

**218. Erich Schmidt und Erich Graumann: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten. I. Mitteilung: Methode zur Reindarstellung pflanzlicher Skelettsubstanzen (I).**

(Eingegangen am 27. Juni 1921.)

Pflanzenteile von Inkrusten, z. B. Holz von Lignin, derart zu befreien, daß vollständig inkrusten-freie Kohlenhydrate, wie Cellulose und Hemi-cellulosen, erhalten werden, gelang bisher nur unter gleichzeitigem Angriff der Polysaccharide<sup>1)</sup>. Entfernt man aber die inkrustierenden Substanzen mittels Chlordioxyds, so lassen sich inkrusten-freie und völlig unangegriffene Kohlenhydrate gewinnen, da auf diese Chlordioxyd nicht einwirkt. Beweis hierfür ist die Tatsache, daß eine quantitativ ermittelte Chlordioxyd-Menge, längere Zeit der Einwirkung von Kohlenhydraten ausgesetzt, nicht abnimmt.

So wurden Cellulose, mercerisierte Cellulose, Oxy-cellulose, Mannan, Xylan, Stärke und Pilz-Zellstoff in ihrem Verhalten gegenüber Chlordioxyd untersucht.

In keinem Falle wurde ein Chlordioxyd-Verbrauch außerhalb der analytisch zulässigen Fehlergrenzen beobachtet. Diese Beständigkeit der genannten Kohlenhydrate gegenüber Chlordioxyd wird weitgehend dadurch bestätigt, daß sich auch Polysaccharide aufbauende Verbindungen, wie Glykose, Mannose, Galaktose, Fructose, Xylose, Arabinose, Maltose und Glykosamin (als Hydrochlorid) mit Chlordioxyd nicht umsetzen.

Demnach befähigt die Verwendung von Chlordioxyd sowohl den Chemiker und Biologen, die als Polysaccharide vorkommenden pflanzlichen Skelettsubstanzen inkrusten-frei darzustellen, wie auch den Techniker, Zellstoffe oder Fasern vollkommen zu bleichen bzw. von Lignin zu befreien.

Ein Verbrauch von Chlordioxyd läßt aber die geringsten Mengen von Inkrusten erkennen, so daß z. B. Lignin als der von Chlordioxyd angreifbare Holzbestandteil definiert sei. Infolge dieses spezifischen Verhaltens von Chlordioxyd lassen sich sowohl die Inkrusten wie die Skelettsubstanzen von Pflanzenteilen quantitativ bestimmen.

Eine derartig ausgeführte Bestimmung hat ergeben, daß im harz-freien Holz der Kiefer (*Pinus silvestris* L.) 63.28 % Skelettsubstanzen, mithin 36.72 % Lignin vorhanden sind, während nach der Methode von Willstätter und Zechmeister nur 27.35 %<sup>2)</sup> Lignin ermittelt werden.

<sup>1)</sup> M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose, 2. Aufl., S. 86 [1910].

<sup>2)</sup> P. Wäntig und E. Kerényi, Zellstoffchemische Abhandlungen 1920, 66.

Bemerkenswert ist die geringe Chlordioxyd-Menge, die nötig ist, um Kiefernholz von Inkrusten zu befreien. Dieselbe beträgt, auf angewandtes harzfreies Holz berechnet, 13.50 % Chlordioxyd.

Mit Hilfe des Chlordioxyds ist es auch gelungen, einen überraschenden Einblick in die Zusammensetzung des Lignins zu erhalten. So hat sich ergeben, daß am Aufbau des Lignins Polysaccharide beteiligt sind, deren Hydrolyse erst nach dem Zertrümmern des von Chlordioxyd angreifbaren Lignin-Bestandteiles ermöglicht wird. Die experimentellen Belege werden in einer später folgenden Abhandlung mitgeteilt werden.

### Versuche.

#### Herstellung einer gesättigten wäßrigen Chlordioxyd-Lösung<sup>1)</sup>.

40 g gepulvertes Kaliumchlorat<sup>2)</sup>, 150 g gepulverte, krystallisierte Oxalsäure<sup>2)</sup> und 20 ccm Wasser werden in einem Rundkolben unter Verwendung untenstehender Apparatur (Fig. 1) bei Ausschluß des direkten Tageslichtes erhitzt. Bei einer Wasserbad-Temperatur

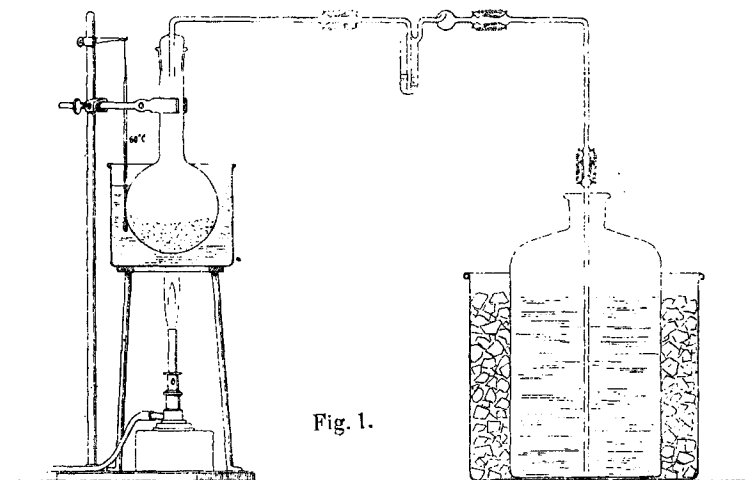


Fig. 1.

von 60° beginnt die Entwicklung von Chlordioxyd. Die eingeleitete Reaktion vollzieht sich ohne stärkeres Erhitzen, so daß die Temperatur des Wasserbades vorübergehend auch unter 60° sinken kann, was für die gleichmäßige und langsame Gasentwicklung von Bedeutung ist. Chlordioxyd, mit wenig Wasser gewaschen, wird in etwa

<sup>1)</sup> W. Bray, Ph. Ch. 54, 569 ff. [1906].

<sup>2)</sup> Vom Reinheitsgrad »Zur Analyse«.

5 l Wasser aufgelöst. Als Vorlage dient eine mit Eis-Kochsalz gekühlte braune Flasche. Eine so bereitete Chlordioxyd-Lösung zeigt nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Opaleszenz durch Chlorsilber.

### Maßanalytische Bestimmung von Chlordioxyd.

Wegen der Dampfspannung wäßriger Chlordioxyd-Lösungen bedient man sich zur Titration zweckmäßig untenstehender Apparatur.

Die Bürette (Fig. 2), die zur Aufnahme der Chlordioxyd-Lösung dient, hat einen Inhalt von 100 ccm und trägt an ihrem Ende einen eingeschlifenen Ventilstopfen. Das Auslaufrohr besitzt eine Länge von 17 cm.

Das Filtriergefäß (Fig. 3) besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas von 500 ccm Inhalt und ist mit einem eingeschlifenen Aufsatz verschließbar.

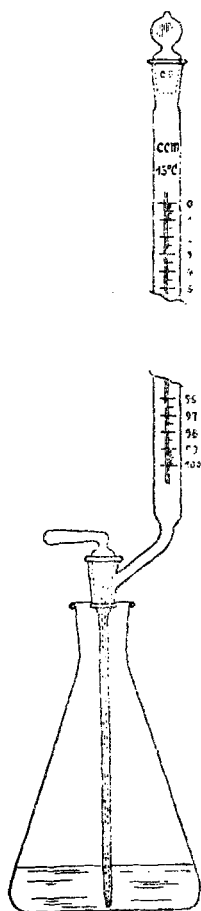


Fig. 2.

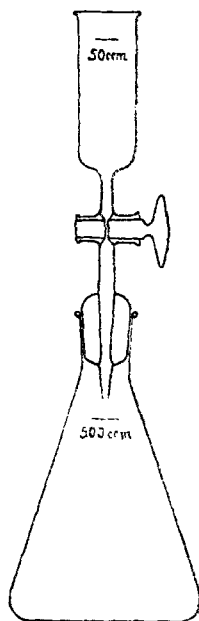


Fig. 3.

Zur Ausführung der Titration verfährt man folgendermaßen: Die in der Vorratsflasche befindliche Chlordioxyd-Lösung wird durch Eiswasser auf etwa  $+7^{\circ}$  abgekühlt, in die Bürette eingefüllt und diese mit dem Ventilstopfen verschlossen. Hierauf wird die Bürette etwa zehnmal umgekehrt und der Überdruck durch mehrmaliges Öffnen des Ventils aufgehoben. Nach Ablassen von 10 ccm der Lösung wird der Meniscus eingestellt und das Auslaufrohr der Bürette in den mit 100 ccm Wasser beschickten

Erlenmeyer - Kolben eingesenkt (Fig. 2). Die nunmehr langsam eingelassene Chlordioxyd-Lösung lagert sich als Schicht am Boden des Gefäßes ab. Nach Entfernen der Bürette wird

der Kolben mit dem Aufsatz verschlossen, dessen unterhalb des Hahnes befindlicher Teil zuvor durch Ansaugen mit Wasser gefüllt wurde. Hierauf wird das Titriergefäß mit einem Bleiring<sup>1)</sup> von 8 cm innerem Durchmesser beschwert und bis zum Hals des Erlenmeyer-Kolbens in Eiswasser gestellt. Das durch die Abkühlung erzeugte Vakuum gestattet, die zur Titration erforderlichen Reagenzien in den Kolben einzusaugen, ohne ihn öffnen zu müssen. Nach einander, ohne Luft einströmen zu lassen, werden eingeführt:

1. 1.5 ccm 2-n. wäßrige Jodkalium-Lösung<sup>2)</sup>,
2. 3 ccm 2-n. Schwefelsäure,
3. 2—3 ccm Wasser zum Nachspülen.

Nach Zusatz dieser Reagenzien wird der Kolbeninhalt kräftig durchgeschüttelt und das Gefäß 5 Min. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Alsdann wird die zur Titration des ausgeschiedenen Jods erforderliche Hauptmenge Natriumthiosulfat-Lösung aus einer Bürette in den zylindrischen Teil des Aufsatzes eingelassen, in den gekühlten Kolben eingesogen und mit 3 ccm Wasser nachgespült. Nach kräftigem Durchschütteln des Kolbeninhalts wird das Gefäß gekühlt und durch Einsaugen einiger ccm Wasser das noch vorhandene Vakuum aufgehoben. Der Aufsatz wird herausgenommen, allseitig sorgfältig mit Wasser abgespült und das noch vorhandene Jod bei offenem Gefäß unter Verwendung von Stärke als Indicator titriert.

Nach obiger Vorschrift gelingt es, bei aufeinanderfolgenden Titrationen Chlordioxyd innerhalb der analytisch zulässigen Fehlergrenzen von  $\pm 2\%$  zu bestimmen.

Bemerkt sei noch, daß

1 ccm $\frac{1}{5}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung	. .	0.0026984 g ClO <sub>2</sub> ,
1 » $\frac{1}{20}$ » »	. .	0.0006746 » »

entsprechen.

Um das

»Verhalten von Chlordioxyd gegenüber Kohlenhydraten  
bzw. Inkrusten«

zu untersuchen, verfährt man wie folgt: Das zu prüfende Material, etwa 0.5 g, wird 24 Stdn. der Einwirkung von Chlordioxyd ausgesetzt. In Wasser unlösliche Stoffe werden vor, lösliche nach dem Einlassen der  $\frac{1}{20}$ - bzw.  $\frac{1}{5}$ -Chlordioxyd-Lösung in den Erlenmeyer-Kolben gegeben. Die Empfindlichkeit des Chlordioxydes selbst

<sup>1)</sup> Etwa 500 g schwer.

<sup>2)</sup> Diese Jodkalium-Menge dient auch zur Titration von 10 ccm  $\frac{1}{5}$ -Chlordioxyd-Lösung.

gegenüber Spuren von Alkali<sup>1)</sup> bedingt bisweilen einen Zusatz von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Chlorwasserstoffsäure<sup>2)</sup>. Dieser Säurezusatz ist bei wasserunlöslichen Stoffen erforderlich, die bei ihrer Herstellung mit alkalisch reagierenden Substanzen, wie Natriumsulfit oder Natronlauge, in Berührung waren. Nach 24 Stdn. wird der Gehalt an Chlordioxyd wie angegeben mittels  $\frac{1}{20}$ - bzw.  $\frac{1}{5}$ -Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt. Als angewandte Chlordioxyd-Menge wird das arithmetische Mittel von zwei Titrationswerten zugrunde gelegt, von denen der eine vor, der andere nach dem Ansetzen des Lagerversuches<sup>3)</sup> ermittelt wird.

Ist die Differenz zwischen der angewandten und nach 24 Stdn. gefundenen Chlordioxyd-Menge größer als  $-2\%$ , so läßt dieser Verbrauch von Chlordioxyd auf das Vorhandensein von Inkrusten schließen. Im anderen Falle erweist sich die untersuchte Substanz als inkrusten-frei.

Die

#### Methode, Inkrusten aus Pflanzenteilen mittels Chlordioxyds zu entfernen,

sei an der »Darstellung der Skelettsubstanzen des Holzes« ausführlich beschrieben: Unter Verwendung eines Kolbens mit eingeschliffenem Kühlrohr werden Sägespäne durch Extraktion mit Alkohol-Benzol (1 : 1) von den größten Harzmengen befreit. Um allzu heftiges Stoßen des Kolbeninhaltes zu vermeiden, erhitzt man den Kolben im Wasserbade. Nach etwa 6-stündiger Extraktion werden die Sägespäne auf der Nutsche abgesaugt, mit Alkohol-Benzol nachgewaschen, abgepreßt und, in einer Porzellanschale ausgebreitet, bei Wasserbad-Temperatur getrocknet. Hierauf werden die Späne durch Mahlen<sup>4)</sup> zerkleinert. Mittels eines feinmaschigen Messingsiebes<sup>5)</sup> werden die gröberen Anteile getrennt und nochmals in der Mühle gebrochen. Nach erneuter 6-stündiger Extraktion mit Alkohol-Benzol wird das getrocknete Holz (100 g) vorteilhaft in einer braunen Glasstöpselflasche mit  $\frac{1}{5}$ -Chlordioxyd-Lösung (2—3 l) übergossen. Da sich allmählich etwas Überdruck entwickelt, so befestigt man den Glasstopfen am Flaschenhals

<sup>1)</sup> Es erweist sich als zweckmäßig, die Erlenmeyer-Kolben vor dem erstmaligen Gebrauch nacheinander mit Wasserdampf und einem Dichromat-Schwefelsäure-Gemisch zu behandeln.

<sup>2)</sup> Die Angabe von Luther und Dougall, Ph. Ch. 62, 226 [1908], daß sich Chlorwasserstoffsäure mit Chlordioxyd nicht umsetzt, wird bestätigt.

<sup>3)</sup> Mehrfach wurden zwei Lagerversuche zwischen zwei Titerstellungen angesetzt.

<sup>4)</sup> Als zweckmäßig erwies sich eine Mühle mit horizontal gelagerten gerippten Hartguß-Mahlscheiben.

<sup>5)</sup> 960 Maschen pro qcm.

mittels einer Ligatur. Um die Oberfläche des Holzes zu vergrößern, legt man die Flasche auf die Seite und bewahrt das Reaktionsgemisch, von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt, bei Zimmertemperatur in diffusum Tageslicht auf. Nach ca. 24 Stdn. wird das schwach rötliche Holz auf der Nutsche abgesaugt und, nach dem Waschen mit Wasser, in einer geräumigen Porzellanschale mit etwa 2 l Wasser angerührt, um so das eingeschlossene Chlordioxyd herauszulösen. Der Schaleninhalt wird häufig durchgerührt, nach etwa 2 Stdn. abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Scheidet das Waschwasser aus angesäuerter Jodkalium-Lösung (Stärke-Zusatz) kein Jod mehr ab, so wird das Holz in eine Porzellanschale mit einer heißen 2-proz. wäßrigen Lösung von krystallisiertem Natriumsulfit (etwa 1.5 l) eingetragen. Nach 1—1½-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade — während dieser Zeit ist der Schaleninhalt unter Ersatz des verdampfenden Wassers mehrmals umzurühren — wird das Holz abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen und in einer Porzellanschale mit reichlich heißem Wasser angerührt. Nach ungefähr 1 Stde. wird abgesaugt und auf der Nutsche nochmals mit heißem Wasser nachgewaschen. Zwecks erneuter Einwirkung von Chlordioxyd ist es vorteilhaft, das so behandelte Holz zunächst in einer Porzellanschale mit der Chlordioxyd-Lösung (1 l) anzurühren und hierauf das Reaktionsgemisch in die Flasche überzufüllen. Diese Behandlung mit Chlordioxyd und Natriumsulfit ist so oft zu wiederholen, bis die erhaltenen Skelettsubstanzen sich als inkrustenfrei erweisen.

1. Buchenholz (*Fagus silvatica* L.), mit Alkohol-Benzol extrahiert und achtmal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

1.0 g; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

	I <sup>1)</sup>	II
Angew. ccm $\frac{1}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.07 9.10	9.27 9.32
Gef. » » » . . .	9.03 9.12	9.27
Differenz in % » . . .	— 0.11	— 0.22

2. Weizenstroh<sup>2)</sup> (*Triticum vulgare* Vill.), fünfmal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

Angew. ccm $\frac{1}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.34 9.45	9.39
Gef. » » » . . .	9.33 9.41	9.37
Differenz in % » . . .	— 0.21	

<sup>1)</sup> I und II sind Proben verschiedener Darstellung.

<sup>2)</sup> Stroh wird in kurze Stücke geschnitten und vorteilhaft in einer türkischen Kaffeemühle zerkleinert.

3. Fichtenholz (*Picea excelsa* Lk.), mit Alkohol-Benzol extrahiert und siebenmal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.n.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.88 9.86	9.87
Gef. » » » . . .	9.82 9.89	9.85
Differenz in ‰ » . . .		- 0.20
Angew. ccm $\frac{n}{5}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.80 9.75	9.77
Gef. » » » . . .	9.79 9.75	9.77
Differenz in ‰ » . . .		± 0.00

4. Kiefernholz (*Pinus silvestris* L.), mit Alkohol-Benzol extrahiert und siebenmal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.n.

	I <sup>1)</sup>	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.14 9.25	9.78 9.62
Gef. » » » . . .	9.10 9.13	9.65 9.80
Differenz in ‰ » . . .	- 0.87	+ 0.21
Angew. ccm $\frac{n}{5}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	10.02 10.09	9.93 9.90
Gef. » » » . . .	10.05	9.93
Differenz in ‰ » . . .	± 0.00	+ 0.20

5. Pilz-Zellstoff. Der als Ausgangsmaterial dienende *Polyporus giganteus* Pers. wurde lufttrocken mittels eines Reibeisens<sup>2)</sup> zerkleinert, gesiebt und dreimal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.n.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.40 9.40	9.40
Gef. » » » . . .		9.39
Differenz in ‰ » . . .		- 0.11
Angew. ccm $\frac{n}{5}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	8.78 8.91	8.84
Gef. » » » . . .		8.88
Differenz in ‰ » . . .		+ 0.45

6. Steinnuß-Späne, gemahlen, gesiebt und dreimal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.n.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.40 9.43	9.41
Gef. » » » . . .	9.44 9.45	9.44
Differenz in ‰ » . . .		+ 0.32

<sup>1)</sup> I und II sind Proben verschiedener Darstellung.

<sup>2)</sup> J. Zellner, M. 24, 1172 [1908].

## 7. Stapelfaser, einmal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

1.0 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	$\frac{10.12}{10.07}$	} 10.09
Gef. » » » . . .	10.00	
Differenz in % » . . .	—	0.89

Darstellung von inkrusten-freiem Xylan<sup>1)</sup>.

100 g lignin-freies Buchenholz werden in einem Rundkolben mit etwa 1 l 5-proz. Natronlauge übergossen und unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stdn. wird der Kolbeninhalt auf der Nutsche unter Verwendung eines Leinwand-Filters abgesaugt und abgepreßt. Aus dem klaren, gelblichen Filtrat wird unter lebhaftem Umrühren das Xylan als Natriumverbindung durch Zusatz des zweifachen Volumens gew. Alkohols gefällt. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag auf einem Koliertuch gesammelt, mit etwas gew. Alkohol nachgewaschen und, nach Abpressen mit der Hand, zweckmäßig in einer dunkelglasierten Porzellanschale unter gew. Alkohol fein zerrieben. Aus der Natriumverbindung erhält man durch Ansäuern mit Eisessig Xylan, dessen Bildung durch Verreiben des Bodenkörpers vervollständigt wird. Das Xylan wird in eine Extraktionshülse abfiltriert und im Soxhlet-Extraktor zunächst 6—8 Stdn. mit absol. Alkohol, darauf die gleiche Zeit mit Äther behandelt. Das so gewonnene Xylan wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Während Xylan, mit den übrigen Skelettsubstanzen noch vereint, sich mit Chlordioxyd nicht umsetzt<sup>2)</sup>, wird das isolierte Xylan von Chlordioxyd angegriffen.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	$\frac{9.99}{10.10}$	$\frac{9.35}{9.80}$
Gef. » » » . . .	8.88	8.63
Differenz in % » . . .	— 11.55	— 12.12

Dieser Verbrauch von Chlordioxyd ist darauf zurückzuführen, daß durch die Alkalibehandlung<sup>3)</sup> im Xylan-Molekül für Chlordioxyd angreifbare Atomgruppierungen geschaffen werden. Die Zahl derselben ist abhängig von der Konzentration des angewandten Alkalis.

<sup>1)</sup> Vgl. H. J. Wheeler und B. Tollens, A. 254, 307 [1898].

<sup>2)</sup> Vgl. S. 1865 unter 1.

<sup>3)</sup> Vgl. H. J. Wheeler und B. Tollens, A. 254, 307 [1898].



Wird nämlich Xylan aus lignin-freiem Buchenholz mittels 3-proz. Natronlauge<sup>1)</sup> in der zuvor beschriebenen Weise gewonnen, so setzt sich dieses Xylan in geringerem Maße mit Chlordioxyd um als das mittels 5-proz. Lauge herausgelöste.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	8.93 } 8.96 8.99 }	8.96 } 8.95 8.94 }
Gef. » » » . . .	8.44	8.43
Differenz in % » . . .	— 5.80	— 5.81

Die Angreifbarkeit dieses zuletzt gewonnenen Xylans kann nun dadurch wieder erhöht werden, daß es in 5-proz. Natronlauge gelöst und nach 24 Stdn. abgeschieden wird.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	8.11 } 8.06 8.01 }
Gef. » » » . . .	7.20
Differenz in % » . . .	— 10.67

Bemerkt sei noch, daß der nach der Extraktion des Xylans verbleibende Rückstand sich mit Chlordioxyd nicht umsetzt.

1.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.62 } 9.67 9.73 }
Gef. » » » . . .	9.62
Differenz in % » . . .	— 0.52

#### Darstellung von inkrusten-freiem Mannan.

In der gleichen Weise wie Xylan aus lignin-freiem Buchenholz wird Mannan aus inkrusten-freien Steinnuß-Spänen dargestellt. Das so erhaltene Mannan erwies sich als inkrusten-frei.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.48 } 9.53 9.58 }	9.38 } 9.38 9.38 }
Gef. » » » . . .	9.44	9.35
Differenz in % » . . .	— 0.94	— 0.32
Angew. ccm $\frac{n}{5}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	10.00 } 10.00 10.00 }	
Gef. » » » . . .	10.02	
Differenz in % » . . .	+ 0.2	

<sup>1)</sup> Für präparative Zwecke ist die 5-proz. Natronlauge der 3-proz. vorzuziehen, da bei Verwendung der letzteren die Ausbeute an Xylan wesentlich herabgesetzt wird.

Durch erneute Behandlung der Steinnuß-Späne mit 5-proz. Natronlauge erhält man abermals Mannan, das jedoch von Chlordioxyd angegriffen wird.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.

	I	II	III
Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.72 9.80	9.13 9.20	8.92 9.02
Gef. » » » . . .	9.52	8.94	8.74
Differenz in % » . . .	- 2.46	- 2.40	- 2.56

Danach kann auch im Mannan-Molekül eine für Chlordioxyd angreifbare Atomgruppierung durch Alkali geschaffen werden. Wird diese durch einmalige Behandlung des Materials mit Chlordioxyd und Natriumsulfit beseitigt, so erweist sich auch dieses Mannan gegenüber Chlordioxyd wiederum als konstant.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.55 9.70	8.93 9.03
Gef. » » » . . .	9.68	9.00
Differenz in % » . . .	+ 0.62	+ 0.22

Der nach zweimaliger Extraktion des Mannans verbleibende Rückstand setzt sich mit Chlordioxyd nicht um.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.50 9.40	9.45
Gef. » » » . . .	9.41	
Differenz in % » . . .	- 0.42	

#### Verhalten von Chlordioxyd gegenüber Poly-, Di- und Monosacchariden.

1. Verbandwatte, einmal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt.

a) 0.5 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.

Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.70 9.65	9.67
Gef. » » » . . .	9.72 9.68	9.70
Differenz in % » . . .	+ 0.31	

b) nach 24-stündiger Behandlung mit 17-proz. Natronlauge bei gew. Temperatur.

1.0 g; 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl; 24 Std.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.53 9.53	9.00 8.88
Gef. » » » . . .	9.52	8.92
Differenz in % » . . .	- 0.1	- 0.23

2. Oxy-cellulose<sup>1)</sup>.a) 0.5 g; 1 ccm  $n_{10}$ -HCl; 24 Stdn.

Angew. ccm $n_{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	10.00 10.03}	10.01
Gef. » » » . . .		9.89
Differenz in % » . . .		— 1.20

b) umgelöst. 0.5 g; 1 ccm  $n_{10}$ -HCl; 24 Stdn.

Angew. ccm $n_{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.78 9.83}	9.80
Gef. » » » . . .		9.84
Differenz in % » . . .		+ 0.41

## 3. Stärke, löslich (Kahlbaum).

0.5 g; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $n_{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.30 9.42}	9.60 9.62}
Gef. » » » . . .	9.45 9.25}	9.52 9.64}
Differenz in % » . . .	— 0.11	— 0.31

## 4. Maltose, chem. pur. cryst. (Schuchardt).

0.5 g; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $n_{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.45 9.48}	9.45 9.42}
Gef. » » » . . .	9.30 9.40}	9.32 9.39}
Differenz in % » . . .	— 1.16	— 0.85

## 5. Galaktose, puriss. (Merck).

0.5 g; 24 Stdn.

Angew. ccm $n_{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	8.90 9.00}	8.95
Gef. » » » . . .	8.83 9.00}	8.91
Differenz in % » . . .		— 0.45

## 6. Glykose, puriss. (Merck).

0.5 g; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $n_{20}$ -ClO <sub>2</sub> . . .	9.65 9.65}	9.18 9.17}
Gef. » » » . . .	9.50 9.58}	9.01 9.11}
Differenz in % » . . .	— 1.14	— 1.20

<sup>1)</sup> F. Lenze, B. Pleus und J. Müller, J. pr. [2] 101, 249 [1921].

## 7. Glykosamin-Hydrochlorid.

0.5 g; 24 Stdn.

Angew. ccm $\frac{n}{20}\text{-ClO}_2$ . . .	9.33	} 9.36
	9.40	
Gef. » » » . . .		9.42
Differenz in % » . . .		+ 0.64

## 8. Lävulose, puriss. kryst. (Merck).

0.5 g; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}\text{-ClO}_2$ . . .	8.99 } 9.05	9.11 } 9.10
	9.11	9.09
Gef. » » » . . .	8.88 } 8.98	
	9.08	9.06
Differenz in % » . . .	- 0.77	- 0.44

## 9. Mannose (Kahlbaum).

0.5 g; 24 Stdn.

Angew. ccm $\frac{n}{20}\text{-ClO}_2$ . . .	9.90	} 9.87
	9.85	
Gef. » » » . . .		9.87
Differenz in % » . . .		$\pm$ 0.00

## 10. Arabinose (Schuchardt).

0.5 g; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}\text{-ClO}_2$ . . .	9.85 } 9.81	8.78 } 8.78
	9.77	8.79
Gef. » » » . . .		8.78
Differenz in % » . . .	- 0.31	$\pm$ 0.00

## 11. Xylose.

0.5 g; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $\frac{n}{20}\text{-ClO}_2$ . . .	9.91 } 9.90	9.52 } 9.58
	9.90	9.65
Gef. » » » . . .	9.83 } 9.86	
	9.89	9.59
Differenz in % » . . .	- 0.40	+ 0.10

Quantitative Bestimmung der Skelettsubstanzen  
bezw. des Lignins im Kiefernholz.

Unter Verwendung eines Trockenapparates nach Abderhalden werden etwa 0.25 g entharztes, fein gemahlendes und gesiebtes Kiefernholz in einem Wägegläschen bei 0.5 mm Druck und 78° bis zur völligen Gewichtskonstanz getrocknet. Wegen der Hygroskopizität des Materials läßt man zweckmäßig beim Aufheben des Vakuums die

Luft durch ein Chlorcalcium-Rohr einströmen. Das Wägegläschen wird sofort verschlossen und, nach dem Abkühlen im Exsiccator, gewogen. Das Entfernen der Inkrusten geschieht durch Behandeln mit Chlordioxyd und Natriumsulfit. Die erhaltenen Skelettsubstanzen werden in einem Platin-Gooch-Tiegel abfiltriert, in der für das Holz angegebenen Weise getrocknet und im verschlossenen Wägegläschen gewogen.

#### Holzprobe I.

Angew. Kiefernholz . .	0.2582 g
Gef. Skelettsubstanzen . .	0.1613 »
» Asche . . . . .	0.0006 »
<hr/>	
Skelettsubstanzen	63.62 % <sup>1)</sup>
mithin: Lignin .	36.38 » <sup>1)</sup>

#### Holzprobe II.

Angew. Kiefernholz . .	0.2614 g
Gef. Skelettsubstanzen . .	0.1647 »
• Asche . . . . .	0.0004 »
<hr/>	
Skelettsubstanzen	62.95 % <sup>1)</sup>
mithin: Lignin .	37.05 » <sup>1)</sup>

Demnach sind in dem untersuchten Kiefernholz durchschnittlich:

63.28% Skelettsubstanzen und  
36.72 » Lignin

enthalten.

Gleichzeitig wurde an den beiden Holzproben die zur Entfernung der Inkrusten erforderliche Chlordioxyd-Menge in folgender Weise gemessen: Das Holz wurde der Einwirkung zuvor bestimmter Chlordioxyd-Mengen ausgesetzt und nach 24 Stdn. der Verbrauch von Chlordioxyd durch  $\frac{1}{5}$ -Natriumthiosulfat festgestellt. Nach beendeter Titration<sup>2)</sup> wurde das Holz abfiltriert, ausgewaschen und mit 100 ccm einer 2-proz. Natriumsulfit-Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade 1 Stde. erwärmt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wird die Behandlung mit Chlordioxyd und Natriumsulfit so oft wiederholt, bis der Chlordioxyd-Verbrauch innerhalb der analytischen Fehlergrenzen liegt.

<sup>1)</sup> Auf aschefreies Material berechnet.

<sup>2)</sup> Der Endpunkt der Titration (Stärkelösung als Indicator) ist dann erreicht, wenn innerhalb 10 Min. keine Nachbläuung mehr eintritt. Die anfangs auftretende Nachbläuung ist auf geringe, vom Holz eingeschlossene Chlordioxyd-Mengen zurückzuführen, die sich erst allmählich unter wiederholtem Durchschütteln mit Jodkalium-Lösung umsetzen.

Bei den aufeinander folgenden Einwirkungen hat sich nach jedesmaligem Zusatz von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Chlorwasserstoffsäure nachstehender Chlordioxyd-Verbrauch ergeben:

Holzprobe I.					Holzprobe II.				
1.	5.46	ccm	$\frac{1}{5}$ -ClO <sub>2</sub> -Lösung		5.35	ccm	$\frac{1}{5}$ -ClO <sub>2</sub> -Lösung		
2.	3.00	»	»	»	3.09	»	»	»	»
3.	2.01	»	»	»	1.99	»	»	»	»
4.	1.37	»	»	»	1.09	»	»	»	»
5.	0.64	»	»	»	0.48	»	»	»	»
6.	0.44	»	»	»	0.35	»	»	»	»
7.	0.19	»	»	»	0.15	»	»	»	»
8.	0.20	»	$\frac{1}{20}$	»	0.26	»	$\frac{1}{20}$	»	»

Mithin beträgt der Chlordioxyd-Verbrauch

für Holzprobe I: 35.51 mg, entspr. 14.02% ClO<sub>2</sub>,

» » II: 33.90 » » 12.97 » » .

Demnach beträgt die zum Entfernen des Lignins erforderliche Chlordioxyd-Menge, auf getrocknetes entharztes Holz berechnet, durchschnittlich 13.50%.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, I. Chem. Univ.-Labor.

#### 214. O. Hönigschmid und L. Birckenbach: Revision des Atomgewichtes des Wismuts. Analyse des Wismutchlorids und Wismutbromids.

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1921.)

Die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über das Atomgewicht des Thoriumbleis, des letzten anscheinend stabilen Zerfallproduktes des Thoriums, führten zu keinem vollkommen befriedigenden Ergebnis<sup>1)</sup>, da sich Differenzen zwischen den experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Werten ergaben, deren Deutung Schwierigkeiten bereitet. Soddy<sup>2)</sup> glaubte eine Erklärung für diese Abweichungen in der Annahme zu finden, daß nur die eine der Komponenten des Thoriumbleis stabil sei, die andere hingegen durch  $\beta$ -Strahlung in ein inaktives Wismut-Isotop übergehe. Demnach müßte sich in Thormineralien

<sup>1)</sup> Hönigschmid, Z. El. Ch. 24, 161 [1917].

<sup>2)</sup> Soddy, Nature 99, 244 [1917].