

dabei aber theilweise zersetzt, von verdünnter Salzsäure wird es noch leichter wie Flechtenstärke saccharificirt und in rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker umgewandelt, so dass auch das Lichenin auf diesem Wege zur quantitativen Bestimmung gelangen kann. Ammoniakflüssigkeit löst schwer, alkoholische Kalilauge (§ 115) verändert beim Erwärmen im Autoclaven wenig. Auch das Lichenin wird durch Diastase und Speichel wenig verändert.

In den meisten Eigenschaften stimmt mit dem Lichenin die Gelose überein, d. h. der gallertbildende Bestandtheil mancher Algen¹⁾. Diese wird durch Schweizer's Reagens nicht gelöst, schwerer durch Säuren saccharificirt und giebt dabei Arabinose (Lactose), welche nicht gährungsfähig ist. Ein in verdünnter Salzsäure lösliches Kohlehydrat²⁾, welches diese gallertbildende Substanz der Algen häufig zu begleiten scheint, unterscheidet sich vom Pararabin (§ 112) durch seine Neigung, mit Säuren Glycose zu bilden.

§ 246. Behandelt man die mit Wasser, Weingeist, sehr verdünnter Natronlauge erschöpften Rückstände von Pflanzentheilen — Thomson³⁾ hat zunächst verholzte angewandt — mit Natronlauge von 1,1 spec. Gew., so geht eine Substanz in Lösung, deren Zusammensetzung Thomson zu $C^6 H^{10} O^5$ ermittelte und welche er Holzgummi nannte. Aus der Natronlösung wird sie (aschenhaltig) durch Säure, am besten unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Alkohol gefällt. Getrocknet und dann mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, löst sie sich nicht, wohl aber dann beim Kochen mit Wasser. In Natronlösung ist die Substanz linksdrehend, durch bas. Bleiacetat wird sie gefällt, durch Kochen mit verdünnter Säure in Glycose umgewandelt, durch Jod nicht gebläut. Von dem Lichenin unterscheidet sich das Holzgummi dadurch, dass ihm die Fähigkeit zu gelatiniren fehlt, von der Metarabinsäure dadurch, dass es (nach dem Trocknen) durch die 1 promille-Natronlösung nicht in Solution gebracht wird.

Aus einem parenchymatischen Gewebe (Aepfeln) hat Pfeil⁴⁾ in analoger Weise eine dem Holzgummi ähnliche Masse isolirt, deren Analyse aber besser auf die Formel einer Hydrocellulose = $C^{12} H^{22} O^{11}$ passt, aus Moosen isolirte Treffner und aus Algen Greenish einen dem Holzgummi entsprechenden Körper.

Zellstoffe, Lignin und verwandte Körper.

§ 247. Fremy und Terreil¹⁾ nahmen an, dass das Holzgewebe im Wesentlichen aus 3 verschiedenen Substanzen bestehe, welche

¹⁾ Vergl. Morin u. Porumbaru in Compt. rend. T. 90 p. 924 u. p. 1141 (1880).

²⁾ Vergl. Greenish in den Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1881 p. 39.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 19 p. 146 (1879).

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 7 p. 241 (1868.)

sie als Cellulose, incrustirende Substanz und Cuticularsubstanz bezeichnen. Erstere allein soll der Einwirkung des Chlorwassers widerstehen und in der in § 116 beschriebenen Weise isolirt werden. Dass dabei immer noch einige Procent einer wahrscheinlich dem Zellstoff isomeren Substanz (Mittellamelle?) bleiben, welche erst durch Salpetersäure und Kaliumchlorat zerstört wird, übersahen die beiden Autoren.

Die Cuticularsubstanz soll allein einer Mischung von 1 Aeq. Schwefelsäure mit 4 Aeq. Wasser widerstehen und durch Einwirkung dieser, sowie durch späteres Auswaschen mit reinem und schwach alkalischem Wasser isolirt werden.

Die incrustirenden Substanzen berechnen die Verfasser aus der Differenz nach Ausführung der beiden oben erwähnten Bestimmungen.

In einer neueren Abhandlung bemerken die Verfasser, dass sie im Zellgewebe nach Erschöpfung mit neutralen Lösungsmitteln folgende wesentliche Substanzen erwarten:

Cellulose, löslich in Schweitzer'schem Reagens.

Paracellulose, löslich in demselben aber erst nach Einwirkung von Säuren.

Metacellulose (Fungin) unlöslich in dem bezeichneten Reagens.

Alle diese 3 Celluloseformen sollen in Schwefelsäurebihydrat löslich sein. (Vergl. auch § 248).

Vasculose, unlöslich in Schwefelsäurebihydrat und im Schweitzer'schen Reagens; in Alkalilaugen nur bei Anwendung erhöhten Druckes löslich. Zerstörbar durch Behandlung mit Chlorwasser und folgendes Auswaschen mit verdünnten Alkalilaugen.

Cutose, unlöslich in Schwefelsäurebihydrat und Schweitzer's Reagens, aber löslich in Alkalilaugen bei gewöhnlichem Druck.

Pectose, durch verdünnte Säuren in lösliches Pectin umwandelbar¹⁾.

Ich will hierzu bemerken, dass die zuletzt als Vasculose, früher als incrustirend benannte Substanz im Wesentlichen mit derjenigen übereinstimmen wird, welche ich in § 116 als Lignin bezeichnet habe. Leider kann dieselbe vom Zellstoff nicht getrennt werden, ohne dass sie eine Zersetzung erfährt und es ist deshalb nicht möglich den directen Beweis dafür beizubringen, dass sie nicht noch ein Gemenge verschiedener chemischer Individuen repräsentirt. Dass bei einzelnen Pflanzenanalysen unter den obwaltenden Verhältnissen der Zellstoff nur noch von einem einheitlichen Körper „Lignin“ begleitet ist, halte ich trotzdem für wahrscheinlich. Bei Versuchen, welche Stackmann²⁾ unternommen und bei welchen er

¹⁾ Compt. rend. T. 83 p. 1136 — 1878.

²⁾ „Studien über die Zusammensetzung des Holzes“ Diss. Dorpat 1878.

ligninreiche Pflanzentheile, nachdem sie durch die im Text erwähnten indifferenten Lösungsmittel, auch mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Säure behandelt waren, prüfte, wurde vor und nach der Chloreinwirkung die Zusammensetzung, aus der Differenz aber die ohngefähre Zusammensetzung des Lignins ermittelt. Es fand sich bei mehreren Hölzern verschiedener Abstammung die für Lignin berechnete Zusammensetzung ziemlich gleich. Nachdem schon früher Fr. Schulze¹⁾ für das Lignin die procentische Zusammensetzung $C = 55,5$; $H = 5,8$ und $O = 38,6$ berechnet, erhielt Stackmann für das Lignin der Dicotylen Zahlen, welche zwischen 53,1 % und 59,6 % C, 4,4 % und 6,3 % H, 34,1 % und 38,9 % O fallen. Die Mehrzahl seiner Zahlen (Eichen, Erlen, amerikanisches Nussholz, Pappel) stimmen recht gut mit den Schulze'schen überein, nur das deutsche Nuss- und das Mahagoniholz weichen mehr von denselben ab, wahrscheinlich weil hier noch mehrere fremde Beimengungen vorhanden waren. Eine Beimengung wird in allen von Schulze und Stackmann untersuchten Dycotylen-Hölzern in namhafter Menge gewesen sein, das ist das Holzgummi, auf welches man erst nach Beendigung von Stackmanns Arbeit aufmerksam wurde. Würde dieses abgerechnet (§ 246), so würde der Kohlenstoffgehalt des Lignins noch bedeutend höher ausfallen. Bedeutende Unterschiede zeigte die Rechnung Stackmann's für die Coniferenhölzer (Tanne und Föhre); die Differenz zwischen den betreffenden Elementaranalysen führte hier zu 65,6—67,8 % C des ligninartigen Stoffes, wahrscheinlich weil den Coniferenhölzern das Holzgummi fehlt. Dementsprechend zeigten in Bezug auf die Mengen, in denen die durch Chlorwasser zerstörbare Substanz vorlag, die Coniferen Differenzen von den Dicotylen. Bei ersteren nahm die Chlorwasserbehandlung zwischen 16,1% und 17,7% der Holzmasse fort, bei letzteren in der Regel zwischen 20,6 % und 23,1%; nur beim Mahagoniholze 27,5 %.

Aehnliche Erfahrungen hat dann Koroll²⁾ mit sclerenchymatischem Zellgewebe gemacht (Haselnuss, Wallnuss). Er berechnet die Zusammensetzung der „incrustirenden Substanz“ zu 51,5—54,2% C; 4,8—5,5% H und 40,1—44,7% O und findet die Menge derselben zwischen 14,3% und 15,7% der Gesamtsubstanz. Für Bastzellen (Linde, Ulme) ergab sich ihm die Zusammensetzung der „incrustirenden Substanz“ zu 53,6—54,9% C; 4,9—6,0% H; 40,1—40,4% O und die Menge wieder zu 14,5—15,8%.

Dagegen hatte dann in der an Cuticularsubstanz reichen äusseren Birkenrinde die durch Chlorwasser beseitigte Substanz

¹⁾ „Beitr. z. Kenntniss d. Lignins“ Rostock 1856.

²⁾ Quant. chem. Unters. über d. Zusammensetz. des Kork-, Bast-, Sclerenchym- und Markgewebes Diss. Dorpat 1880.

(11 %) eine ganz andere Zusammensetzung = 72,7 % C; 7,8 % H und 19,4 % O. (Vergl. § 250.)

Aus dem grösstentheils parenchymatischen Gewebe der Rübe und Cichorienwurzel, desgl. im Hollundermark wurde durch Chlorwasser so gut wie nichts fortgenommen und auch für die Substanz der Aepfel kam Pfeil zu ähnlichem Resultat¹⁾.

Mit den eben erwähnten Cuticularsubstanzen fällt nun wohl theilweise diejenige zusammen, welche man früher Suberin genannt hat, wobei allerdings nicht unerwähnt bleiben darf, dass wenigstens die älteren Autoren mit diesem Namen ein Gemenge bezeichneten, in welchem Fett- und Wachssubstanzen, Gerbsäuren etc. vorhanden waren²⁾. Leider ist von Siewert bisher nur eine genaue Untersuchung der begleitenden Stoffe, nicht des Suberins selbst veröffentlicht worden und es sind über dasselbe unsere Kenntnisse noch sehr lückenhaft. Ich kann von ihm nur angeben, dass es in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, dass es zwar leichter als Lignin von einzelnen oxydirenden Agentien angegriffen wird, durch Chlorwasser aber wohl nicht so leicht vollständig fortgeschafft werden kann. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wirkt äusserst heftig ein und solche von 1,4 kann eine Entzündung veranlassen. Gegen Chromsäure ist Suberin aber weit resistenter als Lignin. Ob das Suberin wirklich die Cerin- und Korksäure liefert, welche man aus den Zersetzungsproducten des Korkes isolirt hat, ist wohl noch weiter zu untersuchen.

Wenn Siewert die Menge des Suberins in der Substanz des Korkes zu 90 % annimmt, so halte ich dies für zu hoch. Ich bin der Ueberzeugung, dass der von ihm als Suberin besprochene Rückstand noch grössere Mengen wahren Zellstoffs enthalten musste. (In den äusseren Theilen der Birkenrinde fand Koroll ca. 50 % Cellulose.)

Ich halte es für möglich, dass die erhärtende Substanz mancher holzigen Pilze mit dem Suberin identisch ist³⁾.

Ueber das mikrochemische Verhalten des Cutins, Lignins etc. siehe auch Vogl⁴⁾ und Poulsen⁵⁾. (Siehe auch § 249.)

Bei der merkwürdigen Constanz, welche bei vielen Hölzern zwischen der Menge des Zellstoffs und des Lignins etc. herrscht, kann man wohl fragen, ob hier diese beiden Substanzen neben einander oder mit einander verbunden vorkommen. In der That

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vergl. Siewert in der Zeitschr. f. d. ges. Naturw. B. 30 p. 129 u. Journ. f. prakt. Chem. B. 104 p. 118 (1868). Siehe weiter Höhnel in den Sitz.-Ber. d. phys. math. K. d. Akad. d. W. in Wien Jg. 1877 Bot. Ztg. p. 783.

³⁾ Vergl. meine Chemischen Unters. eines an *Betula alba* vorkommenden Pilzes⁴⁾. Diss. Petersb. 1864.

⁴⁾ Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1867 p. 16, p. 34 u. p. 60.

⁵⁾ „Botanisk Mikrokemi“ Kobenhavn 1880.

ist ja mehrfach der Versuch gemacht worden, die Zellwandsubstanz verholzter Zellen als eine besondere chemische Verbindung (Glycolignose, Glycodrupose Erdmann's) zu deuten. Von dieser nimmt Erdmann an, dass sie unter Einfluss von Salzsäure zu Glycose und Lignose oder Drupose zerfalle, während sie durch Salpetersäure unter Abspaltung von Cellulose und tiefer gehender Zersetzung des Lignose- oder Druposecomplexes zerlegt werde. Bente¹⁾, der an der Existenz der Glycodrupose zweifelt, zeigt, dass Holzzellen (Lignin?) beim Schmelzen mit Kalihydrat Brenzcatechin liefern.

§ 248. Der aus verschiedenen Pflanzen nach der angegebenen Methode abgeschiedene Zellstoff scheint nicht immer genau der Zusammensetzung $C^6 H^{10} O^5$ zu entsprechen. Aus den meisten Coniferenhölzern erhielt Stackmann ihn in einer Zusammensetzung, welche auf die Formel $5 (C^6 H^{10} O^5) + H^2 O$ passen würde. In gleicher Zusammensetzung erhielt ihn Koroll aus einigen sclerenchymatischen und Bastgeweben. Aus parenchymatischen Geweben dargestellt, entsprach er bei den Untersuchungen Koroll's ungefähr der Formel $5 (C^6 H^{10} O^5) + 2 H^2 O$, während die meisten Dicotylenhölzer ihn bei den Untersuchungen Stackmann's von der Zusammensetzung $5 (C^6 H^{10} O^5) + 3 H^2 O$ ergaben. Bei diesen Versuchen ging der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure diejenige mit Chlorwasser, ferner eine Extraction mit Wasser, Alkohol, schwacher Natronlauge, einprocentiger Salzsäure und einer Mischung von 1 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser voraus. Es ist möglich, dass unter Einfluss der Schwefelsäuremischung, die ich nicht weiter zu verwenden rathe, eine Hydratisation des Zellstoffs vor sich ging und dass dies die Differenz in der Zusammensetzung bedingte. Da aber auch in Fällen, wo diese Behandlung unterblieb, solche Differenzen von der Formel $C^6 H^{10} O^5$ wahrgenommen wurden, (vergl. z. B. die Dissertation Pfeil's), so bin ich doch zunächst noch geneigt, eine Abweichung mancher Zellstoffformen von letzterer Formel zu erwarten.

Pilzcellulose (vergl. § 249) zeigt häufig recht genau eine Zusammensetzung = $C^6 H^{10} O^5$.

§ 249. Theilweise den eben erwähnten Zusammensetzungs-differenzen, theilweise aber auch wohl Unterschieden in der Dichtigkeit ist es zuzuschreiben, dass man aus verschiedenen Pflanzen den Zellstoff nicht immer mit gleichen Eigenschaften abschied. Während z. B. der Zellstoff der meisten Phanerogamen

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 138 p. 1 (1866) u. Jahresber. f. Pharm. Jg. 1867 p. 9. Vergl. auch Bente in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 8 p. 476 (1875) u. Journ. f. Landwirthsch. Jg. 1876 p. 166. Vergl. auch Bevan u. Cross über Chemie der Bastfasern in den Chem. News T. 42 p. 77 u. p. 91 (1880).

sich in Schweitzer's Reagens¹⁾ auflöst und sich aus solcher Lösung wieder durch verdünnte Säure amorph fällen lässt, wird derjenige mancher Pilze etc. nicht oder nur äusserst schwierig und unvollständig von dem Reagens aufgenommen. Während weiter conc. Schwefelsäure und syrupöse Chlorzinklösung den Zellstoff in eine Substanz umwandelt, welche durch Jod blaugefärbt wird²⁾, beobachtet man auch hier wieder in einzelnen Fällen Zellstoffformen, bei denen diese Versuche nicht gelingen³⁾. Es lässt sich demnach das Schulze'sche Cellulosereagens, welches im Uebrigen für die mikrochemische Analyse nicht unwichtig ist, hier nicht zum Färben verwerthen. Auch die Umwandlung der verschiedenen Formen des Zellstoffs in Glycose unter Einfluss verdünnter Säure erfolgt mit ungleicher Schnelligkeit, und hier bemerkte Masing, dass Pilzcellulose schneller als die der Leinenfaser saccharificirt wurde⁴⁾.

§ 250. Aus dem, was über die Isolirung des Zellstoffs gesagt wurde, geht schon hervor, dass er nicht als völlig identisch mit dem, was Physiologen und Agriculturchemiker Rohfaser nennen, sein kann. Diese wird in der Regel derart bestimmt, dass man mit Wasser, welchem 1 % Schwefelsäure zugesetzt wurde, eine halbe Stunde auskocht, darauf ebenso mit 1 procentiger Kalilauge behandelt, endlich mit reinem Wasser, mit Alkohol und Aether erschöpft und das in allen diesen Flüssigkeiten Unlösliche trocknet und wägt. In dieser Rohfaser werden wir u. A. voraussichtlich noch einen Rest des Holzgummis, Lignins und Suberins, auch einen Theil der in §§ 117 und 244 erwähnten Hydrocellulosen annehmen dürfen.

Einen Apparat, welcher zweckmässig bei der Untersuchung der Rohfaser in Anwendung kommen kann, hat Holdefleiss⁵⁾ beschrieben.

¹⁾ Ich bereite dasselbe, indem ich Kupferoxydhydrat aus verd. Kupfervitriollösung durch Natronlauge fälle, schnell abfiltrire und abpresse, dann sogleich im Mörser mit der erforderlichen Menge 20 procentiger Ammoniakflüssigkeit aufnehme.

²⁾ Ein gutes Schulze'sches Cellulosereagens erhält man durch Lösen von 25 Th. trocknen Chlorzinks und 8 Th. Jodkaliums in 8 $\frac{1}{2}$ Th. Wasser u. Zusatz von soviel Jod wie bei kurzem Erwärmen sich lösen kann.

³⁾ Ueber Pilzcellulose siehe Masing in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 9 p. 385 (1870). Richter hat neuerdings versucht — Ch. Centrbl. Jg. 1881 p. 483 — die Existenz eines besonderen Pilzzellstoffs zu läugnen, da letzterer nach längerer Einwirkung von Laugen die Eigenschaften der gewöhnlichen Cellulose erlange. Sollte dabei aber nicht gerade eine chemische Veränderung erfolgen?

⁴⁾ Ueber Zellstoff siehe Payen in den Annal. d. scienc. nat. T. 11 p. 21, T. 14 p. 88, Fromberg in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 52 p. 113, Heldt u. Rochleder ib. B. 48 p. 8, Schlossberger u. Döpping ib. B. 52 p. 106, Schlossberger ib. B. 107 p. 24 (1858), Peligot in den Compt. rend. T. 63 p. 209 (1861), Knop u. Schnedermann Journ. f. prakt. Chem. B. 39 p. 363 u. B. 40 p. 389, Henneberg in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 146 p. 130 (1869), König in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 13 p. 242 (1874).

⁵⁾ Vergl. Holdefleiss in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 498 (1877) u. Landwirthsch. Jahrb. Suppl. 6 p. 101.