830 % H

48,412 „ O

100,000 %.

Mittel:

C = 45,401 %

H = 5,899 „

O = 58,700 „

100,000 %.

E. Nussholz deutsches. 1) 0,2818 gm.
= 0,2640 gm. aschenfreie Holzfaser:

0,4366 gm. CO₂ = 0,1190 C = 44,922 % C
0,1374 „ H₂O = 0,0152 H = 5,738 „ H
49,340 „ O

100,000 %.

2) 0,3028 gm. = 0,2847 gm. aschenfreie
Substanz:

0,4615 gm. CO₂ = 0,1272 C = 44,678 % C
0,1606 „ H₂O = 0,0178 H = 6,251 % H
49,071 % O

100,000 %.

Mittel:

C = 44,800 %
H = 5,994 „
O = 49,206 „

100,000 %.

F. Eiche. 1) 0,2180 gm. = 0,1999 gm.
aschenfreie Holzfaser:

0,3290 gm. CO₂ = 0,0897 C = 44,872 % C
0,1054 „ H₂O = 0,0117 H = 5,853 „ H
49,275 „ O

100,000 %.

2) 0,2515 gm. = 0,2305 gm. aschenfreie
Substanz:

0,3752 gm. CO₂ = 0,1023 C = 44,380 % C
0,1287 „ H₂O = 0,0143 H = 6,204 „ H
49,416 „ O

100,000 %.

Mittel:

C = 44,626 %
H = 6,028 „
O = 49,346 „

100,000 %.

G) Erle. 1) 0,2544 gm. = 0,2343 gm.
aschenfreie Holzfaser gaben:

0,3978 gm. CO₂ = 0,1085 C = 46,304 % C
0,1381 „ H₂O = 0,0153 H = 6,530 „ H
47,166 „ O

100,000 %.

2) 0,2776 gm. = 0,2557 gm. aschenfreie

Substanz:

0,4292 gm. CO₂ = 0,1170 C = 45,757 % C
0,1444 „ H₂O = 0,0160 H = 6,257 „ H
47,986 „ O

100,000 %.

Mittel:

C = 46,030 %
H = 6,393 „
O = 47,577 „

100,000 %.

Mittelzahl aller Analysen:

C = 45,249 %
H = 6,049 „
O = 48,802 „

100,000 %.

Diese Versuche bestätigen die Richtigkeit der schon von Anderen gemachten Erfahrung, derzufolge bei Behandlung mit stärkerer Natronlauge die Hölzer zwar den grösseren Theil des Lignins, aber nicht die Gesamtmenge desselben verlieren und dass dementsprechend der ohne Anwendung von Chlor und Oxydationsmitteln isolirte Zellstoff minder rein sei, als der nach Schulze's Methode abgeschiedene. Verhältnissmässig am besten gelang die Beseitigung des Lignins beim Eichen-, Deutschen Nuss-, Pappel- und allenfalls Föhrenholz. Beim Mahagoni- und Erlenholz beweist der höhere Kohlenstoffgehalt des Rückstandes, dass in letzterem noch Lignin oder eine andere kohlenstoffreiche Substanz ungelöst blieb.

IV. Wie berechnet sich der Ligningehalt der von mir untersuchten Hölzer und welche Zusammensetzung ergeben die bisher ausgeführten Analysen derselben, nach Abzug des Holzgummis, für Lignin.

A. Bei der Lösung der zuerst bezeichneten Aufgabe bediene ich mich zum Theil der von Stackmann ermittelten Zahlen, wozu ich mich um so mehr berechtigt halte, als ich, wie gesagt, zu meinen Bestimmungen Proben der verschiedenen Holzsorten verwenden konnte, welche bei den Stackmann'schen Untersuchungen zurückgelegt waren.

Nach Stackmann berechne ich als Mittel seiner Ligninbestimmungen mit Chlor.

	% Lignin + Holzgummi.
Für Eichenholz	21,09
„ Mahagoniholz	27,49
„ Erlenholz	23,95
„ Deutsches Nussholz . .	23,22
„ Amerikanisches Nuss.	21,85
„ Pappelholz	23,11

Da nun aus meinen sub. II A erwähnten Versuchen hervorgeht, dass das Holzgummi bei der Eiche 6,03 %, beim Mahagoni 3,37 %, bei der Erle 7,09 %, beim Deutschen Nussholz 6,32 %, beim Amerikanischen 4,56 %, bei der Pappel 3,25 %, ausgemacht, so wäre jetzt für Lignin und demselben gleichwerthige Substanzen anzusetzen.

Beim Eichenholz	15,06 %
„ Mahagoniholz	20,40
„ Erlenholz	16,86
„ Deutschen Nussholz . .	16,90
„ Amerikanischen Nusssh.	17,29
„ Pappelholz	19,86

Den Ligningehalt des Tannenholzes hatte Stackmann zu 17,75, den des Föhrenholzes zu 16,83 ermittelt.

Es scheint hiernach, dass die meisten Lignosen im Ligningehalt ihrer Hölzer nicht bedeutend differiren. Vielleicht wird man nicht allzusehr irren, wenn man den Ligningehalt der Hölzer zu durchschnittlich 17,62 %, den Zellstoffgehalt zu durchschnittlich 40,7 % der Holzmasse annimmt. Dieses Resultat ist einigermaßen befremdend, denn man war wohl bisher ziemlich allgemein der Ansicht, dass die Härte und Widerstandsfähigkeit einer Holzsorte abhängig sei vom Ligningehalt. Nachdem diese Anschauung sich als hinfällig erwiesen, bleibt wohl nur die Annahme übrig, dass nicht von der ungleichen quantitativen Vertheilung des Lignins und Zellstoffs im Holze, sondern von der ungleichen Molecularbeschaffenheit dieser beiden Be-

standtheile des Holzgewebes dessen Widerstandsfähigkeit abhängt.

B. Auch bei Berechnung der Zusammensetzung des Lignins gehe ich von den Erfahrungen Stackmanns aus. Indem ich bei den von ihm auf p. 56 seiner Dissertation zusammengestellten Zahlen die von mir ermittelten Holzgummiprocente in Ansatz bringe, finde ich für Lignin aus

Eichenholz.	Erlenholz.
62,35 % C	62,67 % C
4,65 % H	3,66 % H
33,00 % O	33,67 % O
Mahagoniholz.	Deutsches Nussholz.
56,16 % C	65,25 % C
4,04 % H	6,34 % H
39,80 % O	28,41 % O
Amerikan. Nussholz.	Pappelholz.
58,76 % C	58,18 % C
4,37 % H	4,91 % H
36,87 % O.	36,91 % O.

Für Lignin aus Tannenholz hatte Stackmann 65,65 % C und 5,16 % H für das aus Föhrenholz 67,85 % C¹⁾ angenommen. Dieser Zusammensetzung würde jetzt diejenige des Lignins aus deutschem Nuss-

1) Den Wasserstoff, dessen Menge jedenfalls in Folge von Fehlern der Analysen viel zu hoch berechnet wurde, lasse ich unberücksichtigt.

holz am nächsten kommen. Bei den übrigen Holzsorten ist der Gehalt an Kohlenstoff um 5—6% niedriger. Ziehe ich ein Generalmittel aus allen 6 von mir untersuchten holzgummiführenden Hölzern, so erhalte ich für Lignin

60,56% C
4,66% H
34,80% O.

Ich mache mir natürlich keine Illusionen über die Zuverlässigkeit dieser indirecten Bestimmung, glaube aber doch darauf aufmerksam machen zu dürfen, dass obiges Generalmittel sehr nahe der Formel $C^{19}H^{18}O^8$ steht, welche auch dem Catechin zukommt, und welche

60,96% C
4,81% H
34,23% O

verlangt. Das kann ein Zufall sein, aber es darf doch wohl ausgesprochen werden, dass auch andere Eigen- thümlichkeiten des Lignins auf Beziehungen desselben zu Gerbsäuren (Katechugerbsäure = 62,46% C, 4,66% H; Ratanhiagerbsäure = 59,40% C, 4,95% H) und namentlich zu diesen genetisch nahestehenden Körpern, z. B. Phlobaphenen wie Ratanhiaroth = 62,17% C, 4,81% H; Chinovaroth = 62,01% C, 5,15% H, Tannaspidsäure = 60,46% C, 5,42% H etc. hindeuten.

Merkwürdig, dass auch eine Anzahl Flechten- säuren existiren, deren Elementarzusammensetzung der von mir berechneten Ligninformel sich nähert:

Cetrarsäure hat 60,00 C und 4,44 H
Lecanorsäure „ 60,37 C „ 4,40 H
Parellsäure „ 60,67 C „ 3,37 H
Gyrophorasäure „ 60,81 C „ 4,90 H
Evernsäure „ 61,44 C „ 4,82 H

Endlich will ich noch darauf aufmerksam machen, dass, wenn man die obenangegebene Normalzusammen- setzung des Holzes = 17,6 Lignin und 40,7 Zellstoff auf Aequivalenverhältnisse berechnet, man zu der Formel

5 $\left(\begin{array}{l} C^6 H^{10} O^5 \\ \text{Zellstoff} \end{array} \right) + C^{19} H^{18} O^8$ Lignin gelangt.

Thesen.

1. Der Cellulosebestimmung nach Schulze darf keine Behandlung mit Schwefelsäure vorausgehen.
 2. Die von der russischen Pharmacopoe gegebene Vorschrift zur Darstellung des Spiritus saponis ist unzweckmässig.
 3. Unter allen Vergiftungen ist diejenige mit Opium und nicht die mit Alcohol die häufigste.
 4. Das Lignin kann weder quantitativ noch qualitativ genau nachgewiesen werden.
 5. Für Brauereizwecke ist der doppelschweflige saure Kalk der Salicylsäure als Conservierungsmittel vorzuziehen.
 6. Die Ankündigung sowie der Verkauf von Geheimmitteln bringt dem Publicum Schaden.
-