

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof
in Johannesmühle bei Bad Freienwalde/Oder

Über die Zusammensetzung des Kohlenhydratanteils des Rotbuchenholzes

Von **H. Haas**

(Eingegangen am 20. August 1942)

Zur vollständigen Kenntnis des Aufbaues des Kohlenhydratanteils der Hölzer muß außer der Cellulose vor allem auch die Konstitution der nicht aus Cellulose bestehenden, nach H. Staudinger¹⁾ als Holzpolyosen bezeichneten Kohlenhydrate bekannt sein. Beim Buchenholz handelt es sich dabei vornehmlich um die Pentosane. Wie E. Husemann²⁾ zeigen konnte, hat das aus dem Buchenholz bzw. aus der Buchen-Skelettsubstanz mit Alkali isolierbare Xylan einen Polymerisationsgrad von 150 und besteht aus Molekülen einheitlicher Größe. Damit ist für den Hauptteil der Pentosane des Buchenholzes die Konstitution geklärt. Ein geringer Prozentsatz dieser Holzpolyosen läßt sich allerdings, wie aus den Arbeiten zahlreicher Autoren³⁾ bekannt ist und auch aus den von E. Husemann angegebenen Ausbeuten hervorgeht, aus unbehandeltem oder mit Chlordioxyd und anderen Aufschlußmitteln behandeltem Holz mit Alkali nicht extrahieren. Dieser Anteil ist in vorläufig noch unbekannter Weise mit der hochmolekularen Cellulose fester verbunden als der in Alkali lösliche. Die Aufklärung der Konstitution auch dieser Fraktion und ihrer Beziehung zur Cellulose ist aber wichtig, da eine Reihe von Befunden, z. B. diejenigen von H. Staudinger und E. Husemann⁴⁾ über das anormale Viscositätsverhalten von Nitraten aus Holzcellulosen darauf hindeuten, daß gerade der mengenmäßig geringe Gehalt der Holzcellulosen an derartigen Bestandteilen für ihr in vielem von der Baumwollcellulose ab-

weichendes Verhalten verantwortlich ist. Zur Aufklärung dieser Fragen wurde zunächst der Kohlenhydratanteil von Rotbuchenholz, wie er in der nach E. Schmidt⁵⁾ dargestellten Skelettsubstanz vorliegt, in Bestandteile unterschiedlicher Kettenlänge zerlegt und die chemische Zusammensetzung dieser Fraktionen untersucht.

Fraktionierung von Skelettsubstanz aus Rotbuchenholz

Die Möglichkeit der Fraktionierung von Cellulosesubstanzen beruht bekanntlich auf der Tatsache, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, so daß bei Zusatz von Nicht-Lösern zu einer Lösung der Substanz zunächst die längsten, d. h. schwerst löslichen Moleküle ausfallen. Da die Lösungen der Cellulose in Kupferoxydammoniak licht- und luftempfindlich sind, andererseits aber die Cellulose bei Einhaltung bestimmter Nitrierbedingungen ohne Abbau in Nitrocellulose überführt werden kann⁶⁾, deren Lösungen beständig sind, wird häufig dieser Umweg gewählt, um Cellulose zu fraktionieren⁷⁾. Als Lösungsmittel kann in diesem Fall Aceton, als Fällungsmittel Wasser dienen. Diese Methode hat auch den Vorteil, daß bei der Nitrierung gewisse Veränderungen am ursprünglichen Molekül, die bei Behandlung mit Alkali eintreten können, vermieden werden⁸⁾. Dem stehen die Nachteile gegenüber, daß genaue Polymerisationsgradbestimmungen bei Nitraten aus Holzcellulosen nur auf osmotischem Weg möglich sind⁴⁾, ferner daß eine polymeranaloge Umsetzung Nitrocellulose \rightarrow Cellulose nicht bekannt ist, so daß eine Rückverwandlung der Nitate in Cellulosen ohne deren weitgehende Veränderung nicht ausführbar ist. Da für einige im Rahmen der vorliegenden Arbeit geplante Untersuchungen Nitate nicht geeignet waren, mußte eine weitere Fraktioniermethode gesucht werden, bei der die Fraktionen nicht als Cellulosederivate, sondern direkt als Cellulosen anfallen. Als Lösungsmittel kommt in diesem Fall nur Kupferoxydammoniak in Betracht^{8a)}. Die experimentellen Schwierigkeiten, die durch die Notwendigkeit des abs. Sauerstoff- und Lichtausschlusses gegeben sind, erschienen bei Anwendung der fraktionierten Lösung geringer als bei fraktio-

niertes Fällung. Eine solche fraktionierte Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak wurde bereits wiederholt versucht⁹⁾. Dabei hatte sich ergeben, daß bei Verwendung von Lösungen niederen Kupfergehalts Bestandteile von geringerer Viscosität als die Ausgangssubstanz gelöst werden, ferner daß beim Behandeln von Zellstoffen mit Lösungen steigenden Kupfergehalts wachsende Mengen in Lösung gebracht werden können. Dieser Effekt konnte zu einer brauchbaren Fraktioniermethode ausgestaltet werden. Es wurde so vorgegangen, daß die Skelettsubstanz nacheinander mit Kupferoxydammoniaklösungen steigender Konzentration versetzt wurde. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, nicht nur die Konzentration des Kupfers, sondern auch die des Ammoniaks zu variieren. Die Lösung wurde jeweils von dem ungelösten Rückstand abgetrennt und die gelösten Anteile ausgefällt, worauf zu dem Rückstand das Lösungsmittel nächsthöherer Konzentration zugegeben wurde. Alle diese Operationen wurden unter Ausschluß von Licht und Luftsauerstoff ausgeführt^{9a)}. Es gelingt so, Cellulosesubstanzen in Fraktionen steigender Kettenlänge zu zerlegen. Die Arbeitsmethode, die nach einigen Vorversuchen für die hier berichteten Fraktionierungen eingehalten wurde, wird im experimentellen Teil genauer beschrieben. Sie hat sich außer bei Skelettsubstanzen auch bei Zellstoffen gut bewährt. Die Fraktionen fallen dabei als umgefällte Cellulosen an. Nur die letzte Fraktion kann direkt ohne Umfällung gewonnen werden.

Nach beiden Methoden wurde Skelettsubstanz aus Rotbuchenholz fraktioniert. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 11 und 12 im experimentellen Teil, während die folgende Tab. 1 eine Zusammenfassung darstellt.

In beiden Fällen zeigte sich demnach, daß Fraktionen mit Durchschnittspolymerisationsgraden (DP) zwischen 150 und 1200 in der Skelettsubstanz des Buchenholzes nur in ganz untergeordnetem Maße vorkommen. Im wesentlichen liegen zwei Bestandteile vor: ein niedermolekularer mit DP etwas unter 150 und ein hochmolekularer mit DP über 1200 bis etwa 1700—2000. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von H. Staudinger und E. Husemann¹⁰⁾ überein, die fanden, daß in Skelettsubstanzen von Hölzern nach Entfernung der niedermolekularen Holzpolyosen hochmolekulare Cellulose zurück-

Tabelle 1

Fraktionierung von Skelettsubstanzen aus Rotbuchenholz

I = fraktionierte Fällung der Nitrate, II = fraktionierte Lösung in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Menge in %	
	I	II
< 150	34,4	25,4
150—1200	1,0	10,7
> 1200	61,2	47,7
nicht erfaßt	3,4	16,2
	100,0	100,0

bleibt¹¹⁾. Während der niedermolekulare Anteil nach den Untersuchungen von E. Husemann²⁾ einheitlich ist, scheint die eigentliche Cellulose in Form einer polymerhomologen Reihe vorzuliegen, in der aber Glieder unter DP 900 nicht vorkommen.

Wie Tab. 1 zeigt, ergeben sich zwischen den beiden Fraktioniermethoden gewisse Unterschiede hinsichtlich der mengenmäßigen Verteilung auf die einzelnen Fraktionen. Da die DP der Nitrate viscosimetrisch bestimmt wurden, sind sie mit den erwähnten Unsicherheiten behaftet⁴⁾. Dadurch können Verschiebungen zwischen den einzelnen Fraktionen eingetreten sein. Trotzdem wurde auf die Ausführung genauer Molekulargewichtsbestimmungen durch osmotische Messungen zunächst verzichtet. Weiter wird der Vergleich dadurch erschwert, daß bei der fraktionierten Lösung in Cuoxam die Verluste verhältnismäßig hoch sind. Sie sind bedingt durch die Schwierigkeiten bei der Wäsche und quantitativen Erfassung der sehr voluminösen und schleimigen Niederschläge. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, betreffen sie alle Fraktionen in gleicher Weise. Man ist deshalb berechtigt, den Verlust anteilmäßig den einzelnen Fraktionen zuzurechnen. Es ergeben sich dann die in der nächsten Tab. 2 enthaltenen Ziffern.

Auf Holz berechnet wurde eine Ausbeute an unfraktionierter Skelettsubstanz von 71% erhalten. Dieser Wert liegt zwischen dem von E. Schmidt¹²⁾ angegebenen mit 77% und den von H. Staudinger und E. Husemann¹⁰⁾ gefundenen Ausbeuten in Höhe von 61,7—65,9%. Da die Zusammen-

Tabelle 2

Mengenmäßige Verteilung bei fraktionierter Lösung von Buchen-Skelettsubstanz in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot 5,0 \cdot 10^{-4}}$	Menge in %, bezogen auf	
	Skelettsubstanz	Holz
< 150	30,3	21,5
150—1200	12,8	9,1
> 1200	56,9	40,4
unfrakt. Skelettsubstanz	100,0	71,0

setzung des Buchenholzes in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren stark schwankt¹³⁾, kann der an einer einzelnen Holzprobe gefundene in Tab. 2 angeführte Wert nicht verallgemeinert werden. Dies gilt besonders auch für den Gehalt an hochmolekularer Cellulose, der sich zu etwa 40% ergab.

Chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen

Zunächst interessierte der Gehalt der einzelnen Fraktionen an Pentosan und Uronsäuren. Beide liefern bekanntlich bei der Destillation mit Säuren Furfurol, doch war diese Bestimmung stets mit zahlreichen Mängeln behaftet. Neuerdings haben G. Jayme und P. Sarten¹⁴⁾ durch Verwendung von Bromwasserstoffsäure eine quantitative Bildung von Furfurol aus Pentosen erreicht und die Bedingungen festgelegt, unter denen das gebildete Furfurol titrimetrisch mit Bromid-Bromatlösung genau bestimmt werden kann. Bei den im folgenden berichteten Untersuchungen kam deshalb diese Methode zur Anwendung. Da es sich dabei oft um die Bestimmung kleiner Pentosanmengen handelte, war besonders auf die Bildung von Oxymethylfurfurol zu achten, das bei der Titration mit erfaßt wird. G. Jayme und P. Sarten erhielten bei der Behandlung von Glucose unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung und bei Titration des gebildeten Oxymethylfurfurols 0,41% (= 0,43% als Pentosan berechnet). Werte unter dieser Grenze müssen demnach als unsicher betrachtet werden.

Die bei den einzelnen Fraktionen gefundenen Werte können den Tab. 11 und 12 im experimentellen Teil entnommen

werden. Die nächste Tab. 3 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Dabei sind die Furfurol liefernden Bestandteile zunächst als Pentosan berechnet.

Tabelle 3

Gehalte der einzelnen Fraktionen an Furfurol liefernden Bestandteilen, berechnet als Pentosan

I = fraktionierte Fällung der Nitrate, II = fraktionierte Lösung in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Furfurol liefernde Bestandteile berechnet als Pentosan % bezogen auf					
	einzelne Fraktion		unfrakt. Skelettsubst.		Gesamtpentosangehalt d. Skelettsubst.	
	I	II	I	II	I	II
< 150	34,8	68,1	12,0	17,3	50,5	70,9
150—1200	15,8	17,3	0,2	1,8	0,7	7,6
> 1200	12,3	2,7	7,5	1,3	31,7	5,2
nicht erfaßter Anteil (errechn.)	117,5	24,7	4,0	4,0	17,1	16,3
unfrakt. Skelettsubstanz			23,7 *)	24,4 *)	100,0	100,0

*) Da es sich um zwei verschiedene Ansätze von Skelettsubstanz handelt, differieren die Werte der Ausgangssubstanz etwas.

Es ergab sich demnach, daß Furfurol liefernde Bestandteile in allen Fraktionen vorliegen. In dem niedrigst-polymeren Anteil sind sie sehr stark angereichert, doch enthält diese Fraktion weder die Gesamtheit dieser Bestandteile, noch besteht sie selbst ausschließlich aus Pentosan und Uronsäuren.

Die nach den beiden Fraktioniermethoden erhaltenen Fraktionen unterscheiden sich sehr wesentlich in ihren Pentosangehalten. Ehe auf den Vergleich dieser Werte eingegangen werden kann, müssen die bei beiden Methoden eingetretenen Verluste betrachtet werden. Rechnet man die bei den einzelnen Fraktionen gefundenen Pentosanwerte auf unfraktionierte Substanz um und zieht die so erhaltene Summe von dem Gehalt der Ausgangssubstanz ab, so ergibt sich die Menge des nicht erfaßten Pentosans. Setzt man diese in Beziehung zu dem beim Fraktionieren in Verlust geratenen Anteil, so kann man dessen Pentosangehalt feststellen. Bei der fraktionierten Lösung errechnet sich auf diese Weise der Pentosangehalt des

nicht erfaßten Anteils zu 24,7%, während das unfraktionierte Produkt 24,4% aufweist. Die Übereinstimmung beider Werte zeigt, daß der bei der fraktionierten Lösung nicht erfaßte Anteil dieselbe Zusammensetzung hat wie die unfraktionierte Substanz, so daß der Verlust prozentual gleichmäßig auf alle Fraktionen verteilt werden kann. Der Pentosengehalt der einzelnen Fraktionen ändert sich daher bei Berücksichtigung des nicht erfaßten Anteils nicht. Anders liegen die Verhältnisse bei der Fraktionierung der Nitrate. Hier ergibt sich aus der Rechnung, daß der Verlust an Pentosan höher ist als der an Gesamtsubstanz. Die Ursache für die nicht quantitative Wiedererfassung des Pentosans liegt also nicht in den Substanzverlusten bei der Fraktionierung, sondern in Verlusten, die trotz der im experimentellen Teil beschriebenen Vorsichtsmaßregeln bei der Pentosanbestimmung vorausgehenden Denitrirung eingetreten sind. Welche Fraktionen diese Verluste betreffen, kann nicht mit derselben Sicherheit wie bei der fraktionierten Lösung festgestellt werden, doch ist es wahrscheinlich, daß sie zur Hauptsache aus den niedermolekularen Anteilen stammen, die bei der Denitrirung fast vollständig in Lösung gehen.

Nach den in Tab. 3 angegebenen Daten unterscheiden sich die nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse dadurch, daß bei den Nitraten die niederen Fraktionen sehr viel weniger und die hohen sehr viel mehr Pentosan enthalten als bei der fraktionierten Lösung. Selbst wenn man bei den Nitraten die gesamte nicht erfaßte Pentosanmenge der niedersten Fraktion zuzählt, hat diese nur einen Pentosengehalt von 46,5% gegen 68,1% bei der fraktionierten Lösung bzw. bei den Nitraten wäre nur 67% des gesamten Pentosans in der niedersten Fraktion enthalten gegen 85% (unter Berücksichtigung der Verluste) bei der fraktionierten Lösung. Entsprechend sind die höheren Fraktionen bei den Nitraten bedeutend pentosanreicher als die aus der fraktionierten Lösung gewonnenen.

Es war nun aber noch die Frage zu prüfen, ob dieser höhere Pentosengehalt nicht vorgetäuscht sei. Bei der fraktionierten Fällung werden die schwerstlöslichen Anteile bekanntlich zuerst abgeschieden. Bei einer Fraktionierung nach der Kettenlänge sind dies die längsten Moleküle. Bei den Holz-

cellulosen liegt aber nicht nur eine polymerhomologe Reihe von Molekülen vor, die sich lediglich in der Kettenlänge unterscheiden, sondern ein Gemisch von Substanzen, die bei gleicher Kettenlänge unterschiedliche Löslichkeit zeigen können. Wie Tab. 11 im experimentellen Teil zeigt, schwankt der Stickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen bei der nitrierten Skelettsubstanz von 8,3—13,2% und der Pentosengehalt von 9,8% bis 34,8%. Es muß also mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß mit den ersten Fraktionen nicht nur hochmolekulare Anteile ausfallen, sondern auch solche, die ihres Stickstoff- oder Pentosengehalts wegen schwer löslich sind. Bekanntlich hat E. Husemann²⁾ festgestellt, daß aus isoliertem Xylan hergestellte Nitrate in Aceton unlöslich sind¹⁵⁾. Tatsächlich ist auch die Acetonlösung des Nitrats aus Skelettsubstanz schwach trüb und enthält stark gequollene, unvollständig gelöste Bestandteile. Von den Fraktionen zeigt nur die erste derartige Bestandteile und beträchtliche Trübung, während bei den folgenden diese Anzeichen mangelhafter Löslichkeit sich rasch verlieren (vgl. Tab. 11). Wenn diese Erscheinungen auf die Anwesenheit von niedermolekularen Pentosanen zurückzuführen wären, die infolge ihrer Unlöslichkeit und nicht infolge ihrer Kettenlänge in der höchsten Fraktion auftreten, so müßten bei weiterer Aufteilung der ersten Fraktion diese Substanzen wieder zuerst ausfallen, d. h. die neue erste Fraktion müßte an Pentosan weiter angereichert sein und vermutlich im DP tiefer liegen. Versuche zeigten indessen, daß das nicht der Fall ist. Man erhält bei weiterer Fraktionierung der ersten Fraktion eine normale Aufteilung nach der Kettenlänge, die Pentosan- und Stickstoffgehalte sind aber praktisch gleich. Trübung und gequollene, unvollständig gelöste Anteile zeigt nur die erste der neuen Fraktionen. Die Lösungen der folgenden sind trotz des relativ hohen Pentosengehalts klar und glatt löslich. Auch die niederste Fraktion, die 34,8% Pentosan bei nur 8,3% Stickstoff enthält, ist klar und vollständig löslich. Der Vergleich dieser Fraktion mit der höchsten, die 9,8% Pentosan und 13,2% Stickstoff enthält, zeigt, daß die Höhe des Pentosan- und Stickstoffgehalts für die Löslichkeit nicht allein ausschlaggebend ist. Die Erfahrungen, die an nitrierten, isolierten Xylanen gewonnen wurden, können demnach nicht ohne weiteres

auf das native Xylan übertragen werden. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, lassen sich auch bei Skelettsubstanzen, die aus hydrolytisch behandeltem Buchenholz hergestellt wurden, hochmolekulare, pentosanreiche Fraktionen gewinnen, die klar und vollständig löslich sind. Die Pentosangehalte der hohen Fraktionen sind demnach nicht durch mitausgefüllte unlösliche, niedermolekulare Anteile bedingt, sondern es handelt sich tatsächlich um hochmolekulare, relativ pentosanreiche Bestandteile. Der Vergleich der nach den beiden Fraktioniermethoden erhaltenen Resultate führt zu dem Schluß, daß ein Teil des Pentosans an der hochmolekularen Cellulose mit Bindungen haftet, die bei der Nitrierung erhalten bleiben, beim Umfällen aus Kupferoxydammoniaklösung aber gelöst werden. In diesem Zusammenhang sei auf die zahlreichen Unterschiede hingewiesen, die zwischen nativer und umgefällter Cellulose bestehen¹⁶⁾.

Um die Pentosane und Uronsäuren auch gesondert zu erfassen, wurden in den Cuoxam-Fraktionen die Uronsäuren nach der „Reversibel - Methylenblau - Methode“ von O. H. Weber¹⁷⁾ bestimmt¹⁸⁾. Bei den niedermolekularen Bestandteilen kam der Löslichkeitsverhältnisse wegen die Methode von Tollens-Lefèvre¹⁹⁾ zur Anwendung. Da bei der Destillation mit HBr nach Angaben von G. Jayme und P. Sarten²⁰⁾ auch aus Uronsäuren quantitativ Furfurol gebildet wird, wurde von der Gesamt-Furfurolmenge die den Uronsäuren entsprechende Menge abgezogen und der Rest auf Pentosan umgerechnet. Ferner wurden die Methoxylgehalte der einzelnen Fraktionen bestimmt²¹⁾. Die Werte sind in der Tab. 12 im experimentellen Teil enthalten. Eine Zusammenfassung gibt die folgende Tab. 4.

Tabelle 4

Chemische Zusammensetzung der Fraktionen von Buchen-Skelettsubstanz

Gehalt an	Unfrakt. Skelettsubstanz	Fraktionen		
		DP < 150	DP 150—1200	DP > 1200
Pentosan $\frac{\text{o}}{\text{o}}$	20,5	58,6	15,2	1,8
Uronsäure $\frac{\text{o}}{\text{o}}$	5,2	12,6	2,6	1,0
Methoxyl $\frac{\text{o}}{\text{o}}$	2,1	1,9	1,1	0,9
Rest-Glucan $\frac{\text{o}}{\text{o}}$	72,2	26,9	81,1	96,3
Summe:	100,0	100,0	15,2	100,0

Der Gehalt der einzelnen Fraktionen an Holzpolyosen nimmt demnach mit steigendem DP stetig ab. Die Differenz zwischen der Summe der Holzpolyosen und 100% besteht aus den Polymerisationsprodukten der Glucose, d. h. der Cellulose und niedermolekularen Glucanen, deren Vorkommen unter den Hemicellulosen bekannt ist²²). Ein Überblick über die Werte in Tab. 4 zeigt, daß qualitativ kein Unterschied in der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen besteht, wohl aber in den quantitativen Verhältnissen. Während die in den hochmolekularen Fraktionen vorkommenden Holzpolyosen nur den Charakter geringfügiger Beimengungen haben, besteht die niedermolekulare Fraktion zu fast $\frac{3}{4}$ aus solchen Holzpolyosen. Die Glucane, die das restliche Viertel dieser Fraktion ausmachen, sind die eigentlichen „Hemicellulosen“, wenn man diese Bezeichnung im Sinne H. Staudingers nur für niedermolekulare Polymerisationsprodukte der Glucose gebraucht. Es dürfte aber vielleicht doch zweckmäßiger sein, der gesamten, von der hochmolekularen Cellulose deutlich abgesetzten niedermolekularen Fraktion mit DP unter 150 den Namen „Hemicellulose“ zu belassen, da bisher mit dieser Bezeichnung zweifellos immer die Summe aller in dieser Fraktion vorliegenden Stoffe gemeint war. Mit der Bezeichnung „Hemicellulosen“ wäre dann eine Stoffgruppe auf Grund ihres Molekulargewichts, d. h. einer physikalischen Größe zusammengefaßt. „Holzpolyosen“ werden demgegenüber nach H. Staudinger die chemisch von der Cellulose abweichenden, d. h. nicht aus Glucose aufgebauten Polysaccharide genannt. Da beide Gruppen, wie Tab. 4 zeigt, sich zwar überschneiden, aber nicht identisch sind, ist die Notwendigkeit gegeben, sie auch in der Bezeichnung zu unterscheiden. Bei Zellstoffen muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß in der Fraktion der Hemicellulosen auch Abbauprodukte der hochmolekularen Cellulose auftreten. Bei den großen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung der hoch- und niedermolekularen Anteile wird aber eine Analyse dieser Fraktion sofort zeigen, ob im Einzelfall ursprüngliche Hemicellulosen aus dem Holz oder Abbauprodukte der Cellulose vorliegen.

Es war nun weiter von Interesse, zu untersuchen, ob die in den einzelnen Fraktionen vorliegenden Holzpolyosen sich in

ihrem Aufbau unterscheiden. Dazu wurde ihr Verhalten gegen verschiedene Reagenzien geprüft.

Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen hydrolytische Einwirkung

Es ist bekannt, daß die Pentosane hydrolytisch sehr viel rascher gespalten werden als die Cellulose. Diese Tatsache wird technisch ausgenutzt nicht nur zur Erfassung pentosanreicher Fraktionen bei der Totalhydrolyse des Holzes, sondern auch zur Gewinnung eines Ausgangsmaterials, aus dem pentosarme Zellstoffe hergestellt werden können, durch partielle Hydrolyse des Holzes²³). Um festzustellen, ob bei einer solchen Behandlung die Holzpolyosen in den einzelnen Fraktionen gleichmäßig reagieren, wurde Buchenholz verschieden starker Hydrolyse unterworfen und anschließend in Skelettsubstanzen überführt.

Tabelle 5

Skelettsubstanzen aus hydrolytisch vorbehandeltem Rotbuchenholz

Bez.	Holz					Skelettsubstanz		
	Behandlungs- -Flüssigkeit	-Dauer Std.	-Temp. ° C	Aus- beute %	Pento- san %	Aus- beute %	DP	Pento- san %
O	—	—	—	100	20,0	71,0	1050	24,4
A	Acetat- Pufferlösung pH 3,8	1	140	92,2	15,5	69,0	1050	19,5
B	0,2% H ₂ SO ₄	2	130	91,3	10,6	63,9	765	15,0
C	2% „	2	120	49,8	3,4	59,4	230	2,0

Durch fortschreitende Verstärkung der hydrolytischen Einwirkung konnte der Pentosengehalt der Skelettsubstanzen bis auf 2% gesenkt werden, wobei gleichzeitig ein entsprechender Abbau eintrat. Diese Skelettsubstanzen wurden fraktioniert (vgl. Tab. 11 und 12 im experimentellen Teil). Bei dem Produkt A wurde sowohl eine fraktionierte Fällung der Nitrats als auch eine fraktionierte Lösung in Cuoxam vorgenommen. Die Resultate sind in der folgenden Tab. 6 gegenübergestellt.

Auch hierbei zeigte sich derselbe Unterschied zwischen den beiden Fraktioniermethoden wie bei der Skelettsubstanz

Tabelle 6

Fraktionierung von Skelettsubstanz aus hydrolytisch behandeltem Buchenholz (Subst. A nach Tab. 5)

I. Frakt.: Fällung der Nitrate. II. Frakt.: Lösung in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Menge % bez. auf Skelett- substanz		Furfurol liefernde Bestandteile ber. als Pentosan, % bezogen auf			
			einzelne Frak- tion		Gesamtpentosan- gehalt d. Skelettsubst.	
	I	II	I	II	I	II
80	6,8	—	10,7	—	3,7	—
130	—	13,4	—	74,0	—	69,8
250	30,4	—	31,9	—	49,8	—
250—1100	16,8	10,1	14,4	19,0	12,4	9,8
> 1100	46,0	50,1	8,5	3,2	20,2	8,3
nicht erfaßter Anteil (errechn.)	0,0	21,4	—	—	13,9	12,1
unfrakt. Skelett- substanz	100,0	100,0	19,5	19,5	100,0	100,0

aus unbehandeltem Buchenholz, d. h. bei dem Nitrat waren die höchsten Fraktionen pentosanreicher und die niederen pentosanärmer als bei der fraktionierten Lösung. Daß es sich bei dem Pentosangehalt der hohen Fraktionen nicht um an dieser Stelle ausgefälltes unlösliches niedermolekulares Pentosan handelt, läßt sich in diesem Fall noch deutlicher zeigen als bei dem unbehandelten Holz. Denn das Nitrat ergab eine klare Lösung, die keine nur gequollenen, mangelhaft gelösten Bestandteile enthielt. Die erste Fraktion zeigte zwar eine geringe Trübung, doch blieb diese bei weiterer Aufteilung bei der neuen ersten Fraktion, die im Pentosangehalt praktisch keinen Unterschied gegenüber den weiteren aus dieser Aufteilung gewonnenen Fraktionen zeigte. Der Pentosangehalt der höchsten Fraktionen kann demnach nicht durch niedermolekulares unlösliches Pentosan vorgetäuscht sein, vielmehr ist auch bei der Skelettsubstanz aus hydrolytisch behandeltem Buchenholz ein Teil des Pentosans an die hochmolekulare Cellulose derart gebunden, daß es beim Lösen der Substanz in Cuoxam abgespalten wird.

Die Veränderung des Mengenanteils und Pentosangehalts der einzelnen Fraktionen bei fortschreitender Hydrolyse zeigt

die folgende Tab. 7. Die Gesamtheit der Furfurol liefernden Bestandteile wurde als Pentosan berechnet, da nicht in allen Fällen die Uronsäure getrennt bestimmt wurde. Die Einzelwerte können aus Tab. 12 im experimentellen Teil entnommen werden. Der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen sind die Angaben in Tab. 7 auf Ausgangsholz bezogen.

Tabelle 7

Einfluß verschieden starker Hydrolyse auf Gesamtsubstanz und Pentosan (Fraktionierte Lösung in Cuoxam.) Produkte O, A, B, C vgl. Tab. 5.

Fraktionen DP = η_{sp} $c \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	Mengenanteil, % bezogen auf Ausgangsholz				Furfurol liefernde Bestandteile ber. als Pentosan, % bezogen auf							
					einzelne Fraktion				Gesamtpentosan- menge im Aus- gangsholz			
	O	A	B	C	O	A	B	C	O	A	B	C
< 150	18,0	11,7	9,8	8,6	68,1	74,0	61,2	3,0	61,4	43,3	29,9	1,3
150—250	—	—	—	17,1	—	—	—	1,7	—	—	—	1,5
250—1200	7,6	6,4	39,3	3,3	17,3	19,0	3,6	0,0	6,6	6,1	7,0	0,0
> 1200	33,9	31,9	—	—	2,7	3,2	—	—	4,5	5,1	—	—
nicht erfaßt. Anteil	11,5	13,6	9,3	0,6	—	—	—	—	14,1	7,5	6,9	0,2
unfrakt. Skelettsbst.	71,0	63,6	58,4	29,6	24,4	19,5	15,0	2,0	86,6	62,0	43,8	3,0

Bei fortschreitender Hydrolyse verschwinden zunächst vorwiegend die niedermolekularen Anteile, während bei den hochmolekularen nur ein Abbau der Kettenlängen eintritt (vgl. Tab. 12), die Gesamtmenge der Anteile mit DP über 250 aber annähernd erhalten bleibt. Erst bei der sehr starken Einwirkung bei Produkt C werden auch große Teile der ursprünglich hochmolekularen Cellulose gelöst. Bei diesem Produkt sinkt der Pentosangehalt der höchsten Fraktionen auf den Wert 0, während bei den milder behandelten Produkten die Pentosangehalte der höchsten Fraktionen keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Ein Vergleich der Produkte O und A zeigt ferner ein Abnehmen der Pentosanmenge in der niedersten Fraktion um etwa $\frac{1}{3}$, während in den Fraktionen über DP 250 praktisch die gleiche Menge Pentosan bezogen auf Ausgangsholz enthalten ist. Die Pentosane in den hohen und niederen Fraktionen verhalten sich demnach nicht gleichmäßig. Das

Pentosan in der Hemicellulosefraktion geht bereits weitgehend in Lösung, wenn bei dem Pentosan aus den hohen Fraktionen noch keine Veränderung zu bemerken ist. Dieses wird — wenigstens zunächst — nicht schneller hydrolysiert als die Cellulose selbst²⁴). Daraus kann man auf die Konstitution dieser Pentosanfraktion schließen. An sich konnte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß — ebenso wie im Holz neben der Cellulose niedermolekulare Glucane vorkommen — so auch hochmolekulares, d. h. einheitlich aus Pentose-Grundmolekülen aufgebautes Pentosan neben niederpolymerem vorliegt. Wäre das der Fall, so sollte bei hydrolytischem Abbau das Pentosan sehr schnell aus den hohen Fraktionen verschwinden, denn die Abbaugeschwindigkeit des Pentosans ist bedeutend größer als die der Cellulose und man kann annehmen, daß ebenso wie bei der Cellulose²⁵) die Abbaukonstante unabhängig vom Polymerisationsgrad wäre. Da aber das Pentosan der hohen Fraktionen bei der Hydrolyse sehr beständig ist, so muß angenommen werden, daß es chemisch an die Cellulose gebunden, vielleicht in die Cellulosemoleküle eingebaut ist — eine Vermutung, die von verschiedenen Seiten schon seit langer Zeit öfters ausgesprochen wurde²⁶). Genauere Feststellungen über die Art und Lage der Bindungen zwischen den einzelnen Bestandteilen müßten in der Weise getroffen werden, wie das von G. V. Schulz und E. Husemann²⁷) bei den Carboxylgruppen der Baumwollcellulose geschehen ist.

Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen Natronlauge und Kupferoxydammoniaklösungen

Bei der Behandlung von Buchen-Skelettsubstanz mit NaOH geht nach E. Husemann²⁾ niedermolekulares Xylan von DP 150 in Lösung. Eine solche durch 10%-ige Natronlauge unter Sauerstoffausschluß von niedermolekularem Xylan befreite Skelettsubstanz wurde durch fraktionierte Lösung in Cuoxam weiter aufgeteilt (vgl. Tab. 12). In der nächsten Tab. 8 sind die Ergebnisse dieser Behandlung der Fraktionierung nur aus Cuoxam gegenübergestellt (da in beiden Fällen der Pentosangehalt des nicht erfaßten Anteils demjenigen der unfraktionierten Substanz entspricht, wurden die Verluste anteilmäßig auf die einzelnen Fraktionen umgelegt).

Tabelle 8
 Fraktionierte Lösung von Skelettsubstanzen
 I in NaOH und Cuoxam, II in Cuoxam

Fraktionen DP = $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot 5 \cdot 10^{-4}}$	Menge % bezogen auf Skelettsubstanz		Furfurol liefernde Bestandteile ber. als Pentosan, % bezogen auf			
			einzelne Fraktion		Gesamtpentosangeh. der Skelettsubstanz	
	I	II	I	II	I	II
< 130	39,6	30,3	52,5	68,1	90,2	84,7
250—1100	9,0	12,8	4,5	17,3	1,7	9,1
> 1100	51,4	56,9	3,6	2,7	8,1	6,2
unfrakt. Skelettsubst.	100,0	100,0	23,3	24,4	100,0	100,0

Auch der Rückstand der Skelettsubstanz nach Behandlung mit 10%-iger Natronlauge enthält demnach noch Pentosan, bei den hohen Fraktionen sogar mehr, bei den mittleren dagegen weniger als bei der fraktionierten Lösung in Cuoxam. Vergleicht man die beiden Fraktionierungen, so zeigt sich, daß durch 10%-ige Natronlauge mengenmäßig mehr herausgelöst wird. Die so erhaltene Fraktion hat zwar einen geringeren Pentosangehalt, enthält aber einen höheren Anteil des Gesamtpentosans als die durch verdünntes Cuoxam herausgelöste niedere polymere Fraktion. Ferner unterscheiden sich beide Fraktionen im DP. Die mit Natronlauge gelöste hat einen DP von 85, die mit Cuoxam gelöste von 130. Auch die höheren Fraktionen liegen im DP bei der nur mit Cuoxam behandelten Substanz durchweg höher. Es hat den Anschein, als ob bei der Behandlung mit Natronlauge trotz des Sauerstoffausschlusses ein Abbau stattgefunden hat, durch den Glucose in die niederste Fraktion kamen, die dort die Gesamtmenge erhöhen, den Pentosangehalt aber senken. Dies könnte durch zufällige Versuchsfehler bedingt sein. Es ist aber auffällig, daß die bei der Behandlung I gefundenen DP mit 85 für den niedermolekularen Anteil und etwa 1000 für den in Alkali unlöslichen Rest mit den von H. Staudinger und E. Husemann angegebenen Werten^{2) 10)} übereinstimmen, während bei der Behandlung mit Cuoxam sowohl für die nieder- wie für die hochmolekularen Anteile höhere Polymeri-

sationsgrade gefunden werden. E. Husemann hat festgestellt²⁸⁾, daß bei der Extraktion des Xylans direkt aus dem Holz oder aus Skelettsubstanz, die aus mit Alkali behandeltem Holz hergestellt wurde, dieses einen DP von 150 aufweist, während das aus der Skelettsubstanz von unbehandeltem Holz extrahierte Xylan nur einen DP von 94 hatte. Auf einen Abbau durch das Chlordioxyd kann dieser Abfall des DP nicht zurückzuführen sein, da in dieser Arbeit gezeigt wurde, daß aus der Buchen-Skelettsubstanz eine Fraktion herausgeholt werden kann, die im DP etwa dem von E. Husemann für das ursprüngliche Xylan angegebenen entspricht. Es scheint eher so zu sein, daß die Skelettsubstanz bei der Behandlung mit Natronlauge gegen die Einwirkung geringster Reste von Sauerstoff viel empfindlicher ist als bei der Behandlung mit verd. Cuoxam. Bei dieser Behandlung findet nämlich praktisch kein Abbau durch Luftsauerstoff statt. Bei einer Skelettsubstanz, der die niedermolekularen Bestandteile durch Behandeln mit einer Kupferoxydammoniaklösung von 3,3 g/Liter Cu und 51 g/Liter NH₃ entzogen worden waren, wobei keinerlei Vorsichtsmaßregeln hinsichtlich Sauerstoffausschluß getroffen wurden — die Substanz wurde mit der Lösung in einer Flasche, aus der die Luft nicht verdrängt war, geschüttelt und anschließend offen abfiltriert — ergab der Rückstand einen DP von 1400, während bei einem Parallelversuch unter Sauerstoffausschluß ein DP von 1480 gefunden wurde. Der Unterschied in beiden Fällen war also nur geringfügig, auch die Ausbeuten waren praktisch gleich. Diese Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff dürfte mit darauf zurückzuführen sein, daß die hochmolekulare Cellulose in verd. Cuoxam kaum quillt, während bekanntlich in Natronlauge sehr starke Quellung und damit eine irreversible Veränderung der hochmolekularen Cellulose eintritt. Um dies zu zeigen, wird in der nächsten Tab.9 die Quellungsanalyse²⁹⁾ zweier Zellstoffe mit unterschiedlichem Pentosan-gehalt in Wasser, Natronlauge und verd. Cuoxam gegenübergestellt, wobei der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen die Werte in Wasser gleich 100⁰/₀ gesetzt wurden.

Die Volumenzunahme bzw. lineare Ausdehnung der aus den beiden Zellstoffen gestanzten Blättchen war demnach in verd. Cuoxam bedeutend geringer als in Natronlauge und lag

Tabelle 9

Quellungsanalyse²⁹⁾ zweier Zellstoffe unterschiedlichen Pentosangehaltes
in verschiedenen Quellungsmittein

Zellstoff A: 10,9 % Pentosan. Zellstoff B: 5,1 % Pentosan

Quellmittel	Lineare Ausdehnung in %	
	Zellstoff A	Zellstoff B
2 n-NaOH . . .	374	278
Cuoxam	} 229	145
3,3 g/Liter Cu		
51 „ NH ₃	} 100	100
H ₂ O		

wesentlich näher den mit reinem Wasser erreichten Werten. Von den beiden Zellstoffen zeigte der pentosanreichere stärkere Quellung als der pentosanärmere. Während aber in Natronlauge die über die Quellung in Wasser hinausgehende Volumenzunahme bei Zellstoff A gegenüber Zellstoff B nur etwa das 1,5-fache ausmachte, betrug in verd. Cuoxam dieser Wert bei Zellstoff A das 3-fache gegenüber Zellstoff B. Daraus geht hervor, daß beim Behandeln mit verd. Cuoxam der Einfluß des Pentosangehaltes relativ bedeutend stärker hervortritt als beim Tauchen in Natronlauge, da offenbar hier der über die Wasserquellung hinausgehende Quellungsbetrag der eigentlichen Cellulose viel geringer ist, wahrscheinlich sogar ganz fehlt. In allen Fällen, in denen mit der hochmolekularen Cellulose weitere Untersuchungen oder Umsetzungen vorgenommen werden sollen, dürfte demnach die Entfernung der niedermolekularen Anteile durch verd. Cuoxam derjenigen durch Natronlauge vorzuziehen sein.

Wenn auch die Versuche nach Tab. 8 ergeben hatten, daß, wie aus den Arbeiten von E. Husemann²⁾ bekannt war, beim Behandeln von Buchenskelettsubstanz mit NaOH nur die Pentosane der Hemicellulosefraktion in Lösung gehen, so wurde doch noch versucht, ob sich nicht aus den isolierten höheren Fraktionen die darin enthaltenen Pentosane durch Alkali extrahieren lassen. Dazu wurden die höchsten Fraktionen der Skelettsubstanzen aus unbehandeltem und hydrolysiertem Buchenholz unter Luftausschluß mit 10 %-iger Natronlauge behandelt. In keinem Fall trat dadurch eine Verminderung des Pentosan-

gehalts ein. Schließlich wurde die höchste Fraktion einer Skelettsubstanz aus der Lösung in Cuoxam ausgefällt und nach der Wäsche ohne Zwischentrocknung mit 10%-iger Natronlauge behandelt. Dabei sank der Pentosengehalt von 2,8% auf 2,1%. Da bekannt ist, daß unter diesen Bedingungen auch relativ hochmolekulare Cellulose in Lösung geht³⁰⁾, so kann dieser Rückgang darauf zurückzuführen sein, daß kürzere, pentosanreichere Ketten gelöst wurden. Das Pentosan in den höchsten Fraktionen ist aber alkaliunlöslich. Auch dieser Befund spricht dafür, daß dieser Anteil des Pentosans chemisch mit der Cellulose verbunden ist.

Ein Teil der Holzpolyosen des Buchenholzes, und zwar etwa 15% der Gesamtmenge an diesen Cellulosebegleitstoffen kann demnach aus der Buchenholzellulose mit den bis jetzt bekannten Mitteln ohne weitgehende Zerstörung der Cellulose nicht entfernt werden.

Experimenteller Teil

Darstellung, Analyse und Fraktionierung der Nitrats

Zur Nitrierung der Skelettsubstanzen kam nach der von H. Staudinger und R. Mohr⁹⁾ angegebenen Vorschrift für je 10 g Substanz 1,2–1,5 kg eines Gemisches aus 40% gelber rauchender Salpetersäure ($d = 1,52$), 33% kryst. Phosphorsäure ($H_3PO_4 + \frac{1}{2} H_2O$) und 27% Phosphorperoxyd zur Anwendung. Nach 4-stündiger Einwirkung bei 0°C wurde die Nitriersäure abgenutscht und zunächst mit eisgekühlter 50%-iger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeuten betrugen 155–158%, die Stickstoffgehalte 11,0–11,4%. Diese stimmten demnach mit den für die erreichten Ausbeuten theoretisch zu erreichenden überein. Zur Bestimmung des Pentosangehalts wurden die Nitrats nach B. Rasso³¹⁾ und E. Dörr³¹⁾ mit alkoholischem Ammonsulfid denitriert. Dabei ging ein Teil der Pentosane in Lösung, wie die Zusammenstellung in Tab. 10 zeigt.

Tabelle 10
Pentosangehalte von Skelettsubstanz

Substanz	% Pentosan
Ausgangsskelettsubstanz . .	23,7
Nitriert, denitriert ohne Erfassung der gelösten Anteile	} 5,9
Desgl. mit Erfassung der gelösten Anteile	
	} 23,7

Zur Erfassung der gelösten Anteile wurde in Anlehnung an das von B. Rassow und E. Dörr²¹⁾ beschriebene Verfahren folgendermaßen gearbeitet: Die von der denitrierten Substanz abfiltrierte Lösung wurde zur Vertreibung überschüssigen Ammoniaks unter Durchleiten von Stickstoff schwach erwärmt, dann mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol am Wasserbad abdestilliert. Der ausgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert und zur Erfassung etwa mit ausgefallener Pentosane 2-mal mit 2 n-Natronlauge ausgezogen. Die Filtrate wurden vereinigt, neutralisiert und auf 75 ccm eingedampft. Diese Lösung wurde bei der Pentosanbestimmung des Rückstands anstatt Wasser zugegeben. Um nicht zu viel Flüssigkeit aufarbeiten zu müssen, wurde nur das unmittelbar ohne Nachwäsche gewinnbare Filtrat benutzt. Seine Menge wurde bestimmt. Betrug es z. B. 85% der ursprünglichen Lösung, so wurden auch von dem denitrierten Rückstand nur 85% der Auswaage zur Pentosanbestimmung verwendet. Als Einwaage wurde dann der auf Grund des Stickstoffgehalts errechnete Cellulosegehalt von 85% der zur Denitrierung angesetzten Nitrocellulose zugrunde gelegt.

Zur Fraktionierung wurden Lösungen der nitrierten Skelettsubstanzen hergestellt, die 5 g Substanz im Liter enthielten und aus diesen die Fraktionen durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Während der Fraktionierung standen die Lösungen im Klimaraum bei 20° C. Die letzte Fraktion wurde zwecks quantitativer Erfassung nicht durch Ausfällen mit Wasser, sondern durch Eindampfen bei etwa 50° C i. V. gewonnen. Die Resultate enthält die folgende Tab. 11.

Fraktionierte Lösung in Kupferoxydammoniak

Dazu diente folgende Apparatur:

In eine braune Pulverflasche, die für 10 g zu fraktionierende Substanz etwa 1,2–1,5 Liter Volumen haben muß, wird eine Eintauchnutsche aus VA-Material eingeführt. Die Filterfläche zeigt gegen das Innere der Flasche, das Ablaufrohr der Nutsche ist durch den die Flasche verschließenden Gummistopfen geführt und außen mit einem Glashahn verbunden. Die Filterfläche wird mit einem Filtertuch aus Glas- oder PC-Gewebe bespannt. Sie muß den Hals der Flasche möglichst vollständig ausfüllen und darf keinesfalls aus dem Hals in das Flascheninnere hervorragen, damit beim Umstülpen der Flasche die gesamte darin befindliche Lösung durch das Filter abgezogen werden kann. Durch Stopfen und Nutsche ist ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche durchgeführt. Es dient zum Füllen mit gereinigtem Stickstoff, sowie zum Einführen der Lösungsmittel. Dazu ist es außerhalb der Flasche zunächst mit einem Glashahn und dann mit einer Verzweigung versehen. Diese wird mit einem Glasrohr verbunden, das zum Einsaugen der Lösungsmittel dient, ferner mit einer Leitung, die abwechselnd evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff²²⁾ gefüllt werden kann. Außerdem ist ein auf der Filterfläche entlang zu führender, von außen beweglicher Schaber angebracht, der bei schwieriger Filtration

Tabelle 11

Fraktionierte Fällung von nitrierten Skelettsubstanzen

Skelettsubst. aus	Frakt. Nr.	Menge %	$\frac{\eta_{sp}}{c \cdot 11 \cdot 10^{-4}}$	N ₂ %	Furfurol liefernde Subst. ber. als Pento- san, % bez. auf Cellulose	Aussehen der 1%-igen Acetonlösung	
						Gehalt an gequoll., un- vollst. gel. Bestandteil.	Klarheit
unbeh. Buchenholz (mit Benzol extrahiert)	unfr.	100,0	1190	11,0	23,7	gering	schwache Trübung
	1	38,7	2000	13,2	9,8	nicht vorh.	strk. Tr.
	2	15,7	1300	13,2	16,9		schw. Tr.
	3	6,8	1300	13,1	15,8	"	"klar"
	4	1,0	1000				
	5	34,4	110	8,3	34,8	"	"
		96,6					
hydrolys. Buchenholz (A nach Tab. 5)	unfr.	100,0	1100	11,4	19,5	nicht vorh.	klar
	1	29,4	2000	13,2	5,1	"	schw. Tr.
	2	9,0	1710	13,2	11,8	"	klar
	3	7,6	1475	13,1	18,1	"	"
	4	5,2	1150				
	5	11,6	940	12,6	12,9	"	"
	6	30,4	250	8,8	31,9	"	"
7	6,8	80					
		100,0					

ein Freimachen der Filterfläche erlaubt. Sowohl Glasrohr wie Schaber müssen absolut dicht durch den Gummistopfen und die Nutsche durchgeführt werden.

Die Fraktionierung geht folgendermaßen von statten:

Der zu fraktionierende Stoff wird zusammen mit etwas blankem Kupferdraht (zur Bindung von Sauerstoffresten) in die Flasche gegeben. Durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit gereinigtem Stickstoff wird der Sauerstoff entfernt. In die evakuierte Flasche wird dann durch das an die Verzweigung angeschlossene Glasrohr (das vorher mit gereinigtem Stickstoff durchgespült wird) das Lösungsmittel eingesaugt. Um beim anschließenden Schütteln ein Eindringen von Luft möglichst vollständig auszuschalten, wird in der Flasche ein Überdruck von einigen cm Hg hergestellt. Hierauf wird nach Schließen des Glashahnes am Einführungsrohr die Verbindung zwischen diesem und dem Verzweigungsstück gelöst und die Flasche auf einer Schüttelmaschine befestigt. Nachdem 1½–2 Stunden geschüttelt wurde, beginnt das Abfiltrieren der im ersten Lösungsmittel gelösten Anteile. Dazu wird die Flasche mit dem Hals nach unten an einem Stativ befestigt und der Ablauf der Nutsche hinter dem dort befindlichen Glashahn mit einem Glasrohr verbunden, das auf den Boden einer Saugflasche reicht, in der sich das

Tabelle 12

Fraktionierte Lösung von Skelettsubstanzen in Cuoxam

Skelett- substanz	Frak- tion Nr.	Lösungsmittel		Menge %	DP = η_{sp} $c \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	Furfurol liefernde Subst. ber. als Pento- san in %	*) Uron- säure $C_6H_8O_6$ %	*) OCH_3 %
		g/Liter Cu	g/Liter NH_3					
unbeh. Buchenholz (mit Benzol extrahiert)	unfr.	—	—	100,0	1050	24,4	5,2	2,1
	1	3,0	46	25,4	130	68,1	12,6	1,9
	2	3,3	51	5,5	375	29,6	4,1	1,3
	3	3,5	60	5,2	920	4,0	1,1	0,9
	4	3,7	70	7,3	1210	3,8	1,3	0,7
	5	3,8	75	20,1	1400	2,8		
	6	—	—	20,3	1730	2,1	0,7	1,1
			83,8					
hydrolys. Buchenholz (A nach Tab. 5)	unfr.	—	—	100,0	1050	19,5	2,1	2,1
	1	3,0	46	18,4	130	74,0	—	1,9
	2	3,3	51	10,1	685	19,0	—	—
	3	3,8	75	16,2	1250	4,0	—	—
	4	—	—	33,9	1500	2,9	0,3	1,3
			78,6					
hydrolys. Buchenholz (B nach Tab. 5)	unfr.	—	—	100,0	765	15,0	1,2	1,1
	1	3,0	46	16,7	127	61,2	—	1,4
	2	3,3	51	11,8	435	10,8	—	—
	3	3,5	60	4,5	480	5,7	—	—
	4	4,0	90	17,7	560	0,7	—	—
	5	4,2	100	5,4	950	2,8	—	—
6	—	—	27,9	1160	2,5	0,2	0,8	
			84,0					
hydrolys. Buchenholz (C nach Tab. 5)	unfr.	—	—	100,0	230	2,0	0,5	0,8
	1	3,3	51	12,8	85	4,6	—	2,0
	2	3,5	60	16,3	132	1,8	—	—
	3	3,7	70	41,6	200	1,7	—	—
	4	3,9	80	16,0	230		—	—
	5	4,0	90	5,8	345	0,0	—	—
6	—	—	5,4	475	0,0	—	0,6	
			97,9					
unbeh. Buchenholz (mit Benzol extrahiert)	unfr.	—	—	100,0	1035	23,3	—	—
	1	10 %-ige NaOH		36,7	83	52,5	—	—
	2	3,3	51	0,8	270	4,5	—	—
	3	4,0	100	1,6	315		—	—
	4	4,2	120	6,0	400	3,6	—	—
5	—	—	47,7	1120	—		—	
			92,8					

*) Ein Strich in diesen Spalten bedeutet, daß die betr. Bestimmungen nicht ausgeführt wurden.

Ausfällmittel befindet. Diese Saugflasche sowie ihre Verbindung zu der Fraktionierflasche wird mit gereinigtem Stickstoff gefüllt. Das Einleitungsrohr der Fraktionierflasche wird dann mit der Stickstoffdruck- und die Saugflasche mit der Vakuumleitung verbunden. Nach Öffnen des Ablaufhahnes der Nutsche beginnt die Filtration. Die Ausfällung gerät dabei von selbst in starke Bewegung, so daß sich ein Schütteln oder dergleichen erübrigt. Sollte die filtrierte Lösung nicht klar sein, so ist es zweckmäßig, die Flasche mit dem Filter nach unten längere Zeit hängen zu lassen. Nach längstens 1—1½ Tagen wurden dann stets klare Filtrate erzielt. Geht die Filtration sehr langsam von statten, so ist es vorteilhaft, die Flasche an einem drehbaren Stativ derartig schräg aufzuhängen, daß das Filter stets nur gerade bedeckt ist sowie die Filterfläche mit dem Schaber ab und zu vom ungelösten Stoff freizumachen. Die Filtration wird so lange fortgesetzt, bis keine Lösung mehr abläuft. In die Flasche wird dann das Lösungsmittel nächsthöherer Konzentration eingesaugt und die Verbindung zwischen Nutsche und Saugflasche gelöst, worauf alle Operationen sinngemäß wiederholt werden.

Als Lösungsmittel dienen Kupferoxydammoniaklösungen, die aus einer Stammlösung von 13 g/Liter Cu und 200 g/Liter NH₃ durch Verdünnen mit Wasser oder verd. Ammoniak hergestellt werden können. Es kommen Konzentrationen von 3,0 g/Liter Cu und 46 g/Liter NH₃ an in Betracht. Für 10 g Substanz wird 1 Liter Lösungsmittel angewandt. Als Fällungsmittel dient für die niedermolekularen Anteile ein Gemisch aus verd. Essigsäure und Eis, wobei die Vorlage auch von außen gekühlt wird. Die Essigsäuremenge muß so bemessen sein, daß sie gerade zur Neutralisation ausreicht. Durch Zusatz von Aceton oder Methanol fallen dann auch die niedrigstpolymeren Anteile aus. Die höheren Fraktionen werden in der von H. Staudinger und B. Ritzenthaler³²⁾ angegebenen Weise mit Seignettesalzlösung ausgefällt. Die letzte Fraktion kann als Rückstand gewonnen werden, indem Seignettesalzlösung direkt in die Fraktionierflasche eingesaugt wird oder sie wird in konz. Cuoxam gelöst und anschließend ausgefällt.

Die vorstehende Tab. 12 gibt eine Übersicht über die so durchgeführten Fraktionierungen.

Literatur

1. H. Staudinger u. F. Reineke, Holz als Roh- u. Werkstoff **2**, 321 (1939).
2. E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 13 (1940), ferner in Röhrs, Staudinger u. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Bd. II, München-Berlin 1942, S. 75 ff.
3. Vgl. z. B. C. G. Schwabe, Angew. Chem. **31**, 50 (1918); E. Schmidt u. Mitarb., Cellulosechemie **11**, 60 (1930); R. Eunkel u. G. Lange, Cellulosechemie **12**, 185 (1931), ferner E. Hägglund, Holzchemie, Leipzig 1939, S. 105 ff.

4. H. Staudinger u. E. Husemann, *Naturwiss.* **29**, 535 (1941).
5. E. Schmidt u. Mitarb., *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 2353 (1937); *Cellulosechemie* **12**, 206 (1931); vgl. ferner H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 2505 (1937).
6. H. Staudinger u. R. Mohr, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 2296 (1937).
7. Arbeitsvorschrift vgl. bei G. V. Schulz, *Z. physik. Chem. (B)* **32**, 41 (1936).
8. H. Staudinger u. A. W. Sohn, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1709 (1939); *J. prakt. Chem. [2]* **155**, 177 (1940).
- 8^a. Die kürzlich von A. af Ekenstam, *Svensk Papperstidning* 1942, 81 beschriebene fraktionierte Lösung von Zellstoffen in Phosphorsäure verschiedener Konzentration erschien für den vorliegenden Zweck wenig brauchbar, da sie — wenigstens in der beschriebenen Form — nicht die Gewinnung der einzelnen Fraktionen in Substanz erlaubt, auch sind bei den großen Unterschieden in der Geschwindigkeit des hydrolytischen Abbaus der einzelnen Komponenten der Skelettsubstanz Komplikationen zu erwarten.
9. R. Neumann, R. Obogi u. S. Rogowin, *Cellulosechemie* **17**, 89 (1936); W. Kumichel, *Papierfabrikant* **36**, 497 (1938); M. Staudinger, *Holz als Roh- und Werkstoff* **5**, 195 (1942).
- 9^a. Lediglich bei den niedersten Fraktionen kann auch ohne Sauerstoff-Ausschluß gearbeitet werden, worauf später noch näher eingegangen wird.
10. H. Staudinger u. E. Husemann, *Holz als Roh- und Werkstoff* **4**, 343 (1941).
11. Andeutungen über einen derartigen Aufbau der Holzcellulose ergaben sich bereits aus den Untersuchungen in der Ultrazentrifuge von A. J. Stamm, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3062 (1930); vgl. auch Norman, *Biochemistry of Cellulose* usw. Oxford 1937, S. 29.
12. E. Schmidt, Y. C. Tang u. W. Jandebaur, *Cellulosechemie* **12**, 211 (1931).
13. G. Jayme u. P. Schorning, *Papierfabrikant* **36**, 235 (1938); **38**, 69 (1940); K. Storch u. O. Müller, *Cellulosechemie* **19**, 24 (1941).
14. G. Jayme u. P. Sarten, *Naturwiss.* **28**, 822 (1940); *Biochem. Z.* **308**, 109 (1941); **310**, 1 (1941); **312**, 78 (1942).
15. Demgegenüber fanden B. Rasso u. E. Dörr normale Löslichkeit bei Nitroxylan, *J. prakt. Chem. [2]* **108**, 181 (1924).
16. H. Staudinger, *z. B. Cellulosechemie* **20**, 11 (1942).
17. O. H. Weber, *J. prakt. Chem. [2]* **158**, 33 (1941); E. Husemann, u. O. H. Weber, *J. prakt. Chem. [2]* **159**, 334 (1942).
18. Für die Ausführung dieser Analysen ist Verf. Herrn Dipl.-Ing. A. Herrmann zu Dank verpflichtet.
19. K. U. Lefèvre u. B. Tollens, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 4513 (1907); O. Wurz u. Swoboda, *Papierfabrikant* **38**, 299 (1940).
20. G. Jayme u. P. Sarten, *Naturwiss.* **28**, 822 (1940).
21. F. Vieböck u. A. Schwappach, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 2818 (1930).

22. E. Häggglund u. B. Proffe, Wbl. Papierfabrikat. Sonder-Nr. 1933, S. 17; E. Häggglund, Holzchemie, Leipzig 1939, S. 111 f., 119 ff.
23. Literaturzusammenstellung vgl. bei R. Runkel, Papierfabrikant **40**, 49 (1942).
24. Es handelt sich dabei um die sog. schwerhydrolysierbaren Anteile des Pentosans, deren Vorliegen wiederholt festgestellt wurde. Vgl. z. B. C. G. Schwalbe, Angew. Chem. **31**, 58 (1918); **36**, 173 (1923); ferner E. Häggglund, Holzchemie, Leipzig 1939, S. 121.
25. G. V. Schulz u. H. J. Löhmann, J. prakt. Chem. [2] **157**, 238 (1941).
26. z. B. C. G. Schwalbe, vgl. Anm. 24, O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Cellulosechemie **11**, 196 (1930).
27. G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **52**, 23 (1942).
28. E. Husemann in Röhrs, Staudinger u. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe Bd. II, München-Berlin 1942, S. 82, Taf. 5.
29. Nach Merkblatt Nr. 10 der Faserstoff-Analysenkommission (FAK) des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.
30. H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 6 (1939).
31. B. Rassow u. E. Dörr, J. prakt. Chem. [2] **108**, 169 (1924).
32. Stickstoffreinigung durch Waschen mit CrCl_2 -Lösung, vgl. H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1227 (1935).