

ναστευσάντων Μηλίων. Τὰ λουτρά Ἀδάμαντος χρησιμοποιοῦνται κατὰ ρευματικῶν παθήσεων, ἰσχυαλγιῶν, ὀσφυαλγιῶν κλπ.

Κατὰ τὸν ἱατρὸν Παπαϊωάννου ἐνδείκνυνται τὰ λουτρά ἐπὶ τῶν ἀκολούθων περιπτώσεων :

Εἰς παιδικὰ νοσήματα, ὡς ὁ ραχισμός, λυμφατισμός, χοιράδωσις, ἀδενοπάθεια, ἀδενοειδεῖς ἐκβλαστήσεις, τραχειοβρογχικὴ ἀδενοπάθεια, μὴ παρακολουθουμένη ὑπὸ πνευμονικῆς παθήσεως, ὑπολείμματα παραλύσεως κλπ.

Εἰς νοσήματα τῶν γυναικῶν, ὡς ἀμηνόρροϊαν, δυσμηνόρροϊαν, μηνορραγίας, μητρίτιδας, παραμητρίτιδας, περιμητρίτιδας, λευκόρροϊαν.

Εἰς νοσήματα τῶν ἐνγλίκων ἀμφοτέρων τῶν φύλων, ὡς τὰ ὀφειλόμενα εἰς διαφόρους δυσκρασίας δερματικὰ νοσήματα, ἐκτὸς τῶν κυρίως σφυλιδικῶν, τὰ ἀρθριτικά, τοὺς χρόνιους ρευματισμούς καὶ τὰς ἀρθροπαθείας, ἰσχυαλγίας, μυαλγίας, τὰς ἐνοχλήσεις τῶν νευρασθενικῶν καὶ τῶν ἀναρρωνούντων.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.— **Über die Darstellung und Zusammensetzung von pflanzlichen Skelettsubstanzen\***, von K. I. Nevros. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἀ. Βουρνάκου.

In letzter Zeit haben verschiedene Forscher versucht, durch geeignete Spaltungsmethoden der pflanzlichen Zellmembran einen tieferen Einblick in die Konstitution derselben zu gewinnen. Alle bisherigen Methoden in der Form ihrer Anwendung können aber nicht die pflanzliche Membran in ihre Bestandteile quantitativ trennen, ohne sie dabei anzugreifen. Deshalb sind solche Methoden für die Konstitutionserforschung des Holzes unbrauchbar.

Ausgehend von der Anschauung, die von «Gross und Bevan» entwickelt wurde, dass der besonders reaktionsfähige Anteil des Lignins möglicherweise eine CH: CH-CO-Gruppierung von Chinon- oder Pyron-artiger Struktur besitzen könnte, lassen sich die von der klassischen Chemie her in grosser Zahl bekannten Chinon-Reaktionen in vielen Fällen auch als Methoden anwenden, um das Lignin aus dem Holze zu entfernen.

In diesem Zusammenhang hat Erich Schmidt eine Methode ausgearbeitet, welche die Entfernung des Lignins aus der pflanzlichen Membran ermöglicht. Dies wurde durch Behandlung des Holzes mit 0,2% Chlordioxyd in wässriger mineralsäurefreier Lösung bewirkt. Dabei wird das Lignin

\* K. ΝΕΥΡΟΥ.—Χωρισμός καὶ σύστασις τῶν εὐσιῶν τοῦ κυτταρικοῦ σκελετοῦ.

als stark ungesättigtes System oxydiert, während die monomeren und polymeren Kohlenhydrate oder, allgemeiner ausgedrückt, die Verbindungen gesättigten Charakters mit Chlordioxyd nicht reagieren. Die wasserunlöslichen Oxydationsprodukte des Lignins lassen sich nun durch Einwirkung von Alkalien in eine wasserlösliche Form überführen. So kann man durch abwechselnde Behandlung der verholzten Zellmembran mit 0,2% Chlordioxyd-Lösung und etwa 2% Natriumsulfit das Lignin vollständig entfernen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit hat sich nun gezeigt, dass das 2%-ige Natriumsulfit, wegen seines alkalischen Charakters (pH. 9-10) Teile des Carboxyltragenden Anteiles der Skelettsubstanz in wasserlösliche Form überführt. Im Folgenden wird eine Verbesserung der Methode angeführt, wodurch es möglich ist, das Lignin aus dem Holz quantitativ zu entfernen, ohne dass dabei die Skelettsubstanz irgend eine Veränderung erleidet.

Gesiebtes Holz wird in braunen Flaschen 24 Stunden lang der Einwirkung 0,2%-iger Chlordioxyd-Lösung unterworfen. Nach dem Auswaschen wird das Material in destilliertes Wasser von 50-60° C. eingetragen und dann soviel von einer 30%-igen Natriumsulfit-Lösung zugegeben, bis das pH. 6,8 erreicht ist. Diese wechselseitige Chlordioxyd-Natriumsulfit-Behandlung wird je nachdem 7-9 mal wiederholt. Die Stabilität der so dargestellten Cellulose-Hemizellulosen-Komplexe gegenüber Chlordioxyd wird massanalytisch durch den Lagerversuch, gegenüber Natriumsulfit gravimetrisch gemessen. Durch diese Methode kann man Präparate von konstanter Zusammensetzung erhalten.

Um den Einwand zu beseitigen, dass das zum Aufschluss des Holzes angewandte Natriumsulfit deshalb eine Trennung in lösliche und unlösliche polymere Kohlenhydrate verursacht, weil es infolge seiner besonderen Eigenschaften eine spezifisch lösende Wirkung gewissen Zellwandbestandteilen gegenüber entfaltet, wurde das Natriumsulfit bei dem Aufschluss durch Natriumbisulfit, Pyridin, Resorcin und Natrium-Xanthogenat ersetzt.

Die Stabilität der nach obigem Verfahren erhaltenen Cellulose-Hemizellulosen-Komplexe gegenüber den Aufschlussmitteln berechtigt zu der Annahme, dass diese Komplexe auch während des Aufschlusses keine Veränderung erlitten haben. Deshalb wurden diese Zellwandbestandteile als native, d. h. als natürlich in der Pflanze vorkommende, betrachtet und als Skelettsubstanz bezeichnet.



Die Skelettsubstanzen bestehen ganz allgemein aus einem Carboxyltragenden Teil, schwerlöslichem Xylan und aus Cellulose.

Durch das Studium der Einwirkung von Laugen verschiedener Konzentrationen auf die Skelettsubstanz der Rotbuche (*Fagus Silvatica*) konnte noch gezeigt werden, dass zwischen dem schwerlöslichen Xylan und der Cellulose die stöchiometrische Beziehung 1:3 besteht, womit wir zum ersten Male beweisen konnten, dass die verschiedenen Bestandteile der Skelettsubstanz der *Fagus Silvatica* chemisch miteinander verbunden sind. Aufschluss von Rotbuche durch Chlordioxyd und Natriumsulfit bei pH 6,8.

60 gr. gesiebtes Buchenholz wird 26 Stunden lang in 0,2% Chlordioxydlösung stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren und Wässern der Substanz wurden bei der ersten Sulfitbehandlung 72 ccm einer 30% Natriumsulfitlösung bis zur Konstanz von pH 6,8 verbraucht. Nachdem pH 6,8  $\frac{1}{2}$  Stunde konstant geblieben war, wurde die Substanz ausgewaschen und nochmals  $\frac{1}{2}$  St. auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt.

Die	II Chlordioxydbehandlung	70 Stunden	verbraucht	59 ccm 30% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
»	III	»	42	» 30
»	IV	»	29	» 27
»	V	»	44	» 28,5
»	VI	»	40	» 23
»	VII	»	68	» 18
»	VIII	»	39	» 16

*Lagerversuch*

I Titer	1. 9,48	II Zurücktitriert	1. 9,38	} 9,39.
	2. 9,53	Verbraucht	2. 9,40	

Nach dem Auswaschen und Abpressen kam die Substanz zweimal je einen Tag unter Alkohol. Hierauf wurde sie drei Stunden im Wasser stehen gelassen, abgepresst und im Exsikkator mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 30 gr.

Aus den Versuchen, die in der Cellulosechemie (1930) No 3, 63 veröffentlicht wurden, ergab sich die Zusammensetzung der so dargestellten Skelettsubstanz der Rotbuche wie folgt:

15,29% Carboxyltragender Teil

18,11% schwerlösliches Xylan

66,60% Cellulose.

Aufschluss von Birke (*Betula Verrucosa*) mit 4% Natriumsulfit.

100 gr. gesiebtes Birkenholz wurde 24 Stunden mit 0,2 Chlordioxydlösung stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, wurde die Substanz gewässert und sodann mit 4% Natriumbisulfit (80 gr. in 2 Liter Wasser) eine Stunde auf dem Was-

serbad auf 60-70° C. erwärmt. Danach wurde es abfiltriert, ausgewaschen und eine Stunde mit frischem Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 12 Bisulfitbehandlungen war das erhaltene Material lagerbeständig. Nach dem Auswaschen und Abpressen wurde die Substanz zweimal in Alkohol und hierauf in Äther verschlossen und je einen Tag stehen gelassen. Nach dem Trocknen an der Luft ergab sich 160 gr. äthertrökene Substanz. Die Zusammensetzung der Skelettsubstanz war die folgende :

13,10% Carboxyltragender Teil  
19,40% schwerlösliches Xylan  
67,50% Cellulose

Ebenfalls wurde die Skelettsubstanz von Fichte dargestellt und erwies sich als bestehend aus:

4,70% Carboxyltragender Teil  
8,50% schwerlöslicher Teil  
86,80% Cellulose

Für die folgenden Versuche wurden die im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrockneten Skelettsubstanzen mit Pinzetten zerkleinert. Ihr Gehalt an glühbeständigen Verbindungen (Asche) wurde stets bestimmt und von jeder Einwage abgezogen. Die Stabilität der nach obigen Verfahren dargestellten Skelettsubstanzen war die folgende:

Buche dargestellt bei pH 6,8 0,20%  
Birke » » » 6,8 0,10%  
Buche dargestellt mit  $\text{ClO}_2$  u.  
Nauthogenat bei pH 6,8 0,19%

Man sieht, dass alle Skelettsubstanzen gegen die Aufschlussbedingungen stabil waren.

Ausserdem wurden die Skelettsubstanzen auf ihre Stabilität gegen 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  - Lösung geprüft.

Stabilität von Skelettsubstanzen gegen 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Buche dargestellt mit  $\text{ClO}_2$ —2%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  6.65%  
Buche pH 6,8 » » » 12.00%  
Birke pH 6,8 » » » 9.00%  
A horn pH 6,8 » » » 10.30%

Aus obigen Versuchen ist ersichtlich, dass sowohl die nach dem alten, als auch nach dem neuen Aufschlussverfahren dargestellten Skelettsubstanzen gegen 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  instabil waren. Sie sind nur dann stabil, wenn sie nichts mehr von dem Carboxyltragenden Anteil enthalten.

## ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐν τῇ ἀνωτέρω διατριβῇ περιγράφεται νέα μέθοδος ἀποχωρισμοῦ τῶν σκελετῶν φυτικῶν κυτταρικῶν μεμβρανῶν, ἣτις συνίσταται εἰς τὴν ἐπίδρασιν διαλύματος διοξειδίου χλωρίου ἐπὶ κονιοποιημένου ξύλου, ἔνθα ἡ λιγνίνη ὡς ὁμὰς ἀκορέστων ἐνώσεων ὀξειδοῦται.

Τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως ἀπομακρύνονται δι' ἐπίδρασεως ἀραιῶν ἀλκαλικῶν διαλυμάτων, τῶν ὁποίων ἡ pH δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίνει τὰ 6,8.

Ἡ ἐπίδρασις τοῦ διοξειδίου τοῦ χλωρίου ἐπαναλαμβάνεται, μέχρις ὅτου διὰ τοῦ τυφλοῦ πειράματος (Lagerversuch) γίνῃ καταφανῆς ἡ παντελῆς ἐξαφάνισις τῆς λιγνίνης.

Αἱ διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου προκύψασαι σκελετικαὶ οὐσίαι διαφόρων φυτικῶν μεμβρανῶν ἦσαν σταθεραὶ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν μέσων διαλυτοποιήσεως, ἐξ οὗ συνάγεται ὅτι διετήρησαν τὴν φυσικὴν (native) αὐτῶν κατάστασιν καὶ οὐδεμίαν ἀλλοίωσιν ὑπέστησαν κατὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῆς λιγνίνης.

## LITERATUR

E. SCHMIDT, —Der Papierfabrikant, 20, 675 (1928).

GROSS and BEVAN: Researches III 104, B 26, 2525 (1893).

E. SCHMIDT und B. GRAUMANN—54, 1863 (1921).

K. I. NEVROS, —Dissertation, München, 1929, S. 39-42.

SCHMIDT, MENIEL, K. NEVROS, JANDEBEUR.—Cellulosechemie, 3, (1930), S. 49-68.

K. A. Κς