

3. Die bisherigen Erklärungen des Assimilationsvorganges sind unbefriedigend; sie haben sich der experimentellen Prüfung gegenüber unzugänglich gezeigt, sodaß sie weder bewiesen noch widerlegt sind.

4. Die Synthese bei der Assimilation kann so erklärt werden, daß mit der Reduktion der Kohlensäure die Bildung einer Zweikohlenstoffatomkette gleichzeitig erfolgt, daß so als Hauptzwischenprodukt Glykolaldehyd entsteht und hieraus (oder seinem Isomeren) durch Kondensation Zucker und andere Pflanzenstoffe werden.

5. Die Annahme, daß Glykolaldehyd das wesentlichste Zwischenprodukt des Zuckeraufbaues ist, steht mit den uns bekannten Tatsachen besser im Einklang als die Formaldehydhypothese. Es gilt dies für den Zuckeraufbau sowohl aus Kohlensäure wie aus Pflanzensäuren.

6. Die Glykolaldehydannahme bedarf noch des Beweises.

Die Chemie der pflanzlichen Zellmembran.

Eine historisch-kritische Betrachtung.

Von

Fr. Hühn in Osnabrück.

Während noch Ende der 80-er Jahre des vorigen Jahrhunderts von R. Reiß darüber geklagt wurde, daß das Gebiet der Cellulose in der Chemie als ein sehr vernachlässigtes bezeichnet werden müsse, ist die Literatur der Cellulosechemie gegenwärtig derartig angeschwollen, daß ihr eingehendes Studium und ein aufmerksames Verfolgen der neu hinzukommenden Veröffentlichungen nötig ist, um über die verschiedenen, oft einander ganz entgegengesetzten Ansichten, die auf diesem Gebiete vertreten werden auf dem Laufenden zu bleiben.

Es ist deshalb vielleicht nicht unangebracht, den Lesern dieser Zeitschrift einen kurzen Überblick über die Theorien der Cellulosechemie zu vermitteln. Gerade in der dem Altmeister J. König gewidmeten Nummer dieser Zeitschrift einen die Chemie der pflanzlichen Zellmembran behandelnden Aufsatz zu bringen, erscheint um so mehr als Ehrenpflicht, als J. König in der Reihe jener Forscher, denen wir Aufklärung und Erfolge auf diesem so schwierigen Gebiet der Pflanzenchemie verdanken, mit an erster Stelle steht.

Die Cellulose wurde 1844 von Payen als eine der Stärke isomere Substanz von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ erkannt, nachdem Braconnot bereits 1819 entdeckt hatte, daß bei der Hydrolyse dieser Substanz Glykose entsteht, und nachdem H. v. Mohl im Jahre 1840 seine Beobachtungen „Über die blaue Färbung der vegetabilischen Zellmembran durch Jod“ veröffentlicht hatte. Die Payen'sche Ansicht wurde durch Untersuchungen von Mulder gestützt, der zu dem Ergebnis gelangte, daß die Membranen aller jugendlichen Pflanzenorgane aus Cellulose in nahezu reinem Zustande bestehen. Auch H. v. Mohl schließt sich in seinem 1847 erschienenen Aufsätze „Bildet die Cellulose die Grundlagen sämtlicher vegetabilischen Membranen?“ der Payen'schen Einheitstheorie an, indem er diejenigen Fälle, in welchen die Blaufärbung der Cellulose durch Jod und Schwefelsäure erschwert

oder unmöglich gemacht ist, auf die Einlagerung von „inkrustierten Substanzen“ zurückführt.

Dieser einheitliche Standpunkt war jedoch noch kein Jahrzehnt festgehalten worden, als die Gewalt der Tatsachen auf Spaltungen des Begriffes der Cellulose hinzudrängen schien.

Nägeli ging 1858 soweit, daß er den chemischen Unterschied zwischen Stärke und Cellulose gänzlich fallen ließ und Stärkekörner und Zellmembran für die gleichen Kohlenhydrate hielt, die sich nur durch die Art ihrer Kombination oder Kondensation unterschieden. Gewissermaßen als Zwischenglied zwischen Stärke und Cellulose dachte sich Schleiden das Amyloid, das durch Jod und Schwefelsäure violett gefärbt wird.

Fast gleichzeitig mit Nägeli trat der Franzose Frémy gegen die einheitliche Natur der Grundsubstanz aller Pflanzengewebe auf. Er unterschied Cellulosegewebe, Pektosegewebe, Epidermal- oder Cuticulargewebe und Vasculargewebe.

Der drohenden Begriffsverwirrung wurde von einer Reihe von Forschern nachhaltig und überzeugend entgegengetreten. Kabsch trat für eine einheitliche Zellsubstanz ein, wenn er es auch für mehr als wahrscheinlich hielt, daß die Cellulose in verschiedenen Modifikationen vorkomme. Sachs betonte ebenfalls die chemische Einheitlichkeit des Begriffes der Cellulose, deren physiologische Funktionen trotzdem verschieden sein könnten, sie diene der Pflanze teils als Stütz-, teils als Nährgewebe. Frank hebt in einer Arbeit „Über die anatomische Bedeutung und die Entstehung der vegetabilischen Schleime“ ausdrücklich hervor, daß die Cellulose sowohl wie das Pflanzengummi in zahlreichen Modifikationen vorkomme, die Familie der Kohlenhydrate mithin einen ähnlichen Reichtum von Isomerien aufzuweisen schiene, wie die vegetabilischen Kohlenwasserstoffe. Dementsprechend spielten Cellulose wie die Gummiarten im Pflanzengewebe die verschiedenste Rolle; beide könnten bald als Bestandteile der Zellwand, bald als Zellinhalt auftreten.

1863 fanden Nägeli und Schwendener, daß die vegetabilischen Zellmembranen in vielen Fällen aus zwei isomeren, innig miteinander gemengten Bestandteilen von ungleicher Löslichkeit beständen. Die leichter lösliche Form der Cellulose werde teils schon durch kaltes oder heißes Wasser, in anderen Fällen durch Einwirkung von verdünnten Säuren in Lösung gebracht. Etwa die gleiche Ansicht wurde 1886 von Wieler vertreten, welcher annimmt, daß auch in Zellwänden, die nicht mit inkrustierenden Substanzen versehen, sondern nur aus Cellulose aufgebaut sind, diese in mehreren physikalisch und chemisch verschiedenen Modifikationen auftritt. Die leichter lösliche Form der Cellulose wurde damals vielfach Holzgummi genannt. Reiß fand sie 1889 in zahlreichen Samen und wies nach, daß sie bei der Keimung der Samen aufgelöst werde, sie diene hier mithin als Reservestoff für die Ernährung, weshalb R. Reiß sie als Reservecellulose bezeichnete. Er gewann aus ihr einen Zucker, den Emil Fischer als Mannose identifizierte.

J. König, der im Jahre 1870 mit einer gemeinsam mit Th. Dietrich veröffentlichten Arbeit „Über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit der neben der Cellulose in der Rohfaser des Wiesenheus vorkommenden Substanz“ in die Reihe der Celluloseforscher eingetreten war, ist sich alsbald darüber klar gewesen, daß der Umstand, daß die Cellulose in Modifikationen von verschiedener Löslichkeit vorkommt, die analytische Bestimmung der Cellulose erschweren muß. Er schreibt 1873 in einer Arbeit „Die Bestimmung der Cellulose und ihre Mängel“: „Es ist bekannt, daß die Cellulose

in zwei oder mehr Modifikationen vorkommt, von denen die eine wahrscheinlich eher in Zucker umgewandelt wird als die anderen. Es hat den Anschein, als wenn durch die Behandlung der Futterstoffe mit $1\frac{1}{4}\%$ -iger Schwefelsäure und Kalilauge ein Teil der Cellulose oder ein Stoff von gleicher Elementarzusammensetzung in Lösung geht.“

Eine andere Schwierigkeit bei der Bestimmung und Reingewinnung der Cellulose lag darin, daß die Pflanzenzellmembranen sie nur in den seltensten Fällen rein enthalten, vielmehr kommt sie meist in Begleitung inkrustierender Substanzen vor. Als solche waren Fr. Schulze's Lignin (mit $55,3\%$ Kohlenstoff), Mitscherlich's Suberin (mit $62\text{—}67\%$ Kohlenstoff) und Frémy's Cutin (mit $73,7\%$ Kohlenstoff) bereits seit den 50-er Jahren bekannt. Welcher Art diese Verbindungen jedoch waren, ob sie nur neben der Cellulose vorkommen oder mit dieser verestert oder sonstwie verbunden sind, und ob sie immer und in allen Pflanzen die gleiche Zusammensetzung besitzen, das war noch nicht ermittelt worden.

Man wußte zunächst nur, daß jene Verbindungen einen weit höheren Kohlenstoffgehalt als die Cellulose besaßen und daß das Lignin der Oxydation, vielleicht auch der Einwirkung von Alkalien zugänglich war. Auf diesen Grundlagen war man bei der Suche nach analytischen oder technischen Verfahren zur Gewinnung von reiner Cellulose gezwungen, empirisch vorzugehen.

Die ältesten zu diesem Zwecke ausgearbeiteten Verfahren beruhen auf der Anwendung von Oxydationsmitteln; als die bekanntesten verdienen genannt zu werden: Fr. Schulze's Mazerationsverfahren mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (1857), die Oxydation mit Bromwasser nach Hugo Müller (1877) und neuerdings die Behandlung mit Chlorgas nach Cross und Bevan (1893). Der hinterbleibende Oxydationsrückstand wurde und wird als um so reinere Cellulose angesehen, je weißer er ist. Daneben hatte die unter dem Namen Weender Verfahren bekannte Bestimmung der Rohfaser durch Behandeln des Zellstoffmaterials mit je $1\frac{1}{4}\%$ -iger Schwefelsäure und Kalilauge (Henneberg-Stohmann, 1867) eine weite Verbreitung erlangt. Das Prinzip dieses Verfahrens ist die Reinigung der Cellulose von ihren Begleitstoffen durch Hydrolyse der letzteren, wodurch es sich von den Oxydationsverfahren grundsätzlich unterscheidet. Man war sich jedoch lange Zeit hindurch nicht darüber klar, daß dieser Unterschied ganz außerordentlich wichtig und wesentlich ist. R. Reiß gibt an, daß ältere Forscher nach dem Schulze'schen Mazerationsverfahren in Steinnußspänen $75\text{—}81\%$ Cellulose gefunden haben, während Johnson, Holdefleiß und Liebscher nach dem Weender Verfahren nur $5\text{—}32\%$ Rohfaser fanden. „Der geringe Rohfasergehalt in diesen Analysen scheint mit Ausnahme von Liebscher niemanden aufgefallen zu sein. Dieser hat die Späne unter dem Mikroskop angesehen und auf den Widerspruch zwischen der geringen Menge Rohfaser und den stark verdickten Zellwänden hingewiesen. Er erklärt sich denselben, indem er annimmt, daß hier Cellulose in reinsten Form, aber in einer leicht löslichen Modifikation vorliege . . . So ergibt sich aus diesen Analysen, daß zur Bestimmung der Rohfaser bzw. der Cellulose aus den Spänen der Steinnuß die Weender Methode nicht anwendbar ist.“ Ähnlichen Unstimmigkeiten begegnet man in der Literatur bezüglich des Rohfasergehaltes des dickwandigen Endosperms des Ölpalmsamens, aus welchem nach dem Weender Verfahren $14\text{—}18\%$ Rohfaser, durch Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali nach Hoffmeister aber $38\text{—}48\%$ Cellulose erhalten worden sind.

Was war nun reine Cellulose, der nach der Oxydation oder der nach der Hydrolyse hinterbliebene Rückstand? Wurde die Cellulose durch die Hydrolyse angegriffen? War es angesichts des verschiedenen Verhaltens ihrer Modifikationen überhaupt möglich, die Gesamtmenge der Cellulose analytisch zu fassen?

Der analytischen und physiologischen Chemie aus diesen Schwierigkeiten herausgeholfen zu haben, ist hauptsächlich das Verdienst der drei deutschen Forscher E. Schulze, B. Tollens und J. König.

Wie ein roter Faden zog sich durch die Mehrheit der bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete der Celluloseforschung die Erkenntnis von dem verschiedenen Verhalten der Cellulose oder celluloseähnlicher Stoffe gegen hydrolytische Einwirkung. Ein Teil der Zellmembran widerstand der Behandlung mit verdünnten Säuren, ein anderer aber, der die gleiche empirische Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ wie die Cellulose besaß, ging in Lösung. Wollte man, was angesichts des chemischen Verhaltens von reiner Cellulose, wie sie in Baumwolle oder Filtrierpapier vorliegt, richtig schien, die Bezeichnung „Cellulose“ für eine ganz bestimmte, chemischen Reaktionen nur schwer zugängliche Modifikation jenes Kohlenhydrates reservieren, so mußte man die leichter löslichen Modifikationen als besondere Gruppe davon abtrennen und durch einen besonderen Namen kennzeichnen.

Dies tat E. Schulze, indem er 1892 für diese Stoffe die zusammenfassende Bezeichnung Hemicellulosen einführte. Er verstand darunter zunächst allerdings nur die Anhydride solcher Zuckerarten, bei deren durch Kochen mit 2—3%iger Schwefelsäure bewirkter Hydrolyse Galaktose, Mannose, Arabinose und Xylose entstanden, später wurde jedoch auch Glykose von Tollens sowohl wie auch von E. Schulze selbst mehrfach als Hydrolyseprodukt von Hemicellulosen erhalten, womit sichergestellt war, daß auch die Cellulose selbst in mehreren Modifikationen oder Kondensationsformen auftritt, die den Hemicellulosen zuzurechnen sind.

Das Jahr 1893 ist insofern ein Merkstein in der Geschichte der Cellulosechemie, als B. Tollens auf das häufige Vorkommen von Pentosanen in der Pflanzenzellmembran aufmerksam machte und den Weg zu ihrer Bestimmung wies. Das bedeutete einen gewaltigen Schritt vorwärts. J. König erkannte sofort die Wichtigkeit dieser Entdeckung und ging alsbald daran, sie für die chemische Analyse der Futter- und Nahrungsmittel nutzbringend zu verwerten. Er war es, der in einer 1897 gemeinsam mit R. Großmann veröffentlichten Arbeit den Pentosanen den ihnen gebührenden Platz unter den Bestandteilen der pflanzlichen Zellwandung anwies. J. König und R. Großmann fanden, daß ein beträchtlicher Teil der Pentosane verhältnismäßig leicht hydrolysierbar ist und schon durch überhitzten Wasserdampf, durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure, desgleichen durch das Weender Rohfaserverfahren in Lösung gebracht wird. Auch durch Diastase und durch Pepsin-Salzsäure bei 37—40° wurden deutliche Mengen der in den Futtermitteln vorhandenen Pentosane gelöst. Die Pentosane sind also offenbar den Hemicellulosen zuzurechnen; sie sind zum Teil der Verdauung zugänglich und müssen demgemäß bewertet werden. Auf jeden Fall unterscheiden sie sich von den Rohfaserbestandteilen, und es ist wünschenswert, sie als besondere Gruppe besonders zu bestimmen.

Das Weender Verfahren hinterläßt nun aber in vielen Fällen eine Rohfaser, in der noch beträchtliche Pentosanmengen enthalten sind. Das ist ein offener Übelstand, denn einmal gehören die Pentosane physiologisch nicht zur Rohfaser, und zweitens kommt, falls eine Sonderbestimmung der Pentosane ausgeführt wird, der in

der Rohfaser verbliebene Teil derselben doppelt zum Ausdruck, nämlich einmal als Bestandteil der Rohfaser, das andere Mal als Teil der Gesamt-Pentosane.

Das Bestreben J. König's war deshalb darauf gerichtet, das Weender Verfahren durch ein anderes zu ersetzen. Seinen rastlosen Arbeiten sollte bald der Erfolg beschieden sein. Kaum ein Jahr später konnte die neugegründete „Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel“ in ihrer ersten Nummer vom Januar 1898 als ersten Originalartikel eine Arbeit J. König's bringen, betitelt „Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in den Futter- und Nahrungsmitteln“. J. König gibt darin bekannt, daß man durch einstündiges Dämpfen oder Kochen von 3 g Substanz mit 200 ccm eines Gemisches von 20 g konzentrierter Schwefelsäure in 1 Liter Glycerin vom spez. Gew. 1,230 bei 3 Atm. Druck bzw. bei 131—133° eine Rohfaser erhält, die ganz oder fast ganz frei von Pentosanen ist. Das Verfahren von J. König ergibt in den meisten Fällen annähernd dieselbe Rohfasermenge wie das Weender Verfahren, doch sind beide Rohfasern ihrer chemischen Zusammensetzung nach durchaus verschieden. Der Kohlenstoffgehalt der Rohfaser nach J. König ist durchweg höher als der der Weender Rohfaser. Diese enthält also relativ geringere Mengen der Lignine, von denen aber bekannt ist, daß sie um so unverdaulicher sind, je höher ihr Kohlenstoffgehalt ist. Eine Ermittlung der unverdaulichen Bestandteile der Pflanzenzellmembran nach dem Weender Verfahren erscheint daher weniger zuverlässig als nach dem Glycerin-Schwefelsäure-Verfahren von König.

Auch die praktischen Vorteile liegen auf seiten des König'schen Verfahrens, von dem noch heute gilt, was ihm J. König 1898 als Empfehlung mit auf den Weg gegeben hat: „Der Umstand, daß man mit einer einzigen Kochung oder Dämpfung fertig ist, daß die glycerinhaltigen heißen Flüssigkeiten — auch bei stärke- und ölreichen Futterstoffen, und zwar letztere ohne vorherige Entfettung — schnell und klar filtrieren, bietet gegenüber dem alten Verfahren so große Vorteile, daß jeder Analytiker, der häufig Rohfaserbestimmungen auszuführen hat, sich alsbald mit dem neuen Verfahren befrenden wird.“

Daß die Pentosane tatsächlich größtenteils verdaulich sind, war für Tiere inzwischen von O. Kellner und anderen Forschern nachgewiesen worden; in Gemeinschaft mit Fr. Reinhardt stellte J. König es nunmehr auch für Menschen fest. Damit wurde begründet, daß die Pentosane in physiologischer Hinsicht sich von dem unverdaulichen Teil der Rohfaser unterscheiden.

Die König'sche Rohfaser enthält in der Hauptsache nur die gegen Angriffe chemischer und physiologischer Art indifferente „währe“ Cellulose und den der hydrolytischen Aufspaltung unzugänglichen Teil der Lignine. Letzteren durch Oxydation quantitativ von der Cellulose zu trennen, erschien als nächstliegendes Ziel. Zu dem Zwecke nahm J. König die bereits in den 1870-er Jahren von ihm begonnenen Oxydationsversuche im Jahre 1902 wieder auf. Zahlreiche Versuche verliefen, wie damals, ohne befriedigende Ergebnisse, schließlich aber wurde gefunden, daß bei Verwendung von verdünntem Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung und bei nicht zu langer Einwirkung ein Angriff auf die Cellulose nicht erfolgte. Damit war die Frage der quantitativen Trennung des Ligninkomplexes von der Cellulose gelöst, und das Bestimmungsverfahren konnte 1903, ebenfalls in dieser Zeitschrift, veröffentlicht werden.

Bald aber stellte sich heraus, daß der nach Oxydation der Rohfaser hinterbliebene

Teil doch noch nicht immer reine Cellulose war, vielmehr bei daraufhin untersuchten Futtermitteln (Wiesen- und Kleeheu) einen höheren Kohlenstoffgehalt besaß, als der reinen Cellulose zukommt. In Gemeinschaft mit A. Fürstenberg und R. Murdfield ging J. König diesem Problem nach. Der von den Ligninen befreite Oxydationsrückstand wurde mit Kupferoxyd-Ammoniak behandelt, worin sich die Cellulose löste, während ein sie begleitender Stoff ungelöst zurückblieb. Er wurde untersucht und erwies sich als ein zu 77% verseifbarer, ester- und wachsartiger Körper mit 68—70% Kohlenstoff und 10—12% Wasserstoff; in Anlehnung an das auf ähnliche Weise erhaltene „cutine“ Frémy's wurde er Cutin genannt. Vom Suberin unterscheidet er sich dadurch, daß er größtenteils verseifbar ist. Tierversuche ergaben, daß die Verdaulichkeit der Rohfaser im umgekehrten Verhältnis zu ihrem Gehalt an Cutin steht. J. König nimmt an, daß das Cutin, ebenso wie das Lignin die Verdaulichkeit der Cellulose dadurch beeinträchtigt, daß es in oder um die Wandung der Zellmembran so gelagert ist, daß es die Einwirkung der Verdauungssäfte erschwert.

Die König'sche Rohfaser besteht somit aus Cellulose, Lignin und Cutin, deren Trennung und Einzelbestimmung durch das von J. König ausgearbeitete Verfahren ermöglicht ist.

Um genauere Kenntnis über die Art der durch das Rohfaserverfahren gelösten Hemiverbindungen zu erlangen, wandte J. König sich jetzt zunächst der Erforschung jener dunklen Gruppe zu, die den vorsichtigen Namen „Stickstofffreie Extraktstoffe“ führt. In einer gemeinsam mit W. Sutthoff ausgeführten Arbeit wurde festgestellt, daß der Kohlenstoffgehalt sämtlicher untersuchten Substanzen (Grasheu, Kleeheu, Bollmehl, Treber) stieg, wenn die Substanzen nacheinander mit Äther, dann mit kaltem Wasser ausgezogen, dann mit Wasser 3 Stunden bei 4 Atm. Druck gedämpft wurden, er fiel dann dagegen in der Rohfaser. Sowohl die durch Dämpfen mit Wasser wie die mit Glycerin-Schwefelsäure gelösten stickstofffreien Extraktstoffe hatten einen erheblich höheren Kohlenstoffgehalt, als ihn normale Hexosane und Pentosane verlangen. Neben der Summe der bestimmbaren Anteile der stickstofffreien Extraktstoffe (Zuckerarten, Dextrine, Pentosane, organische Säuren usw.) schloß also diese Gruppe einen nicht unbedeutenden Teil an Stoffen ein, deren Bestimmung kaum möglich war. Ihrem hohen Kohlenstoffgehalt nach mußten sie den Ligninen zugerechnet werden. Dieser Teil der Lignine aber verhält sich den Hemicellulosen ähnlich, denn er wird durch das Rohfaserverfahren nach König gelöst. Die jetzige Analyse der Futter- und Nahrungsmittel gibt uns daher keinen Aufschluß über ihren wirklichen Gehalt an Ligninen, wenn man darunter Verbindungen mit mehr als 44,44 bzw. 45,5% Kohlenstoff, dem Kohlenstoffgehalt eines normalen Hexosans (Cellulose) bzw. der normalen Pentosane versteht. Ein Teil dieser Stoffe wird durch Wasser unter Druck, ein weiterer durch Glycerin-Schwefelsäure nach König gelöst, ein dritter nur bleibt in der Rohfaser zurück. Demnach ist erwiesen, daß auch die Lignine in verschiedenen Kondensationsformen vorkommen, analog den normalen Hexosanen, bei welchen wir die wahre Cellulose von den leichter angreifbaren Hemicellulosen zu unterscheiden haben.

Die Annahme der Existenz von Hemiligninen neben „wahren“ Ligninen sollte bald durch eine weitere Arbeit J. König's auf diesem Gebiete vollauf bestätigt werden. Veranlassung dazu bot eine im Jahre 1909 erschienene Schrift von M. Renker „Über Bestimmungsmethoden der Cellulose“. Renker hatte einige Zellstoffmaterialien

(Baumwolle, Jute, Sulfitzellstoff) nach mehreren der gebräuchlichsten Cellulosebestimmungsverfahren behandelt. Von der Ansicht ausgehend, daß seine Substanzen von vornherein recht reine Cellulosen wären, glaubte er sehr hohe Ausbeuten an Cellulose erwarten zu müssen. Da ihm das König'sche Verfahren in dieser Hinsicht zu versagen schien, lehnte er es ganz ab. Dagegen empfahl er das Verfahren von Cross und Bevan, dessen Hauptprinzip die Behandlung des Rohmaterials mit Chlorgas ist. Auf eine quantitative Prüfung, insbesondere auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und der Pentosane in seinen Präparaten, hat Renker sich nicht eingelassen.

Um diese Art zu untersuchen und zu beurteilen zu verstehen, muß zurückgegriffen werden auf Arbeiten, die etwa zu jener Zeit entstanden sind, als man im Zweifel war, ob der durch Oxydation oder der durch Hydrolyse gereinigte Rückstand als reine Cellulose zu gelten hatte.

Eine Reihe von Forschern hat sich auf die Annahme des Begriffes der Hemicellulosen in seinem vollsten Umfange mit Ausdehnung auch auf gewisse Modifikationen der Cellulose selbst nicht eingelassen, steht vielmehr auf dem Standpunkt, daß der nach Oxydation einer Zellmembran hinterbleibende Rückstand ihre Cellulose darstellen.

Reine Cellulose in der einfachen Form des polymeren Glykosans soll aber nur in der Baumwolle natürlich vorkommen, die eine in der Natur nicht zum zweiten Mal erreichte Idealform der Cellulose darstellt. In allen übrigen Pflanzenzellmembranen soll die Cellulose mit anderen Stoffen chemisch verbunden, gewissermaßen verestert sein, derartig, daß das ganze Zellhautgewebe, wenn es durch Behandlung mit Wasser, Alkohol, Benzol etc. von den darin löslichen Stoffen befreit worden ist, eine einheitliche chemische Verbindung darstellt, deren eine Komponente die Cellulose ist, während die anderen Komponenten in den verschiedenen Pflanzen und Pflanzenteilen verschieden sein sollen.

Als Vertreter dieser Auffassung sind in erster Linie die Engländer Cross und Bevan zu nennen, denen sich die Franzosen Francis Beltzer und Jules Persoz anschließen. Von älteren deutschen Forschern stehen F. Hoppe-Seyler und G. Lange auf ähnlichem Standpunkt, neuerdings scheint auch C. G. Schwalbe, der sich bisher allerdings mehr mit dem Studium von künstlichen Derivaten reiner Cellulose beschäftigt hat, die Anschauungen von Cross und Bevan zu eigen machen zu wollen.

Cross und Bevan unterschieden früher drei Arten von Cellulose, nämlich Baumwolle-, Jute- und Strohcellulose. Sie erkannten aber bei der Prüfung weiterer Zellstoffmaterialien, daß diese immer wieder von anderer Beschaffenheit und Zusammensetzung waren, oder, um mit Cross und Bevan zu reden, daß es in der Natur noch viel mehr „Arten“ von Cellulose gäbe. Sie sahen sich demnach beim weiteren Ausbau ihrer Theorie zu einer anderen Benennung ihrer Cellulosearten genötigt und kamen bei dem gleichzeitigen Versuch der Gruppierung von einander nahestehenden Arten zu folgender Einteilung ihrer zusammengesetzten Cellulosen:

1. Lignocellulosen, wozu die Holzarten, Stroh und die Jute gehören sollen.
2. Pectocellulosen, enthalten in den meisten Gräsern und vielen Faserstoffen, wie Flachs, Hanf, Ramie, Kapok usw.
3. Mucocellulosen in Algen, Flechten, Obst- und Hülsenfrüchten, Wurzeln und Knollen.

4. Adipocellulosen im Kork.

5. Cutozellulosen, wozu sie die Epidermis von Blättern und Stengeln rechnen. Die Tatsache, daß sich aus den meisten Zellstoffmaterialien bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol abspalten läßt, wird von Cross und Bevan zwar berücksichtigt, doch glauben sie nicht, daß die Pflanzen die dem Furfurol entsprechenden Mengen Pentosane als solche enthalten. Sie sind vielmehr der Ansicht, daß mindestens ein Teil des Furfurols aus der Cellulose selbst stamme, die in ihrem Molekül furfurolliefernde Gruppen enthalte. Sie begründen diese Annahme damit, daß es möglich ist, reine Cellulose durch Oxydation teilweise derartig umzuwandeln, daß sich aus dem erhaltenen Oxydationsprodukt mehr Furfurol abspalten läßt, als zuvor das Ausgangsmaterial lieferte.

J. König und F. Hühn haben diese Behauptung nachgeprüft und gefunden, daß es ganz außerordentlich schwierig ist, die theoretisch natürlich sehr leicht denkbare oxydative Umwandlung eines Hexosans zum Pentosan praktisch bei der Cellulose zu erreichen. Mit so starken Oxydationsmitteln wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd oder Chlorgas gelang dies nicht, nur nach Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure war eine ganz minimale Zunahme der Furfurolbildung aus reiner Cellulose nachweisbar.

Da die Cellulose nun aber nach Ansicht von Cross und Bevan zur Bildung von Furfurol liefernden Gruppen „neigt“, so schließen sie, daß mit der Bildung solcher Gruppen auch in der Natur zu rechnen sei. Cross und Bevan haben sich mit dieser Auffassung in ganz unnötige Schwierigkeiten verwickelt, aus denen sie sich dadurch herauszuhelfen suchen, daß sie eine derartige „Cellulose“ als eine Furfuroid-methylenverbindung von der Zusammensetzung $C_5H_8O_3 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle CH_2$ auffassen. Es scheint uns, daß sie den Gordischen Knoten, den sie selber knüpften, damit nicht gelöst, sondern mit dem zweischneidigen Schwerte chemischer Kombinationsphantasie in ganz unwahrscheinlicher Weise zerschnitten haben. Den Beweis für ihre spitzfindige Auffassung sind sie bis jetzt schuldig geblieben, und sie werden ihn auch weiterhin schuldig bleiben.

Auf der von Cross und Bevan geschaffenen Grundlage kann nun dem Analytiker jeder weiß aussehende Zellstoffrückstand als „Cellulose“ recht sein, denn bei einer quantitativen Prüfung wird der Rückstand niemals als unrein, sondern stets nur als zugehörig zu dieser oder jener Gruppe der zusammengesetzten Cellulosen erkannt werden. Von dieser Anschauung ausgehend, mußte man dahin kommen, daß man nur dasjenige Cellulosebestimmungsverfahren als brauchbar erklären konnte, das bei Erzielung eines möglichst weißen Rückstandes die größte Ausbeute ergab.

Um dieser Auffassung, von der Renker in seiner oben erwähnten Arbeit „Über Bestimmungsmethoden der Cellulose“ ausgegangen war, entgegenzutreten, ließ J. König durch Fr. Hühn ein umfangreiches Material von Holzarten und Faserstoffen einer Reihe der gebräuchlichsten Cellulosebestimmungsverfahren unterwerfen, die so ausgewählt waren, daß sie sich in drei Gruppen von grundsätzlicher Verschiedenheit sondern ließen:

1. Verfahren, die sich der Hydrolyse bedienen. Solche sind die Rohfaserbestimmungen nach dem Weender Verfahren und nach dem Glycerin-Schwefelsäure-Verfahren von J. König.

2. Auf Anwendung von Oxydationsmitteln beruhende Verfahren, wie die

Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure von Franz Schulze, mit Bromwasser nach Hugo Müller, mit Chlorgas nach Cross und Bevan.

3. Verfahren, die sich der kombinierten Wirkung von Hydrolyse und Oxydation bedienen, wie sie von J. König (Oxydation der nach König erhaltenen Rohfaser mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung) und von B. Tollens (Oxydation der Weender Rohfaser mit verdünnter Salpetersäure) ausgearbeitet sind.

Die bei allen diesen Verfahren erhaltenen Rückstände wurden qualitativ und quantitativ darauf geprüft, ob und inwieweit sie reine Cellulose waren.

Es stellte sich in lückenloser Beweisfolge an allen Untersuchungsmaterialien heraus, daß durch die Oxydation nur Lignine, durch die Hydrolyse nur Hemiverbindungen (Pentosane, Hemicellulosen, Hemilignine) angegriffen bzw. entfernt wurden. Die Pentosane wurden als Furfurol-Phloroglucid nach Tollens bestimmt, die Abwesenheit von Hemicellulosen konnte nur dann als sicher angenommen werden, wenn die ihnen im Verhalten nahestehenden Pentosane nicht mehr oder nur noch in Spuren nachweisbar waren. Die Gegenwart von Ligninen, für die es charakteristisch ist, daß sie Alkylgruppen — man weiß allerdings nicht, wieviele — in ihrem Molekül enthalten, wurde durch Bestimmung der Methylzahl nach Benedikt-Bamberger nachgewiesen. Ferner wurden die Ergebnisse der Elementaranalyse und Wärmewertbestimmung zur Beurteilung der Cellulosepräparate herangezogen. Reine Cellulose enthält 44,44% Kohlenstoff und 6,17% Wasserstoff und liefert bei der Verbrennung 4292 g Calorien. Bei der Prüfung der Rohfasern fand sich, was man schon wußte, bestätigt, daß die Weender Rohfasern von pentosanhaltigen Ausgangsmaterialien durchweg noch sehr beträchtliche Mengen von Pentosanen enthielten, also nachweisbar nicht frei von Hemicellulosen waren. Infolgedessen war es ausgeschlossen, nach dem Vorschlage von Tollens aus diesen Rohfasern durch Oxydation mit Salpetersäure reine Cellulose zu gewinnen, denn die in der Weender Rohfaser noch vorhandenen Pentosane und Hemicellulosen waren dadurch nicht zu beseitigen.

Das einzige Verfahren, das alle zur Gewinnung reiner Cellulose nötigen Bedingungen erfüllte und auch tatsächlich in allen Fällen reine Cellulose lieferte, war das Verfahren von J. König, und zwar deshalb, weil es von der durch Dämpfen mit Glycerin-Schwefelsäure gewonnenen Rohfaser ausgeht; diese allein ist praktisch frei von Pentosanen und Hemiverbindungen, sie besteht nur aus Cellulose neben Ligninen, die durch Oxydation leicht zu entfernen sind.

Das König'sche Verfahren lieferte an wahrer Cellulose aus chemisch nicht vorbehandelter Baumwolle 88,3%, aus Flachs und Hanf 72—73%, aus Jute 54%, aus den Hölzern von Buche, Eiche, Tanne 35—38%. Der Cellulosegehalt der Hölzer erscheint auf den ersten Blick überraschend gering, doch wurden andererseits derartig große Mengen von Pentosanen und Ligninen darin festgestellt, daß die Ausbeute an reiner Cellulose tatsächlich nicht größer sein konnte. Auch der Verlust von fast 12% bei natürlicher Baumwolle darf dem Verfahren nicht als Nachteil angerechnet werden, er ist im Gegenteil nur ein Beweis dafür, daß die Cellulose auch in der Baumwolle nicht durchweg gleichartig kondensiert ist, vielmehr auch in dieser Übergänge und Abstufungen zur Hemicellulose hin enthalten sind. Das Vorhandensein der letzteren hängt von dem Reifestadium ab, in welchem die Baumwolle geerntet ist. Je jünger die Baumwollfaser ist, desto zarter, das heißt reicher an Hemicellulosen ist sie, je länger man sie an den Stauden reifen läßt, desto härter und widerstandsfähiger, aber auch brüchiger und deshalb für praktische Zwecke ungeeigneter wird

die Faser. Daher wäre es umgekehrt ein Mangel des Verfahrens, wenn die Hemicellulosen der absichtlich vor der Vollreife geernteten Baumwolle damit nicht nachgewiesen werden könnten. Durch die Untersuchungen von König und Hühn ist einwandfrei festgestellt worden, daß es gelingt, aus den verschiedensten Zellstoffmaterialien stets dieselbe, chemisch sich völlig gleichartig verhaltende reine Cellulose zu gewinnen, wenn man der zur Entfernung der Lignine notwendigen Oxydation eine zur Entfernung der Hemicellulosen und Pentosane geeignete Hydrolyse vorausgehen läßt.

Es ist überraschend, daß gerade der Forscher, dem wir die Kenntnis von dem häufigen Vorkommen der Pentosane in der Pflanzenzellenmembran verdanken, trotzdem auch jetzt noch der Ansicht zu sein scheint, daß ein Oxydationsverfahren, und zwar das von Cross und Bevan, im allgemeinen die richtigsten Werte bei der Ermittlung des Cellulosegehaltes liefere. Tollens hat gegen das Chlorverfahren eigentlich nur einzuwenden, daß es umständlich und gesundheitsschädlich ist, im übrigen aber sind ihm die nach diesem Verfahren erhaltenen Zahlen für die Celluloseausbeute derart maßgebend, daß er Wert darauf legt, auch mit seinem, auf der Kombination einer Hydrolyse und Oxydation beruhenden, also prinzipiell richtigerem Verfahren, zu denselben Zahlen zu gelangen. Natürlich gelingt ihm das um so weniger, je mehr Hemicellulosen und Pentosane in den Rohmaterialien enthalten sind. Tollens sieht sich also genötigt, einen korrigierenden Multiplikationsfaktor, und zwar jedesmal einen anderen Multiplikationsfaktor anzuwenden, um von seinen Zahlen auf die von Cross und Bevan zu kommen. Diese Inkongruenz ist Tollens selber zwar auch schon aufgefallen, der Schluß aber, den er daraus zieht, ist nur der, daß ihm „der Besitz wirklich richtiger Faktoren“¹⁾ erforderlich scheint. Nach unseren bisherigen Ausführungen ist es einleuchtend, daß Tollens eher den Stein der Weisen als den „richtigen Faktor“ zur Korrektur seiner Cellulosenzahlen finden wird.

Ein Teil des Fundamentes, auf welchem sich die Theorie von Cross und Bevan von den zusammengesetzten Cellulosen aufbaut, ist nach diesen Untersuchungen J. König's so wankend geworden, daß er als Stütze jener Anschauung nicht mehr in Frage kommen kann. Wir haben gesehen, daß es sehr wohl möglich ist, aus sämtlichen Celluloserohstoffen chemisch reine Cellulose von stets einheitlicher Beschaffenheit zu gewinnen. Die Ligno-, Pecto-, Muco-, Adipo- und Cutokomponenten lassen sich als Lignin, als Hemicellulosen (wozu auch die Pektinstoffe gehören), als Pentosane, als Suberin, als Cutin davon trennen.

Offen ist aber noch die Frage, ob diese Trennung nur eine einfache Abspaltung oder aber eine Zerlegung einer chemischen Verbindung der Cellulose mit diesen Stoffen ist. Dies zu ergründen, war das Ziel weiterer Arbeiten von J. König, die er gemeinsam mit M. Braun und E. Rump in Angriff genommen und zum Teil auch schon der Öffentlichkeit übergeben hat.

Alle Untersuchungen über die Cellulose und ihre Begleitstoffe, die von J. König und seinen Mitarbeitern angestellt worden sind, hatten (neben anderen, zwar ebenfalls wichtigen und interessanten, aber so zahlreichen Ergebnissen, daß hier auch nicht andeutungsweise auf sie alle eingegangen werden kann) durchweg und immer folgende Tatsachen erkennen lassen:

Die pflanzliche Zellmembran enthält neben der „wahren“ Cellulose stets mehr oder weniger zahlreiche Begleitstoffe oder Inkrusten. Solche sind: Farbstoffe, Gerbstoffe, Bitterstoffe, aromatische Aldehyde, Fette, Harze, Wachse und wachsähnliche

¹⁾ Auch in der Arbeit von Tollens gesperrt gedruckt!

Stoffe (Cutin und Suberin). In meist größeren Mengen als durch diese Inkrusten wird die Cellulose ferner von den Hemicellulosen (Hexosanen und Pentosanen) und von den Ligninen begleitet. Durch Ausziehen der Zellmembran mit kaltem und heißem Wasser, Alkohol und Äther oder Benzol ist die Mehrzahl der erstgenannten Stoffe leicht zu entfernen, und es hinterbleibt ein Rückstand, der aus Cellulose, Hemicellulosen, Pentosanen, Ligninen und Cutin bzw. Suberin besteht. Cutin und Suberin sind den meisten chemischen Einwirkungen nicht oder nur schwer zugänglich. Bei den drei anderen Stoffklassen bestehen hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens äußerst charakteristische Unterschiede.

J. König hat erst vor wenigen Wochen in dieser Zeitschrift die in Rede stehenden Verhältnisse in Form einer schematischen Zeichnung klar und anschaulich dargestellt. Hier braucht mithin nur das für einen zusammenhängenden Bericht Erforderlichste kurz wiederholt zu werden:

Der Oxydation mit verdünntem Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung sind bei nicht zu langer Einwirkung nur die Lignine zugänglich, sämtliche Modifikationen der normalen Hexosane und Pentosane werden dann nicht angegriffen. Der hydrolytischen Einwirkung gegenüber aber lassen die genannten drei Stoffklassen deutliche Abstufungen erkennen. Ein Teil von ihnen wird schon durch Diastase, durch einprozentige Pepsin-Salzsäure, durch Wasser unter schwachem Druck gelöst. Die Stoffe dieser Gruppe bezeichnet J. König als Protoverbindungen; wir haben also Protocellulose, Protopentosane und Protolignine. Ein weiterer Teil ist löslich in verdünnten (2—3⁰/₁₀-igen) Säuren beim Dämpfen unter 3 Atm. Druck oder Kochen bei 131—137⁰ (Rohfaserbestimmung nach J. König); das sind die Hemicellulosen, Hemipentosane, Hemilignine. Ein dritter Teil ist nur in 72⁰/₁₀-iger Schwefelsäure nach Ost und Wilkening oder 41⁰/₁₀-iger Salzsäure nach Willstätter und Zechmeister oder durch mehrstündiges Dämpfen bei 5 Atm. und mehr Druck mit 1⁰/₁₀-iger Salzsäure nach J. König und E. Rump löslich. Dieser Gruppe gehört die „wahre“ Cellulose an, von J. König zum Unterschied von ihren leichter hydrolysierbaren Modifikationen nunmehr als Orthocellulose bezeichnet, und mit ihr die (meist nicht oder nur in geringer Menge vorhandenen) Orthopentosane und ein Teil der Ortholignine, ein weiterer, stark gefärbter Teil der Ortholignine ist der Hydrolyse überhaupt nicht, wohl aber, wie bereits betont, der Oxydation zugänglich. Je mehr sich die Lignine dem Stadium der Orthogruppe nähern, desto höher ist ihr Kohlenstoffgehalt (bis an 70⁰/₁₀) und desto größer ist ihre Methylzahl, d. h. desto größer ist die Menge der Alkylgruppen, die sich aus den Ligninen abspalten läßt.

Behält man diese Gesichtspunkte im Auge, so wird man von jetzt an in allen Fällen, wo es gilt, eine bestimmte Stoffklasse der pflanzlichen Zellmembran ihrer Menge nach zu ermitteln oder zu entfernen, nicht mehr, wie bisher, auf rein empirische Verfahren oder Versuche angewiesen sein, sondern man wird von vornherein ein Urteil darüber haben können, ob und wie das Ziel zu erreichen ist.

J. König konnte nun in Gemeinschaft mit E. Rump nachweisen, daß, wenn man eine Stoffgruppe nach der anderen aus der Zellmembran entfernt, diese in ihrer anatomischen Struktur dennoch vollständig erhalten bleibt. Werden die Lignine herausoxydiert, so geben Cellulose und Cutin dasselbe Bild, das uns die nicht hydrolysierbaren Ortholignine zeigen, wenn die Orthocellulose der Rohfaser in 72⁰/₁₀-iger Schwefelsäure aufgelöst worden ist. Und wenn alle der Oxydation und Hydrolyse

zugänglichen Stoffe entfernt sind, sodaß nur das Cutin übrig geblieben ist, so bleibt doch das Bild der Zellmembran immer noch klar erkennbar¹⁾. Damit ist der Hypothese von den zusammengesetzten Cellulosen der Boden entzogen, denn es ist undenkbar, daß die Struktur der Zellmembran auch nach Aufspaltung der sie bildenden chemischen Verbindungen erhalten bleiben könnte.

Man wird sich die Entstehung der Zellmembran vielmehr so zu denken haben, daß ihre Bestandteile so innig mit einander durchwachsen sind, daß sie als einheitliches Gebilde erscheinen aber keine chemische Verbindung mit einander bilden.

Wie R. Sachse schon im Jahre 1877 eine innige Durchwachsung der Cellulose mit ihren Inkrusten vermutete und den Vergleich mit einer Metallegierung wählte so vergleicht J. König die Verhältnisse in der pflanzlichen Zellmembran mit den ganz ähnlichen bei den Knochen, wo Leim und Kalkphosphat innig miteinander durchwachsen sind.

Zum Schlusse noch einmal zurückblickend auf das, was J. König auf dem Gebiete der Erforschung der Pflanzenzellmembran geleistet hat, können wir nicht anders als bewundernd anerkennen, daß er Ordnung in ein Chaos gebracht hat. Wir dürfen jetzt sagen, daß wir die Zellmembran der Pflanzen kennen und wissen, wie ihre Bestandteile sich in chemischer Hinsicht verhalten.

Auf einen praktischen Erfolg von zurzeit noch gar nicht zu überschender Bedeutung, den J. König nur auf Grund dieser exakten Durchforschung des Gebietes der Cellulosechemie erringen konnte, soll hier noch kurz verwiesen werden.

J. König hat unter No. 265 483 für das Deutsche Reich ein Patent auf ein Verfahren zur technischen Gewinnung von reinem Zellstoff erworben, das für die heterogensten Rohstoffe, für alle Arten von Hölzern sowohl wie für Gespinnstfasern gleich gut verwendbar ist und aus ihnen allen eine Cellulose von solcher Reinheit liefert, daß diese auch für die Zwecke der Herstellung von Kunstseide, für die bis jetzt nur beste Baumwolle in Frage kam, verwendbar ist.

Das Verfahren besteht darin, daß der Rohstoff zunächst mit verdünnten Alkalien (Ammoniak oder Sodalösung) und verdünnter Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) unter Druck oder umgekehrt behandelt und dann durch stufenweise Behandlung mit Bleichflüssigkeiten (verdünntem Chlorwasser oder Javelle'scher Lauge oder Chlorkalk) weiß gebleicht wird. Neben der Gewinnung einer in allen Fällen schneeweißen, für textiltechnische, wie für chemische Zwecke gleich brauchbaren, reinen Cellulose bietet das Verfahren den großen Vorteil, daß die entstehenden Ablaugen keine schädlichen Säuren und Salze, statt deren aber die hydrolysierten Begleitstoffe der Cellulose in Form von Zuckerarten enthalten, sodaß sie als nahrhafte Futtermittel Verwendung finden können.

Unbeantwortet ist aber immer noch die Frage nach der Konstitution der Cellulose und die nicht minder wichtige und interessante Frage nach der Konstitution der Hemiverbindungen und Lignine. Daß es J. König beschieden sein möge, zur Bearbeitung dieser und anderer Probleme der Cellulosechemie weiterhin erfolgreich beizutragen und ihre endgültige Lösung zu erleben, selbst wenn diese, was bei der Schwierigkeit der Materien anzunehmen ist, noch lange Jahre auf sich warten lassen sollte, ist der aufrichtige Wunsch des Verfassers dieser Zeilen.

¹⁾ Die Belege hierfür werden in einer späteren Arbeit von J. König und E. Rump die in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden soll, erbracht werden.

Literatur.

- F. Czapek, *Biochemie der Pflanzen* (Jena 1905).
- Cross und Bevan, *Cellulose, an outline of the chemistry of the structural elements of plants.* (London 1895.)
- J. König, *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel.* Band III, (Berlin 1910).
- J. König, *Die Bestimmung der Cellulose und ihre Mängel.* (Landw. Versuchsstat. 1873, 16, 415.)
- J. König, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in den Futter- und Nahrungsmitteln.* (Diese Zeitschrift 1898, 1, 1.)
- J. König, *Die Bestimmung der Cellulose und des Lignins in den Futter- und Nahrungsmitteln.* (Diese Zeitschrift 1903, 6, 769.)
- J. König, *Bestimmung der Cellulose, des Lignins und Cutins in der Rohfaser.* (Diese Zeitschrift 1906, 12, 385.)
- J. König, *Über die analytische Bestimmung und technische Gewinnung der Cellulose.* (Festschr. d. Med.-naturw. Gesellschaft Münster, 1912, 78.)
- J. König, *Die sog. stickstofffreien Extraktstoffe in den Futter- und Nahrungsmitteln.* (Diese Zeitschrift 1913, 26, 273.)
- J. König und R. Großmann, *Die Notwendigkeit der Umgestaltung der jetzigen Futter- und Nahrungsmittelanalyse.* (Landw. Versuchsstationen 1897, 48, 81.)
- J. König und F. Reinhardt, *Über die Ausnutzung der Pentosane beim Menschen.* (Diese Zeitschrift 1902, 5, 110.)
- J. König und W. Sutthoff, *Zur Kenntnis der stickstofffreien Extraktstoffe in den Futter- und Nahrungsmitteln.* (Diese Zeitschrift 1910, 19, 177; ferner auch Landw. Versuchsstationen 1909, 70, 343.)
- J. König und Fr. Hühn, *Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern.* (Berlin 1912.)
- J. König, J. Hasenbäumer und M. Braun, *Die Gewinnung von Cellulose aus Holz und Gespinnstfasern, sowie die Beseitigung der hierbei abfallenden Laugen.* (Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 481.)
- R. Reiß, *Über die Natur der Reservecellulose und über ihre Auflösungsweise bei der Keimung der Samen.* (Landw. Jahrb. 1889, 18, 711.)
- E. Schulze, *Zur Chemie der pflanzlichen Zellenmembranen.* (Zeitschr. physiol. Chem. 1892, 16, 387.)
- C. G. Schwalbe, *Chemie der Cellulose.* (Berlin 1910.)
- B. Tollens, *Über die Bestimmung der Cellulose mittels Salpetersäure.* (Journ. f. Landwirtschaft 1913, 61, 237.)
- R. Willstätter und L. Zechmeister, *Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose.* (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1913, 46, 2401.)