

Über die Bildung von Hydrocellulose mittels Schwefelsäure.

Von

Dipl.-Ing. G. BÜTTNER u. Dipl.-Ing. J. NEUMAN.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Königl. Forstakademie Tharandt.)

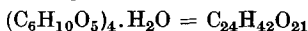
(Eingeg. d. 1./12. 1908.)

Die Produkte, welche bei der Einwirkung sowohl anorganischer wie organischer Säuren, speziell von Schwefelsäure, und noch vieler anderer hydrolysierender Agenzien auf die Cellulose entstehen, faßt man bekanntlich unter dem Namen „Hydrocellulose“ zusammen. Eine solche ist zuerst im Jahre 1879 von Girard¹⁾ erwähnt und dargestellt worden. Girard legt seinem mittels Schwefelsäure erzeugten Produkte die Formel

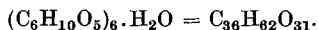


bei, wobei man also annimmt, daß bei der Hydratisierung der Cellulose zwei Moleküle der letzteren ein Molekül Wasser aufnehmen. Diese Anschauung hat bis in die Neuzeit ihre Gültigkeit behalten, sobald von Hydrocellulose schlechthin die Rede ist.

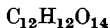
Es sind jedoch auch Hydrocellulosen dargestellt worden, bei denen das Verhältnis des Wassers zur Cellulose ein anderes, als oben angegeben, ist, so z. B. von Cross und Bevan³⁾, welche ein Cellulosehydrat aus Viscose regenerierten von der Zusammensetzung



Ferner stellten Bumke und Wolfenstein⁴⁾ eine Hydrocellulose mittels Wasserstoff-superoxyd dar und geben ihr die Formel



Auch H. Taus⁵⁾ beschreibt ein Produkt, das er durch Behandlung von Cellulose mit Wasser unter 20 Atm. Druck erhält, und identifiziert dies ebenfalls als Hydrocellulose von der ganz merkwürdigen Zusammensetzung



Wir versuchten nun, indem wir die Wirkung der Schwefelsäure auf Cellulose heranzogen, ebenfalls Hydrocellulose darzustellen, und dabei zeigte sich, daß dies ziemliche Schwierigkeiten hatte. Zunächst verfahren wir nach den Vorschriften von Girard⁶⁾ folgendermaßen:

I. 40 g lufttrockene Baumwolle in Form von chemisch reiner Verbandswatte (0,03% Aschegehalt)

1) Ann. de Chem. et de Phys. **24**, 337 ff.

2) Im Original: $C_{12}H_{11}O_{11}$ unter Zugrundelegung des Cellulosemoleküls $C_{12}H_{10}O_{10}$ nach alter Berzelius'scher Anschauung.

3) Cross & Bevan, Cellulose.

4) Berl. Berichte **32**, 2493 ff.

5) Berl. Berichte **22**, 769 ff.

6) Girard a. a. O.

wurden mit 326 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,453 getränkt und in diesem Zustand 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Produkt gut ausgedrückt und mit Wasser gewaschen. Da es trotz eines ca. zwanzigmaligen Waschens noch ziemlich stark saure Reaktion gab, wurde die Cellulose nunmehr, um sie von der überschüssigen, anhaftenden Schwefelsäure vollständig zu befreien, mit ganz verd. Sodalösung bis zur vollkommenen neutralen Reaktion behandelt und dann wieder so oft mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat mittels Bariumchloridlösung kein Natriumsulfat mehr nachzuweisen war. Ferner wurde die völlige Abwesenheit von Schwefel mit Hilfe der Heparreaktion festgestellt. Das so erhaltene Produkt unterschied sich nach dem Trocknen an der Luft von der ursprünglichen Watte fast gar nicht, es zeigte noch genau dieselbe faserige Struktur, nur waren die Fasern recht brüchig geworden. Da dieses Produkt der angewandten Watte noch zu ähnlich war, so daß es erschien, als ob die Hydratisierung in den ersten Anfängen stehen geblieben wäre, so stellten wir einen zweiten Versuch mit einer etwas stärkeren Säure an.

II. 30 g Watte wurden mit 200 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 getränkt, 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, sodann gut abgepreßt und weiter behandelt, ganz ebenso wie oben angegeben.

Bei dieser Bereitung war die Baumwolle bedeutend mehr verändert, sie war so brüchig, daß sie sich mit den Fingern leicht zerreiben ließ. Jedoch schien die Substanz nicht ganz einheitlich zu sein, indem manche Partikeln gegen das Zerreiben viel stabiler waren als andere. Diese Annahme wurde auch bestätigt durch die Elementaranalyse, welche trotz Anwendung guter Mittelproben Resultate ergab, welche zwischen 41,1 und 46,3% C und 3,6 und 6,3% H schwankten.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte entschieden wir uns für die Elementaranalyse, obgleich G. Schwalbe⁷⁾ ihre Anwendbarkeit für diesen Zweck bestreitet, da die Prozentzahlen so wenig voneinander abwichen, die Unterschiede infolgedessen fast innerhalb der Grenze der Versuchsfehler lägen, so daß eine sichere Entscheidung nicht getroffen werden könnte. Er benutzt deshalb zu ihrer Identifizierung das Reduktionsvermögen der Hydrocellulose von Fehling'scher Lösung. Wenn man jedoch einen genaueren Einblick in die Zusammensetzung der Hydrocellulose gewinnen will, wird man gezwungen sein, die Elementaranalyse anzuwenden. Dies gelingt auch ohne weiteres bei peinlichster und exakter Arbeitsweise und erscheint uns mindestens ebenso genau, wenn nicht noch genauer als die Schwalbe'sche Kupferzahl.

7) Diese Z. **20**, 2167 (1907).

Da wir auch bei dem zweiten Versuche kein einheitliches Produkt erhalten konnten, ließen wir bei einem weiteren Ansatz die Schwefelsäure bedeutend intensiver auf die Cellulose einwirken, indem wir folgendermaßen verfahren:

III. Es wurden wiederum 30 g Watte in 200 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 eingerührt und mehrere Tage stehen gelassen, bis sich eine gallertartige kolloidale Lösung gebildet hatte. Diese wurde sodann sorgfältig mit Wasser verdünnt, und das dadurch ausgefällte Produkt durch Waschen, Neutralisieren mit Soda und nochmaliges Waschen vollkommen gereinigt. Das Waschen dieses, sowie auch der im folgenden beschriebenen Präparate verursachte große Mühe, da sie sich infolge ihrer kolloidalen resp. kleisterartigen Beschaffenheit weder durch die gewöhnlichen Methoden des Filtrierens, noch durch Abpressen vom Wasser befreien ließen. Das Auswaschen gelang schließlich nach vielen vergeblichen Versuchen mit Hilfe eines P u k a l l s c h e n Tonfilters. Die Analyse des bei 100° getrockneten Produktes ergab folgende Werte:

- I. 41,89% C 6,01% H
II. 42,00% C 6,07% H,

aus denen man allerdings keine Schlüsse auf ihre Zusammensetzung ziehen kann, da sie mit keiner theoretischen Formel der Cellulosehydrate von der allgemeinen Form $(C_6H_{10}O_5)_x \cdot H_2O$ im Einklang stehen.

Dieses auf eben beschriebene Weise dargestellte Produkt bezeichnet man übrigens gewöhnlich mit dem Namen Amyloid und hält es für identisch mit Hydrocellulose, eine Annahme, der dieser Versuch allerdings vollkommen widerspricht. G. S c h w a l b e⁸⁾, der zwischen „Hydrocellulose“ und „Hydratecellulose“ einen Unterschied macht, spricht das Amyloid als ein Gemenge dieser beiden Produkte an. Der vorliegende Körper gab sowohl mit einer Jod-Jodkaliumlösung als auch mit einer Chlorzinkjodlösung eine intensive Blaufärbung.

Da wir auf diese Weise ebenfalls zu keinem Produkte gelangten, das man als eine ideale Hydrocellulose hätte bezeichnen können, so schlugen wir ein von U l z e r⁹⁾ angegebenes Verfahren zur Darstellung von Hydrocellulose mittels Schwefelsäure ein, wodurch wir auch zum Ziele gelangten.

IV. 50 g Verbandwatte wurden mit einer 4%igen Schwefelsäure so getränkt, daß sie ordentlich durch die ganze Masse feucht war, darauf wieder abgepreßt und an der Luft bei Zimmertemperatur trocknen gelassen, was ca. vier Tage beanspruchte. Diese so vorbereitete Watte wurde sodann 8 Stunden auf 75° erwärmt in gut schließender, innen mit Asbestpapier ausgekleideter Blechbüchse. Letzteres ist wichtig, weil sonst das Produkt, frei im Trockenschrank erhitzt, durch die Einwirkung der Luft innerhalb kurzer Zeit unter Bildung von Huminsubstanzen schwarz und unbrauchbar wird. Die Watte hatte nach dieser Operation zwar ebenfalls noch ihr ursprüngliches Aussehen, zerfiel aber bei der geringsten Berührung zu einem weißen Pulver. Letzteres wurde mit aller Sorgfalt von der noch anhaftenden Schwefelsäure

auf die früher beschriebene Weise befreit. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Hydrocellulose in saurer Suspension eine kolloidale, milchartige Flüssigkeit bildet, die sich selbst nach mehrtägigem Stehen nicht absetzt, während sie in alkalischer Suspension ihre kolloidalen Eigenschaften aufgibt.

Die Analyse des auf 100° im Trockenschrank erhitzten Produktes ergab.

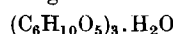
- I. 43,89% C 6,58% H
II. 43,83% C 6,24% H
43,64% C 6,26% H ber. aus $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$.

und ließ somit auf eine Zusammensetzung von der Form $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$ schließen.

Um festzustellen, welche Veränderung eine weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf das Produkt hervorbringen würde, wurde diese Hydrocellulose wiederum mit halbverdünnter Schwefelsäure (1 T. konz. Säure und 1 T. Wasser) übergossen, 3 Tage stehen gelassen, darauf 4 Stunden gekocht, durch Einleiten eines Wasserdampfstromes, um Überhitzungen zu vermeiden, und schließlich sorgfältigst ausgewaschen und getrocknet. Dadurch hatte die Hydrocellulose äußerlich keine Veränderung erlitten, ebenso ergab die Analyse noch dieselbe Zusammensetzung wie früher:

- I. 43,80% C 6,42% H
II. 43,83% C 6,23% H
43,64% C 6,26% H ber. aus $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$.

V. In vollkommen analoger Weise, wie bei Versuch IV, wurde nochmals Hydrocellulose dargestellt, und dabei ergab sich die überraschende Tatsache, daß dem erhaltenen Produkt diesmal die Zusammensetzung



zukam.

Die Analyse ergab nämlich:

- I. 42,96% C 6,52% H,
II. 42,69% C 6,30% H,
42,85% C 6,35% H ber. aus $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$.

Eine nochmalige vierstündige Behandlung des einen Teiles des Cellulosehydrates mit heißer verd. Schwefelsäure änderte an der Zusammensetzung ebenfalls nichts, während ein anderer Teil nach derselben Behandlung Werte ergab, die sich mehr dem aus der theoretischen Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$ berechneten Prozentgehalt an C und H näherten, wie folgende Analysenresultate zeigen:

Analyse des I. Teiles:

- I. 42,48% C 6,19% H,
II. 42,93% C 6,46% H,
42,85% C 6,35% H ber. aus $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$.

Analyse des II. Teiles:

- I. 42,29% C 6,32% H,
II. 42,10% C 6,66% H,
42,10% C 6,43% H ber. aus $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$.

Von der bei Versuch V. erhaltenen Hydrocellulose wurde auch eine Bestimmung der „Kupferzahl“ nach G. S c h w a l b e¹⁰⁾ ausgeführt. Sie ergab 6,0, während G. S c h w a l b e bei einer aus Verbandwatte mittels 3%iger Schwefelsäure dargestellten Hydrocellulose 5,2 fand.

VI. Bei einem letzten Versuche wurde nicht von Verbandwatte ausgegangen, sondern von

⁸⁾ Diese Z., 20, 2170 (1907).

⁹⁾ W a g n e r s Jahresber. 1905, 192.

Schleicher & Schüllscher Filtrierpapiermasse. Im übrigen wurde genau so wie früher verfahren. Dadurch erhielten wir wiederum eine Hydrocellulose von der Zusammensetzung

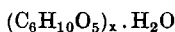


wie folgende Analyse zeigte:

- I. 43,30% C 6,26% H,
II. 43,65% C 6,22% H,
43,64% C 6,26% H ber. aus $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

Behandelt man reine Cellulose mit Schwefelsäure, so bilden sich schwer zu identifizierende Cellulosederivate, wahrscheinlich Gemische von Hydrocellulose, Oxycellulose und unveränderter Cellulose. Arbeitet man dagegen unter geeigneten, ganz bestimmten Bedingungen, so erhält man einheitliche Cellulosehydrate, denen die allgemeine Formel



zukommt. Die Cellulose bildet also verschiedene Hydratationsstufen, wie auch die eingangs erwähnten Befunde verschiedener Forscher beweisen. Daß aber die Bedingungen, unter denen sich diese oder jene Stufe bildet, noch nicht völlig geklärt sind, zeigen deutlich obige Versuche.

Die Eigenschaften der Hydrocellulosen von der einen oder der anderen Zusammensetzung sind gleich und kurz mit folgendem charakterisiert:

Die Hydrocellulose stellt ein vollkommen weißes Pulver dar, von sandigem Griff, und ist gegen Säuren und Alkalien äußerst resistent. Von verd. Schwefelsäure wird sie selbst beim Kochen gewöhnlich nicht verändert, weitere Versuche müßten jedoch darlegen, ob nicht durch diese Behandlung unter gewissen Bedingungen die eine Hydratationsstufe in die andere übergeführt werden kann. Mit kalter konz. Schwefelsäure geht sie in Lösung, ebenso mit rauchender Salpetersäure, während sie Kali- oder Natronlauge selbst beim Kochen nur gelb anfärbt. Ferner ist sie löslich in Kupferoxydammoniak. Versetzt man Hydrocellulose mit Essigsäureanhydrid und gibt sodann etwas konz. Schwefelsäure hinzu, so tritt unter heftiger Reaktion Lösung ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das gebildete Celluloseacetat in Form von weißen bis bläulichen, opaleszierenden Flocken aus. Hydrocellulose wird von Chlorzinkjod und ebenso von einer Jod-Jodkaliumlösung blau angefärbt und reduziert Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Tatsache, die Girard festgestellt, und die sich seitdem in der ganzen Literatur verbreitet hat, daß sich Hydrocellulose schon bei 50° äußerst leicht oxydiert unter Bildung von schwarzen, in Wasser löslichen Huminsubstanzen, trifft jedenfalls nicht zu. Sie verträgt im Gegenteil, vorausgesetzt, daß sie vollkommen rein ist, Temperaturen von über 100° ohne die geringste Änderung. Enthält sie allerdings noch Spuren von freier Schwefelsäure, so zersetzt sie sich beim Erwärmen ziemlich rasch. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Hydrocellulose, wie Th. Körner¹¹⁾ gezeigt hat, viel schneller in Glykose übergeht, als gewöhn-

liche Cellulose, und daß sie jedenfalls das Zwischenprodukt bei der Verzuckerung der Cellulose bildet. Infolgedessen erhält man aus Cellulose nach ihrer Hydratisierung eine bedeutend größere Ausbeute an vergärungsfähigem Zucker.

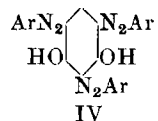
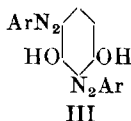
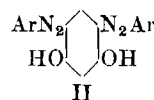
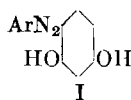
Über Trisazofarbstoffe des Resorcins.

Von Dr. F. MUHLERT-Hildesheim.

(Eingeg. d. 30./11. 1908.)

Die Veröffentlichung von Paul über neue schwarze Polyazofarbstoffe aus Tetrarazodiphenyl und Resorcin¹⁾ veranlaßt mich, einige ähnliche, schon vor Jahren gemachte Beobachtungen über die abnormale Kombinationsfähigkeit des Resorcins mit Diazoverbindungen bekannt zu geben.

Bisher kannten wir vom Resorcin drei Reihen von Azofarbstoffen, Monoazofarbstoffe (I), symmetrische (II) und asymmetrische (III) Disazofarbstoffe, welche



durch Einwirkung von 1 oder 2 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. Resorcin in saurer (III, I) oder alkalischer (II) Lösung entstehen.

Wie die unten beschriebenen Beobachtungen zeigen, läßt sich nun noch ein drittes Mol. einer Diazoverbindung mit Resorcin kuppeln und es entstehen deutlich charakterisierte Farbstoffe, denen man a priori geneigt sein würde, die Konstitution von Trisazofarbstoffen (IV) zuzuschreiben. Ob dieselbe ihnen wirklich zukommt, kann nur eine wissenschaftliche Untersuchung (z. B. der durch Reduktion entstehenden Spaltungsprodukte) lehren. Für die Theorie der Azofarbstoffe würde eine solche Untersuchung vielleicht nicht ohne Interesse sein²⁾.

Diazotoluol und Resorcin.

Läßt man eine Lösung von p-Diazotoluolchlorid in eine überschüssiges NaOH enthaltende Lösung von Resorcin einlaufen, bis in dem Ablauf des unlöslich sich abscheidenden Azofarbstoffs kein Resorcin mehr nachzuweisen ist — durch Zusammenbringen mit Diazolösung auf Fließpapier entsteht keine gelbe Zone mehr — so zeigt sich, daß Diazotoluol und Resorcin im Verhältnis von 3:1 Mol. aufeinander eingewirkt haben. Die Umsetzung verläuft quantitativ, so daß sie sich zur Titration des Resorcins verwenden läßt. Der entstehende braunschwarze Farbstoff hat bei seiner Unlöslichkeit kein tinktoriell Interesse.

¹⁾ Diese Z. 21, 2086 (1908).

²⁾ Da der Verf. durch Berufspflichten vorläufig behindert ist, eine derartige Untersuchung auszuführen, würde er sich freuen, wenn von anderer Seite eine solche aufgenommen würde.

¹⁰⁾ Berl. Berichte 40, 1347 (1907).

¹¹⁾ Diese Z. 21, 2357 (1908).