

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 19.

8. Mai 1908.

Neue Zellstoffkonstanten.

Von Dr. WALTER VIEWEG¹⁾.

(Eingeg. d. 17.3. 1908.)

Ehe von den neuen Zellstoffkonstanten die Rede ist, möchte ich von den alten Konstanten sprechen und vorerst erörtern, was überhaupt Konstanten sind.

Konstanten sind von der Natur gegebene Zahlen; es sind meßbare Eigenschaften der Stoffe, die eine Identifizierung dieser ermöglichen. Zu sagen, ein Körper sei schwer, ist eine recht unbestimmte Angabe. Sobald aber hinzugefügt wird, er hat das spez. Gew. 1,5, d. h. er ist anderthalbmal so schwer als das gleiche Volumen Wasser, dann ist seine Schwere genau definiert. K a n t sagt, daß nur die Mathematik eine Wissenschaft genannt werden kann, und T h o m p s o n fährt in diesem Gedankengange fort, indem er ausführt, daß wir nur von den Eigenschaften etwas Wirkliches wissen, die sich messen lassen. Er betrachtete also nur die Konstanten als wahrhaft bekannte Eigenschaften. Von diesen zahlenmäßig meßbaren Eigenschaften besitzt die Cellulose nach dem jetzigen Stand der Dinge leider sehr wenige, weniger jedenfalls als andere organische Stoffe. Daher kommen auch die vielen sich widersprechenden Ansichten über den Zellstoff, Widersprüche, die nicht nur die Wissenschaft des Zellstoffs verdunkeln, sondern auch der Industrie des Zellstoffs Unregelmäßigkeit und Unsicherheit geben.

Ein Stoff ist um so besser erkannt, je mehr Konstanten von ihm bekannt sind, denn es gibt verschiedene Stoffe, die in mehreren Eigenschaften übereinstimmen. So haben z. B. Cellulose und Stärke etwa das spez. Gew. 1,54 und die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, und doch sind sie wesentlich verschieden. Wir kommen also zu der Forderung, von der Cellulose möglichst viele Konstanten zu haben, und wünschenswert ist es, daß sich diese konstanten Eigenschaften bequem messen lassen, damit nicht nur die Gelehrten, sondern auch die Techniker diese Eigenschaften schnell ermitteln können.

Die bis jetzt bekannten Konstanten der Cellulose sind folgende:

1. Das spezifische Gewicht beträgt ca. 1,54.

2. Die Elektrizitätskonstante des Cellulosehydrats (Viscose) beträgt 7,5, d. h. sie isoliert Elektrizitätsleiter mehr als siebenmal besser als Luft.

3. Die chemische Zusammensetzung entspricht der Atomanordnung $C_{12}H_{20}O_{10}$.

4. Die Verwandlung der Cellulose in Traubenzucker geschieht nach folgenden Zahlenverhältnissen: $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6$.

¹⁾ Vortrag gehalten in der 2. Generalversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker. Berlin 1907.

5. Die chemischen Eigenschaften sind nur in ihren Grenzwerten konstant. Mit Salpetersäure tritt z. B. erst bei einer gewissen Konzentration der Grenzzustand ein, der durch das konstante Zahlenverhältnis ausgedrückt werden kann: $C_6H_{10}O_5 \cdot 3HNO_3$. Gegen Salpeter- und Essigsäure verhält sich die Cellulose wie ein dreiwertiger Alkohol, sie bildet also maximal ein Triacetat oder Tri-nitrat.

6. Bei den Verbindungen der Cellulose mit Alkalien tritt der Grenzwert bei einer Natronlauge ein, die 16—24 g Natron in 100 ccm enthält, und zwar entsteht eine Verbindung folgender Formel: $C_{12}H_{19}O_{10} \cdot Na$.

7. Die Cellulose hat nur wenige Lösungsmittel. Die wesentlichen sind ammoniakalische Kupferhydratlösung und die durch Zusammenwirken von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff entstehende Xanthogensäure. Auch hier ergibt sich ein konstantes Verhältnis, das mit atomistischen Formeln wiedergegeben werden kann: nämlich $C_6H_{10}O_6 : Cu$ und $C_6H_{10}O_5 : CS_2 : NaOH$.

8. Der Wassergehalt der Cellulose ist in doppelter Weise zu berücksichtigen, denn es handelt sich einmal um hygroskopisches und dann um Hydrat-Wasser. Die von trockener Cellulose aus der Luft aufgenommene Feuchtigkeit, das sogen. hygroskopische Wasser, läßt sich beim Erhitzen auf 100° völlig entfernen und so bestimmen. Die Menge dieses Wassers ist von der Feuchtigkeit der Luft abhängig und beträgt in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft ca. 9%. Das ist aber eine Menge, die man in das Molekularverhältnis $C_6H_{10}O_5 : H_2O$ bringen könnte.

Das Hydratwasser ist das schwerer abspaltbare Wasser der Cellulose, das sich erst bei einer quantitativen Verbrennung oder beim Kochen der Cellulose in Toluol oder Petroleum zu erkennen gibt, und das sich bei mercerisierter Cellulose dem Grenzzustande nähert, der durch folgende Formel wiedergegeben wird: $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$.

Es gibt nun Cellulosen, die in allen bisher erörterten Konstanten übereinstimmen, die aber doch in anderen Beziehungen wesentliche Unterschiede zeigen. Nämlich in ihren Fähigkeiten, Natron aufzunehmen und dann F e h l i n g sche Lösung zu reduzieren. Diese Eigenschaften sind erst seit diesem Jahre schärfer definiert worden, seitdem man sie zu messen versteht. Und nun komme ich zu dem Hauptthema, zu den neuen Zellstoffkonstanten.

Die Cellulose wird durch drei verschiedene Gattungen von Chemikalien verändert, 1. durch Alkalien, 2. durch Säuren und 3. durch Bleich-d. h. Oxydationsmittel.

Die Einwirkung der Alkalien äußert sich so, daß die Cellulose dadurch eine größere Reaktionsfähigkeit erhält und infolgedessen auch Farben leichter aufnimmt. Die durch Einwirkung von Alkalien

veränderte Cellulose nennt man auch Hydratcellulose. Hydrocellulose dagegen entsteht durch Einwirken von Säuren auf Cellulose. Die Hydrocellulosen haben die Eigenschaft, auf Fehling-sche Lösung reduzierend zu wirken. Wenn man ins Auge faßt, daß durch starkes und langanhaltendes Kochen der Cellulose mit Säuren schließlich Zucker entsteht, also ein Aldehyd, dessen Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung direkt zum qualitativen und quantitativen Nachweis dient, so kann man auch wohl verstehen, daß die Zwischenstufen von Cellulose und Zucker ebenfalls reduzieren.

Durch Oxydationsmittel wird Sauerstoff in das Molekül hineingebracht, die Cellulose wird mürbe und zeigt eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit für basische Farben, dabei wird aber auch das Reduktionsvermögen der Cellulose gesteigert. Das Produkt der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose sind die Oxycellulosen.

Die einzelnen hier erörterten Chemikalien wirken nun verschieden stark, je nach ihrer wässrigen Konzentration, auf die Cellulose ein. Es ist gewiß wünschenswert, den Grad der Einwirkung der Reagenzien feststellen zu können, und in der Tat ist

man dazu imstande durch die neuen Zellstoffkonstanten, nämlich durch den Mercerisationsgrad und das Reduktionsvermögen.

9. Der Mercerisationsgrad: Ich stellte fest, daß Cellulose aus Natronlauge verschiedener Konzentration verschiedene Mengen Natron aufnimmt, und zwar wird ein Maximum der Natronaufnahme durch Cellulose bei einer 16%igen Lauge erzielt. Die dabei aufgenommene Natronmenge steht zur Cellulose in dem Gewichtsverhältnis von $C_{12}H_{20}O_{10}$: NaOH. Die mit Natronlauge behandelt gewesene, wieder ausgewaschene Cellulose zeigt ein verändertes chemisches Verhalten, eben das der leichteren Reaktionsfähigkeit. Deshalb und weil die Grenzverbindung chemische Proportionen zeigt, betrachte ich die erörterte Einwirkung als eine chemische und zwar in dem Sinne, daß das Molekül der Cellulose verkleinert worden ist. Zeigen doch schon Essigsäure und viele andere Stoffe die Fähigkeit, die Größe ihres Moleküls leicht zu verändern. Der Grad der Einwirkung der Natronlasuren auf Cellulosen läßt sich dadurch messen, daß man bestimmt, wieviel Natron aus 2%iger Lauge bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen wird von 100 g Cellulose. Dabei ergeben sich folgende Werte:

100 g einer mit 4%iger Lauge vorbehandelten Cellulose nehmen	1,0 g NaOH auf
100 „ „ „ 8 „ „ „	1,4 „ „ „
100 „ „ „ 12 „ „ „	1,8 „ „ „
100 „ „ „ 16 „ „ „	2,8 „ „ „
100 „ „ „ 20 „ „ „	2,8 „ „ „
100 „ „ „ 24 „ „ „	2,8 „ „ „

Die Temperatur hat bei der Natronaufnahme der Cellulose aus konzentrierten Laugen insofern Einfluß, als bei fallender Temperatur die Wirkung zunimmt. Bei geringer Konzentration (2%) ist der Temperatureinfluß jedoch praktisch zu vernachlässigen.

Da Mercer der Erste war, der die Einwirkung der Natronlauge auf Cellulose studierte, nenne ich die Veränderung der Cellulose, die durch Natronaufnahme aus 2%iger Lauge gemessen wird, den Mercerisationsgrad. Dieser setzt uns also in den Stand, festzustellen, daß z. B. eine Baumwolle mit dem Mercerisationsgrad 1,8 vorher mit einer Natronlauge behandelt war, die 12 g in 100 ccm enthielt.

Die praktische Bestimmung des Mercerisationsgrades gestaltet sich sehr einfach folgendermaßen: in ein Pulverglas mit eingeschliffenem Glasstopfen, das etwa einen halben Liter fassen kann, werden 200 ccm einer 2%igen Natronlauge gebracht, die man vorher genau eingestellt hatte, indem man 50 ccm mit der Pipette abgemessen und mit halb normaler Säure titriert hatte. Zu der Lauge bringt man 3,0 trockene oder 3,3 lufttrockene Baumwolle, schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde mit der Hand oder Maschine und pipettiert dann wiederum 50 ccm heraus, die man ebenfalls gegen die Säure einstellt. Wenn vor der Behandlung 50 ccm der Lauge 50 ccm der Säure entsprachen, nach dem Eintragen der Baumwolle 48,9 ccm, so entspricht die Differenz $50,0 - 48,9 = 1,1$ dem durch die Baumwolle aufgenommenen Natronhydrat. Der Mercerisations-

grad berechnet sich dann wie folgt: $1,1 \times 4 \times 0,2 : 3 = 2,9^2$.

10. Das Reduktionsvermögen. In der Baumwollbleicherei pflegt man die Ware probeweise mit Fehlingscher Lösung zu kochen, um an der durch das reduzierte Kupfer verfärbten Baumwolle zu sehen, wie stark gebleicht worden ist. Schwalbe hat das Verdienst, systematisch studiert zu haben, wieviel Kupfer von den verschiedenen Cellulosearten reduziert wird. Die von 100 g Cellulose reduzierte Kupfermenge ist die für verschiedene Cellulosearten charakteristische Reduktionszahl³⁾.

Mercerisationsgrad	Reduktionszahl
Verbandwatte	1,0
Sulfitzellstoff	1,2
Glanzstoff	4,0

In diesen beiden neuen Konstanten sind der Zellstoff-Forschung und -technik Hilfsmittel gegeben, das Material zu kontrollieren und das Arbeiten mit Cellulose auf eine sichere Basis zu stellen.

²⁾ Cf. Vieweg, Berl. Berichte 40, 3877 (1907). Neuerdings hat J. Hübner in der Chem.-Ztg. 32, 220 (1908) und im J. Soc. Chem. Ind. 27, 105 (1908) eine colorimetrische Methode angegeben, die mit Hilfe einer sehr schwachen Lösung von Jodkalium in konz. Chlorzinklösung ebenfalls den Mercerisationsgrad zu bestimmen gestattet, und zwar färbt diese Lösung die Cellulose verschieden stark an. Diese Bestimmung ist zwar einfach, aber wie alle colorimetrischen Methoden nicht genau.

³⁾ Cf. Schwalbe, Berl. Berichte 40, 1347 u. 4523 (1907); dtsre Z. 20, 2166 (1907).

In folgender Tabelle sind einige Cellulosen mit ihren Konstanten zusammengestellt, und daraus mag ersehen werden, daß durch Bestimmen dieser Cellulosen, die sich im übrigen nur wenig unterscheiden, genau bestimmt werden können.

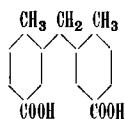
Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1907.

Von FERDINAND FLURY.

(Eingeg. d. 1./2. 1907.)

(Schluß von Seite 832.)

Mit der Untersuchung der Kamalabestände, besonders des Rottlerins, waren gleichzeitig und unabhängig voneinander F. Herrmann und H. Telle beschäftigt. Die Untersuchungen beider Forscher führten wesentlich zu den gleichen Resultaten. Als Zusammenfassung seiner Resultate gibt Herrmann³⁷⁾ an, daß das Isorottlerin Perkins nicht existiert, sondern sich als identisch mit dem Rottlerin erwiesen hat. Die Formel $C_{33}H_{30}O_9$, die von Perkin für das Rottlerin aufgestellt worden ist, konnte von Herrmann bestätigt werden. Bei der Oxydation des Rottlerins in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd wurde neben der von Perkin in bereits beobachteten Benzoesäure auch Zimtsäure erhalten. Bei der Aufspaltung des Rottlerins mit Kaliumhydroxyd bzw. Natriumhydroxyd bei Gegenwart von naszierendem Wasserstoff wurde Methylphloroglucin und Dimethylphloroglucin festgestellt. Dieser Befund ist bemerkenswert, da auch andere als Bandwurmmittel verwandte Pflanzenstoffe, wie Filixsäure und Kussein, sich als Phloroglucinderivate erwiesen haben. Außer den genannten Produkten wurde durch sorgfältig geleitete Oxydation des bei der Spaltung des Rottlerins in alkalischer Lösung als Nebenprodukt erhaltenen Harzkörpers mit Wasserstoffsuperoxyd eine bisher unbekannte zweibasische Carbonsäure aufgefunden, welcher die empirische Formel $C_{17}H_{16}O_4$ und vielleicht die Konstitution



zukommt. Von dieser Säure wurden ein Dinitro-derivat, das entsprechende Amin, ein Dibromprodukt und der Äthylester dargestellt.

H. Telle³⁸⁾, der für seine Befunde die Priorität gegenüber Thoms und Herrmann in Anspruch nimmt, konnte bei der Spaltung des Rottlerins nicht bloß Methyl- und Dimethyl-, sondern auch Trimethylphloroglucin und neben Zimtsäure auch Essigsäure nachweisen.

Neue Untersuchungen über das Pikrotoxin teilt F. Angelico³⁹⁾ mit. Zur Trennung von

Pikrotoxin und Pikrotin wird empfohlen, das in siedendem Wasser suspendierte Pikrotoxin mit Bromwasser bis zur dauernden Gelbfärbung zu behandeln, wobei Pikrotin in Lösung bleibt, während sich Monobrompikrotoxin abscheidet. Bei der Oxydation des letzteren wurde eine Säure erhalten, ebenso aus dem Pikrotin beim Erhitzen mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung zwei saure Verbindungen von den Formeln $C_{15}H_{18}O_8$ und $C_{13}H_{18}O_7$.

Bei den verschiedenen zum Teil sich wieder sprühenden Einteilungsarten der Glykoside ist ein Vorschlag von L. Rosenthaler sehr bemerkenswert. Derselbe schlägt folgende Definition vor: Glykoside sind Verbindungen von Kohlehydraten mit organischen Nichtkohlehydraten, die unter Aufnahme von Wasser in ihre Komponenten gespalten werden können. Aus der Definition ergibt sich unter anderem, daß Verbindungen wie die Osazone, die Verbindungen der Glykuronsäure und des Mannits, obwohl sie den eigentlichen Glykosiden sehr nahe stehen, nicht zu diesen gerechnet werden dürfen, daß aber andererseits die Definition auch auf hochkondensierte Kohlehydrate, wie Dextrin usw., ausgedehnt werden muß. Als Haupteinteilungsprinzip werden von Rosenthaler die Aglykone vorgeschlagen, während die Nebeneinteilung mit Hilfe der Kohlehydrate zu bewerkstelligen ist. Die durch die Art der Aglycone bestimmten Gruppen zerfallen nach der Art und Zahl der vorhandenen Zucker- oder Kohlehydratmoleküle in Untergruppen. Die Aglykone werden in N-freie, N-haltige und in N- und S-haltige eingeteilt. Die weitere Gliederung erfolgt am einfachsten nach den üblichen Grundsätzen in aliphatische, hydrocyclicische, aromatische und heterocyclische Verbindungen. Für die Unterbringung derjenigen Glykoside, deren Glykon aus mehreren Körpern besteht, wird vorgeschlagen, das betreffende Glykosid bei dem jeweils kompliziertesten Aglykon unterzubringen. Da sich hierbei aber nicht leicht eine allen systematischen Anforderungen genügende Einreichung durchführen lassen dürfte, wird eine gewisse Willkür nicht zu vermeiden sein. Nach der Verwandtschaft könnte man beispielsweise die Glykoside der Phloroglucinester besser als in der allgemein vorgeschlagenen Reihenfolge im Anschluß an das zugehörige Phloroglucinol anführen.

Zur Abscheidung der Saccharine aus Gemengen und zu deren Identifizierung können nach Kiliani, Löffler und Matthes⁴⁰⁾ die gut krystallisierenden Chininsalze benutzt werden. Das Drehungsvermögen dieser Verbindungen kann jedoch nach den bisherigen Untersuchungen als weiteres Unterscheidungsmerkmal nur in beschränktem Maße dienen. Beschrieben werden die Chininsalze der Saccharinsäure, der Iso-, Meta- und Parasaccharinsäure. Die Löslichkeit des metasaccharinsauren Chinins in 50%igem Alkohol entspricht 1 : 2,5 Teilen. Das Parasaccharon $C_6H_8O_6$ besitzt ein auffallend starkes Drehungsvermögen. Das Magnesium- und Bariumsalz sind krystallisierte Verbindungen.

Bei den Derivaten der Zucker mit fünf Kohlen-

³⁷⁾ Ar. d. Pharmacie 245, 69.

³⁸⁾ Gaz. chim. ital. 36, 645.

³⁹⁾ Pharm. Zentralh. 1907, 949.

⁴⁰⁾ Berl. Berichte 40, 4294.