

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$.

Procente: C 78.78, H 5.05.

Gef. » » 78.54, » 5.08.

Wir schliessen demnach, dass das Hesse'sche Oxyphenylcumalin in dem von uns untersuchten Product nicht existirte.

Bologna, Juni 1895.

324. W. C. Hancock und O. W. Dahl: Die Chemie der Lignocellulosen. — Ein neuer Typus.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Der markartige Stamm von *Aeschynomene Aspera* bietet ein einzig dastehendes Beispiel von Holzbildung dar¹⁾.

Obleich die erwähnte Pflanzensubstanz ihrer äusseren Erscheinung entsprechend oft als ein Mark beschrieben wird, so sind doch ihre morphologischen Merkmale diejenigen eines wirklichen Holzes²⁾. Die Reactionen dieser Holzsubstanz zeigen auf der anderen Seite wesentliche Abweichungen von denjenigen, welche für die Lignocellulosen charakteristisch sind. Lösungen von Anilinsalzen und von Phloroglucin in Salzsäure geben nämlich mit der Hauptmasse des Zellgewebes nur eine äusserst schwache Färbung, reagiren dagegen energisch mit einigen wenigen Zellen, welche in der Nähe der Mittelaxe gelagert sind, und mit gewissen Gefässen, die in regelmässiger Entfernung und concentrisch in den Radiallinien der Zellen vertheilt sind.

In Betreff dieser vorläufigen mikroskopischen Untersuchung wurden unsere Resultate von hervorragenden Botanikern bestätigt, welche diese Holzart als »in der Hauptsache aus einem Cellulosegewebe bestehend« beschrieben, »vermischt mit einer kleinen Menge verholzter Elemente«, die wie oben beschrieben gelagert seien.

Nachdem wir das Material einer erschöpfenden chemischen Untersuchung gemäss den von Cross und Bevan³⁾ gegebenen Vorschriften unterworfen haben, sprechen wir es als eine Lignocellulose von normaler Constitution an. Diejenigen Reactionen und Zersetzungen, welche von der Constitution abhängen, sind identisch mit denjenigen.

¹⁾ Die Pflanze gehört zu den Leguminosen und ist eine Wasserpflanze. Das Holz ist derartig modificirt, dass es als Schwimmer dient. Das Product findet eine ausgedehnte industrielle Verwendung, so zur Fabrication von Markhelmen. (Vergl. Dictionary of Economic Products of India, Watt, V, 1, 125.)

²⁾ De Bary, »Comparative Anatomy of the Phanerogams«, S. 499.

³⁾ »Cellulose«, S. 94.

der typischen Glieder dieser Gruppe. Aber diese typischen Merkmale sind gepaart mit einem abweichenden Verhalten in minder wesentlichen Punkten und besonders in Beziehung auf die Abwesenheit derjenigen Bestandtheile, auf welchen die in Rede stehenden Farbenreactionen beruhen. Es ist früher ¹⁾ gezeigt worden, dass die gelbe Färbung mit Anilinsulfat eine Reaction aldehyd- oder chinonartiger Nebenproducte darstellt. So reagirt die Jutefasersubstanz, nachdem sie mit einer Lösung von Natriumsulfit gekocht oder aus einer Lösung in Chlorzink und Wasser niedergeschlagen worden ist, nicht mehr mit Anilinsalzen.

In ähnlicher Weise ist die Phloroglucinreaction diejenige, welche für Pentosane charakteristisch ist und ohne Zweifel durch das Vorhandensein derselben in der Mehrzahl der Lignocellulosen bedingt wird. In dem vorliegenden Fall, bei *Aeschynomene*, haben wir eine Holzart, welche eine reichliche Ausbeute (11.6 pCt.) an Furfurol giebt, ein charakteristisches Merkmal der Gruppe, welche jedoch die Pentosanreaction nur in vereinzeltten Zellen aufweist.

Das Holz der *Aeschynomene* liefert uns also ein anderes und auffallendes Beispiel für Furfurol gebende Bestandtheile, welche nicht Pentosane sind ²⁾.

Im Folgenden sind die Resultate der experimentellen Bestimmungen der wichtigeren Reactionen und Constanten mitgetheilt.

Physikalische Merkmale. Die cylindrischen Stämme werden hauptsächlich von dünnwandigen, luftgefüllten Zellen gebildet; 1 g der Substanz besitzt das ungeheuer grosse Volum von 45—50 ccm.

In ihrer natürlichen Form erscheint die Substanz durchscheinend weiss, zu dichteren Massen zusammengedrückt zeigt sie eine gelbliche Farbe.

Reactionen. Mit Anilinsalzlösung ein schwaches Gelb, die Reaction der Lignocellulosen tritt nur in vereinzeltten Zellen auf. Mit Phloroglucin und Salzsäure ein schwaches Rosa, die volle rothe Färbung, welche für die Lignocellulosen (Pentosanbestandtheile) charakteristisch ist, nur in vereinzeltten Zellen ebenso wie mit dem vorhergehenden Reagens.

Mit Schulze'scher Lösung (Jod in Jodkalium und Chlorzink) eine braune Färbung, die beim Waschen in eine grünlich-blaue übergeht.

Mit einer Lösung von Jod in starker wässriger Jodwasserstoffsäure (1.5 spec. Gew.) tritt eine reine blaue, beim Waschen nicht verschwindende Färbung auf. Die gewöhnlichen Holzarten werden von diesem Reagens purpur-braunroth gefärbt, beim Waschen geht die

¹⁾ Cross und Bevan, Chem. Soc. Trans. 1883, 18.

²⁾ vergl. diese Berichte 27, 1061.

Farbe in Braun über. Bei dieser Reaction zeigt sich also eine entschiedene Aehnlichkeit mit den Cellulosen.

Von Anilinfarbstoffen wird die Faser in den meisten Fällen gleichmässig gefärbt, ebenso von Ferriferricyanid. Bei dieser Reaction zeigt das Gewebe die unterscheidenden Merkmale der Lignocellulosegruppe.

Das Gewebe reducirt, abweichend von der Mehrzahl der Lignocellulosen, Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht.

Zusammensetzung. In lufttrocknem Zustande hält die Substanz nur 8.6 pCt. Feuchtigkeit zurück. Die mineralischen Bestandtheile betragen 1.9 pCt.

Elementaranalyse. Die folgenden Resultate wurden auf trockene, aschenfreie Substanz berechnet erhalten:

Gef. Procente: C 46.9, 46.2; H 7.1, 6.4.

Diese Zahlen sind annähernd dieselben wie die für die Jute-fasersubstanz gefundenen.

Alkalische Hydrolyse. Beim Kochen mit alkalischen Lösungen (1 pCt. Natronhydrat) verliert die Substanz rasch 29.0 pCt. ihres Gewichts. Bei längerem Kochen (60 Minuten) ist die weitere Einwirkung des Alkalis nur eine geringe, der Gesamtverlust betrug 29.8 pCt.

Cellulose. Nach dem Kochen mit alkalischen Lösungen, wie oben beschrieben, und Auswaschen giebt die Substanz mit Chlor die gewöhnliche Reaction der Lignocellulosen, indem sie ein gelbes Chinonchlorid bildet, welches mit Natriumsulfidlösung eine tief gefärbte Lösung bildet. Die durch dieses Verfahren isolirte Cellulose betrug 54.4 pCt.

Bestimmungen bezüglich der Chlorirung. Es wurden Bestimmungen ausgeführt über das Chlorigas, welches bei der oben beschriebenen Reaction verschwindet. Die Mengen wurden auf das reducirte Gewicht des Products berechnet, d. h. auf sein Gewicht nach dem Kochen mit Alkalilösung ¹⁾.

a) Gewicht des Holzes; 1.24 g, reducirtes Gewicht 0.966 g.

Bedingungen: Feuchtes Chlorigas bei 21.5° und 760 mm.

Zeit in Minuten: 0 5 10 15 20 25 40 50 60 210

Absorbirtes Gas in ccm: 0 44 55 60 64 66 70 72 74 94

Gesamtabsorption berechnet auf Chlor bei 0° und 760 mm 84.5 ccm.

b) Gewicht der Substanz: 2.062 g, reducirtes Gewicht 1.620 g.

Bedingungen: Feuchtes Chlorigas bei 19.5° und 766 mm.

Zeit in Minuten: 0 5 10 15 20 25 30 35 40 50 60

Absorbirtes Gas in ccm: 0 71 79 86 91 95 97 98 99 102 106

Gesamtabsorption berechnet auf Chlor bei 0° und 760 mm 93.3 ccm.

¹⁾ Cross u. Bevan, Chem. Soc. 55, 199.

Die Hauptreaction erreicht nach etwa 30 Minuten langer Einwirkung ihre Grenze; die darauffolgende Absorption rührt von secundären Reactionen her. Diese Schlussfolgerung wird durch die folgenden Bestimmungen bestätigt.

| | (a) | (b) |
|--|-----------------|-----------------|
| Chlor als während der Reaction gebildeter Chlorwasserstoff | 0.1526 g | 0.1278 g |
| Chlor in Verbindung mit den Holzbestandtheilen | <u>0.0750 g</u> | <u>0.1633 g</u> |
| Gesamtes Chlor | 0.2276 g | 0.2911 g |
| Gesamtes Chlor durch Absorption bestimmt . . | 0.2782 g | 0.2964 g. |

Es ist ersichtlich, dass die abnormen Zahlen in Versuch (a) von der langen Dauer der Einwirkung des Halogens auf die Substanz herrühren.

Wenn man die Zahlen für die Gesamtabsorption nach 30 Minuten langer Einwirkung des Gases nimmt, also zu einer Zeit, wo man die Hauptreaction als beendet ansehen kann, so sind dieselben, berechnet auf das Gewicht der angewandten Lignocellulose, im Versuch (a) 20 pCt. in (b) 16.9 pCt., im Mittel also 18.55 pCt.

Das gebundene Chlor, im Versuch (b) bestimmt und gleichfalls auf die Lignocellulose berechnet, beträgt 10 pCt.

Diese Reaction erweist sich mithin als diejenige, welche im Allgemeinen für die Lignocellulosen charakteristisch ist, indem die Resultate zwischen den für die Jutfaser einerseits und für Holz andererseits erhaltenen liegen ¹⁾.

Furfurol. Die Bestimmungen wurden nach der Methode von Flint und Tollens (Landw. Vers.-Stat. 42, 381) ausgeführt. Die ganze Holzsubstanz lieferte $(C_5H_4O_2) = 11.6$ pCt. Weitere Untersuchungen betreffs der Vertheilung der furfurolgebenden Bestandtheile ergaben folgende Resultate:

Die Producte der alkalischen Hydrolyse

(a) durch die Natronlauge aufgelöst, lieferte 3.6 pCt.

(b) Rückstand (nicht gelöst) . . . » 8.0 »

beide auf das Gewicht der ursprünglichen Substanz berechnet. Die Vertheilung der Furfuroide wird also durch alkalische Hydrolyse nicht beeinflusst. Dieselben existiren also in der Holzsubstanz nicht oder nur in geringer Menge als Pentosane.

Methoxyl. Die Substanz wurde nach der Zeisel'schen Methode behandelt.

Gef. OCH_3 2.9 pCt., berechnet auf trockne, aschefreie Substanz.

Diese Zahl ist beträchtlich niedriger als die im Allgemeinen für Holzarten gefundene und um 20 pCt. niedriger als die bei der Jute erhaltene ²⁾.

¹⁾ »Cellulose« S. 180.

²⁾ s. Benedikt u. Bamberger, Monatshefte 11, 260—267.

Ferriferricyanidreaction. Die Reaction der Lignocellulosen mit der Lösung, welche man durch Vermischen von Ferrichlorid- und Kaliumferricyanidlösungen im äquivalenten Verhältniss erhält, bildet ein unterscheidendes Merkmal derselben, und das Holz von Aeschynomene giebt ebenfalls eine ausgesprochene Reaction, indem es sich gleichmässig äusserst tief färbt und gleichzeitig in Folge der Fixirung des Ferroferricyanids bedeutend an Gewicht zunimmt.

Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

- a) 1 g Lignocellulose vermehrte sein Gewicht auf 1.958 g
 b) 1 g » » » » » » 1.747 g

Wenn die Lignocellulose mit Wasser gekocht wird, um die Luft auszutreiben, und darauf einige Stunden mit einem Ueberschuss einer Lösung von Ferriferricyanid digerirt wird, welche man durch Vermischen gleicher Volumina der Normallösungen von Fe_2Cl_6 und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ hergestellt hat, so beträgt die Gewichtszunahme, welche von der Absorption der blauen Cyanide herrührt, über 100 pCt., berechnet auf trockne aschefreie Lignocellulose.

In den resultirenden Producten wurde das Eisen als Eisenoxyd und der Stickstoff als Ammoniak bestimmt und das Molecularverhältniss $\text{Fe}:\text{CN} = 1:2.4$ gefunden. Das von der Lignocellulose fixirte blaue Cyanid hat also die Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}$.

Nitrate. Die Substanz zeigt mit Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure die gewöhnliche Reaction der Lignocellulosen. Sie wird rothbraun gefärbt, beim Waschen geht die Farbe in ein leuchtendes Gelb über. Sie giebt niedrige Ausbeuten an Nitrat (110 pCt.) und zeigt in dieser Hinsicht eine nähere constitutionelle Verwandtschaft mit den Holzarten als mit den faserigen Lignocellulosen. Die Nitrate enthalten überdies eine verhältnissmässig geringe Menge von $\text{O}.\text{NO}_2$ -Gruppen — bei der Analyse wurden 7—9 pCt. Stickstoff erhalten — und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für diese Verbindungen unlöslich.

Thiocarbonatreaction¹⁾. Die Lignocellulose wird durch die gleichzeitige Einwirkung von kaustischem Alkali und Schwefelkohlenstoff bis zu einem gewissen Grade angegriffen. Diese Reaction erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Jutefaser.

Die Substanz wird gelatinirt, aber nur ein kleiner Theil, 20—30 pCt. ihres Gewichtes, geht in Lösung, wenn man die Reactionsmasse mit Wasser behandelt. Diese Thatsache liefert einen weiteren Beweis für den geringen Gehalt an freien alkoholischen Hydroxylgruppen.

Durch die obigen Resultate wird dieses eigenthümliche Pflanzenproduct vollkommen als eine Lignocellulose identificirt. Für die Botaniker wird diese Identificirung eine besondere Bedeutung haben,

¹⁾ Diese Berichte 26.

da sie einen Typus der Verholzung von einzig dastehenden Merkmalen darstellt. Vom Gesichtspunkt des Chemikers aus betrachtet sind die wichtigsten aufgestellten und bewiesenen Punkte die folgenden:

1. Die Existenz einer Lignocellulose, welche die wesentlichen constitutionellen Merkmale dieser Gruppe aufweist, die jedoch frei ist von ungebundenen Aldehydgruppen und sich durch Farbreactionen charakterisirt, welche nur zum Theil mit denen der Lignocellulosen im Allgemeinen zusammenfallen, zum andern Theil aber eine grosse Aehnlichkeit mit denen der Cellulosen aufweisen.

2. Gewisse Farbreactionen, welche häufig als wesentlich charakteristisch für die Lignocellulosen selbst angesehen werden, rühren in Wahrheit von Nebenproducten her.

3. In Folge der ungewöhnlichen Bedingungen des Wachstums und der in einem Gewebe erfolgenden Substanzveränderung, welche die specielle Ausübung einer aussergewöhnlichen Function ermöglicht, werden diese Nebenproducte in einer grossen Zahl von Zellen nicht gebildet, welche sich aber dennoch als aus wahren Lignocellulosen bestehend erweisen.

4. Die wahren Lignocellulosen enthalten Furfurol gebende Bestandtheile — Furfuroide — welche nicht identisch mit Pentosanen sind.

Laboratorium der HHrn. Cross und Bevan, London.

325. F. Mylius und O. Fromm¹⁾: Versuche zur Herstellung von reinem Zink.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 11. März.)

In der Chemie nennt man ein Präparat schlechthin »rein«, wenn sich in einer begrenzten Menge desselben mit den gebräuchlichen Methoden keine Verunreinigung auffinden lässt. Man sollte eigentlich sagen »scheinbar rein«, denn es ist bekannt, dass eine absolut reine Substanz praktisch nicht isolirbar ist, und dass die Verunreinigungen in dem Maasse erkennbar werden, als sich die Methoden der Untersuchung verfeinern.

Das Bestreben, die Elemente im Zustande möglicher Reinheit der wissenschaftlichen Untersuchung und der technischen Anwendung zugänglich zu machen, hat in der Reichsanstalt schon zu Arbeiten über

¹⁾ An der Untersuchung hat ausser den Verfassern noch Hr. Dr. Rob. Funk einen wesentlichen Antheil genommen.