

## Beiträge zur Kenntnis der Cellulose.

I. Mitteilung.

### Über Hydrocellulose.

Von H. JENTGEN.

(Eingeg. 27.6. 1910.)

Über Hydrocellulose haben in neuerer Zeit Ost und Westhoff, Büttner und Neumann, vorzugsweise aber Schwalbe gearbeitet. Zur Darstellung wurde von ihnen eine der Methoden Girards angewandt, der die Hydrocellulose zum ersten Male genauer untersucht und beschrieben hat. Girard erhielt Hydrocellulose, indem er entweder mit verd. Säure getränktes Cellulose auspreßte und sie darauf im Trockenschrank längere Zeit bis zum Zerfall der Faser erwärmt, oder indem er gasförmige Säure ( $HCl$ ) auf Cellulose einwirken ließ, oder schließlich, indem er Cellulose mit konz. Säure in der Kälte behandelte. Zur technischen Herstellung von Hydrocellulose ließ R. Stahmer-Hamburg ein Verf. patentieren, wonach Cellulose in Eisessig eingetragen und mit Chlor behandelt wurde. Bei der Herstellung von Celluloseacetat fand Lederer, daß sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Eisessig auf Cellulose Hydrocellulose bilde, die er dann durch Zusatz von Essigsäureanhydrid in Acetat überführen konnte.

Girard schrieb seiner Hydrocellulose die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$  zu, jedoch fand man später, daß eine ganze Reihe von Hydrocellulosen existiere, die durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an  $n$  Moleküle Cellulose entstehen, denen also allgemein die Formel  $(xC_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  zukomme.

Um aber über die Zusammensetzung eines Celulosederivates und seine Formulierung völlig eindeutigen Aufschluß zu bekommen, ist die Elementaranalyse einstweilen nicht allein geeignet, namentlich, wenn man bedenkt, daß uns das Molekulargewicht der Cellulose, das sicherlich sehr hoch ist, völlig unbekannt ist.

C. G. Schwalbe-Darmstadt hat nun in neuerer Zeit<sup>1)</sup> zur Charakterisierung einiger Celluloseabkömmlinge ein Verf. angegeben, das darauf beruht, daß Oxy- und Hydrocellulose Fehlingsche Lösung reduzieren.

Sein Verfahren hat sich auch, wie gleichzeitig bemerkte sein mag, im Fabrikatorium zum Untersuchen der Baumwolle beim Einkauf, sowie bei den verschiedenen technischen Vorgängen ihrer Verarbeitung, namentlich beim Bleichen und Hydrolysieren sehr gut bewährt und verdient gegenüber den anderen Verfahren, die mehr oder weniger zeitraubend und unzuverlässig sind, entschieden den Vorzug. Gleichzeitig gelingt es, mit ihm Unterschiede nachzuweisen, die durch die Elementaranalyse nicht festzustellen sind.

Es wurde deshalb auch davon abgesehen, bei der Feststellung des Hydrolysierungsgrades der verschiedenen Hydrocellulosen, die nach der weiterhin beschriebenen Arbeitsweise erhalten wurden, elementaranalytisch die Zusammensetzung zu bestimmen, sondern es wurde nach Schwalbe fest-

gestellt, wieviel Gramm Cu je 100 g Hydrocellulose aus einer alkalischen  $CuSO_4$ -Lösung bei viertelstündigem Sieden abscheiden können.

Zur Darstellung der Hydrocellulose wurde davon abgesehen, eine der Methoden Girards anzuwenden, einerseits, weil sie ziemlich zeitraubend sind, andererseits, weil es schwierig ist, stets ein einheitliches Produkt zu erhalten. Arbeitet man mit konz. Säuren, so treten Nebenreaktionen ein, wie Hydratbildung u. dgl. Wendet man gasförmige Säure an, so wird die Cellulose vielfach ungleichmäßig angegriffen. Das am meisten angewandte Verfahren, Tränken der Cellulose mit 3—4%igen Säuren, Auspressen und Trocknen bei erhöhter Temperatur ist insofern schwierig, als sich säurehaltige Cellulose sehr leicht in der Wärme, namentlich bei Gegenwart von Luftüberschuß unter Bildung von Huminsubstanzen zersetzt, dann aber auch der Gehalt der Cellulose an Säure, die Dauer der Erhitzung und die Höhe der Temperatur den Hydrolysierungsgrad beeinflußt.

Es wurde deshalb auf das von Lederer angewandte Verfahren näher eingegangen. Lederer erhitzt, wie bereits erwähnt, Cellulose, Eisessig und ein wenig Schwefelsäure auf 60—70° und trägt hierauf Essigsäureanhydrid zur Acetylierung ein.

Entgegen der Ansicht Schwalbes,<sup>2)</sup> der annimmt, daß schon nach einstündigem Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Eisessig Cellulose in Hydrocellulose übergeführt wird, fand ich, daß die Hydrolyse der Cellulose in wenigen Minuten vor sich geht. Essigsäure dissoziert nun  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  fast gar nicht. Berücksichtigt man, daß noch so langes Erhitzen mit verd. Säuren unter normalem Druck auf Cellulose kaum einwirkt, daß bei der Darstellung nach Girard entweder gasförmige oder konz. Säure in Betracht kommt, da ja auch die mit verd. Säure getränktes Cellulose durch Abpressen von Feuchtigkeitsüberschuß befreit und nachher Stundenlang bis zur vollständigen Trockne erhitzt werden muß, wodurch die Säuren ja konzentriert werden, so wird man leicht einsehen, daß die Reaktion eine Folge der Einwirkung von konz., d. h. molekulärer Säure ist, und nicht, wie Schwalbe annimmt, vorzugsweise verd. Säuren hydrolysierend wirken<sup>3)</sup>.

Zur Herstellung von Hydrocellulose muß man deshalb nicht oder nur wenig dissozierte Säure, und zwar in geringen Mengen, anwenden, da bei Säureüberschuß, wie bereits erwähnt, durch Nebenreaktionen kein einheitliches Produkt erhalten werden kann. Zur besseren Einwirkung auf die große Oberfläche der Cellulose trägt man alsdann die Säuren in eine nicht dissoziierende Flüssigkeit, wie etwa Eisessig, ein. Naturgemäß müssen auch alle anderen derartigen Lösungsmittel für Salz- oder Schwefelsäure anwendbar sein<sup>4)</sup>. So fand ich denn, daß man als solche Lösungsmittel Äther, Amylacetat, Essigester, Acetessigester, Ameisensäure, Glycerin usw. benutzen kann.

Allerdings wird die Einwirkung der Säuren — die Hydrolysegeschwindigkeit — wesentlich

<sup>2)</sup> Diese Z. 23, 438 (1910).

<sup>3)</sup> Diese Z. 20, 2170 (1907).

<sup>4)</sup> Methylalkohol und Äthylalkohol sind nicht anwendbar, da sie zu stark dissoziieren.

durch die Art des Lösungsmittels<sup>5)</sup>, dann aber auch durch die Art der Cellulose, die Menge der Säuren, namentlich aber durch die Temperatur beeinflußt.

Beispielsweise dauert in der Kälte die Einwirkung von 2 Teilen  $H_2SO_4$  bzw. HCl auf 100 Teile Lösungsmittel und 3—4 Teile Cellulose bis zum Zerfall der Fasern (reine Verbandwatte) bei:

	$H_2SO_4$	HCl
Eisessig . . . . .	20 Stdn.	3 Tage
Amylacetat . . . . .	24 "	5 "
Äther . . . . .	3—4 Tage	5 "
Essigester . . . . .	5 "	6—7 "
Acetessigester . . . . .	5 "	6—7 "
Amylalkohol. . . . .	7—8 "	9—10 "
Butylalkohol . . . . .	7—8 "	9—10 "

Bedeutend schneller geht natürlich die Einwirkung in der Wärme vor sich. So zerfällt Wolle in siedend heißen schwefelsäurehaltigen Eisessig eingetragen in 2 Min. zu einer breiartigen Masse. Salzsäurehaltiger Eisessig hydrolysiert die Watte in 8 bis 10 Min.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diente Verbandwatte. Schwalbe hat mit Recht für die Untersuchung von Celluloseabkömmlingen als Ausgangsmaterial ungebleichtes Satin empfohlen, da dieser keine durch die Bleiche entstehende Oxycellulose enthält; so hat er mit einem solchen gearbeitet, der die Kupferzahl 0,014 aufwies<sup>6)</sup>. Leider war es mir unmöglich, derartigen Satin zu erhalten. Mehrere Proben, die von verschiedenen Firmen Moskaus bezogen wurden, differierten in ihrem Reduktionsvermögen ganz erheblich. Die „reinsten“ war eine Probe, die die Kupferzahl 0,32 anzeigte. Im Gegensatz hierzu wurde bei einer anderen die Zahl 1,52 gefunden. Es wurde deshalb in den Versuchen von reiner Verbandwatte ausgegangen, die die Kupferzahl 1,02, also rund 1,0 aufwies. Beim Arbeiten mit ungesponnenen Baumwolle ist noch der Vorteil vorhanden, daß das Material sehr locker ist und deshalb gleichmäßig angegriffen wird, ohne daß es, wie beim Satin, erst im Holländer gemahlen und zu Papier geformt werden muß. Der Aschegehalt der verwandten Watte betrug 0,03%. Die Herstellung gestaltete sich durchgehends folgendermaßen.

Die säurehaltige Flüssigkeit wurde am Rückflußkübler zum Sieden, d. h. bis zur Reaktionstemperatur erhitzt und alsdann die lufttrockene abgewogene Watte schnell eingetragen und weiter erhitzt. Um das Stoßen zu vermeiden, wurde geschüttelt oder gerührt. Nach dem Erhitzen wurde mit der Nutsche abgesaugt, gut ausgewaschen ( $BaCl_2$ - oder  $AgNO_3$ -Probe des Filtrates auf Freiheit von  $H_2SO_4$  oder HCl) und bei 40—50° getrocknet.

Die so entstandene Hydrocellulose wurde alsdann zur Reduktion von Fehlingscher Lösung verwandt, indem nach Schwalbe<sup>7)</sup> 2—3 g eingewogen und das von ihnen ausgeschiedene Kupferoxydul in Kupfer oder Kupferoxyd übergeführt

<sup>5)</sup> Diese Z. 20, 2172 (1907).

<sup>6)</sup> Welchen Einfluß das Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben kann, zeigte Menschutkin schon vor 20 Jahren bei der Einwirkung von  $(C_2H_5)_3N$  auf  $C_2H_5J$ . Siehe auch Z. f. phys. Chem. 6, 41 (1890).

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 40, 1347 (1907).

wurde, woraus dann die „Kupferzahl“ berechnet wurde.

Da ich soeben in den Besitz des Heftes 20 dieser Z. gelange, in der Schwalbe seine Methode noch einmal beschreibt und verschiedene Erfahrungen mit ihr veröffentlicht, möchte ich auch auf die letzteren kurz eingehen.

Die Fehling'sche Lösung, die hier zur Verwendung kommt, ist dieselbe, wie sie bei der Bestimmung der Glucose gebraucht wird, 1 ccm entspricht etwa 0,005 g Glucose. Demnach ist in der Kupfersulfatlösung (die Kupfersalzlösung bewahrt man am besten von der alkalischen Lösung getrennt auf und mischt sie nur unmittelbar vor dem Gebrauch, wie Schwalbe vorschreibt, da die Lösungen, vermischt, nur wenig haltbar sind) 34,64 g  $CuSO_4$  per 500 ccm und in der Seignettesalzlösung 173 g Kaliumnatriumtartrat, sowie 60 g NaOH in 500 ccm enthalten. Bei reinen Reagenzien tritt eine Trübung oder ein Bodensatz nicht auf. Bei den technischen Untersuchungen gelangt ein weithalsiger Kolben zur Anwendung, in den ein Kübler eingeschliffen ist. Der von Schwalbe vorgeschriebene Rührer gibt infolge unvorsichtigen Handierens sehr häufig zu Reparaturen Veranlassung, zudem macht er auch die Apparatur etwas zu kompliziert. Da er nur den Zweck hat, das allzu starke „Stoßen“, sowie ein etwaiges Schäumen zu verhindern, kann er sehr gut wegbleiben, da es dem einigermaßen mit dieser Methode erfahrenen Analytiker stets gelingt, das „Stoßen“ auf ein Minimum zu reduzieren, indem er die Flamme entsprechend reguliert, ab und zu schüttelt u. dgl. Im Fabrikbetriebe ist natürlich eine „Korrektion“ der gefundenen Werte durch Abzug des Hydratkupfers u. dgl. nicht nötig, da die Kupferzahlen als empirische Werte betrachtet werden können und man stets unter denselben Bedingungen mit demselben Material arbeitet. Zum Absaugen sind stets zwei Filter nötig, da es zuweilen vorkommt, daß der Kupferoxydulniederschlag äußerst fein ist und beim Absaugen „durchgeht“. Die Filter werden gut ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat neutral reagiert und dann in ein Becherglas gestülpt, das etwa 30 ccm warme verd. HCl (spez. Gew. 1,06) enthält. Mit einem Glasstab wird umgerührt und nach der vollständigen Lösung, die in wenigen Minuten erfolgt, auf einem gewöhnlichen Trichter abfiltriert. Da die Hydrocellulose ziemlich hartnäckig Salzsäure festhält, muß 10—15 mal mit heißem Wasser ausgewaschen werden, bis im Waschwasser kein Chlor mehr festzustellen ist<sup>8)</sup>. In die heiße salzsäure Kupferlösung wird eine halbe Stunde  $H_2S$  eingeleitet und das Kupfer als Kupferoxyd bestimmt.

Im Anfang wurde auch hier mit Gummistopfen gearbeitet, wobei zuweilen abnorme Kupferzahlen gefunden wurden. Schließlich erkannte ich auch den Grund in der Reduktionsfähigkeit von Gummibestandteilen und ließ den Ppropfen durch Glas-

<sup>8)</sup> Da die Cellulose Säure viel hartnäckiger adsorbiert als Cu-Salze, ist das Waschwasser praktisch schon längst kupferfrei. Doch hat es sich herausgestellt, daß man bei Betriebsanalysen besser daran tut, etwas länger auswaschen zu lassen, als durch ungeschickte Handhabung der Ferrocyan-kupferprobe zu falschen Schlüssen zu kommen.

schliff ersetzen. Die von Schwalbe erwähnte blaugrüne Färbung der Hydrocellulose zeigte sich namentlich dann, wenn die Cellulose nur wenig hydrolysiert oder oxydiert war, und zu wenig Wasser im Kolben eingefüllt war. Sie entstand besonders an der Stelle, wo das aus dem Kühler tropfende Wasser auffiel. Eine Vermehrung des Wassers auf 400 ccm — Schwalbe schreibt jetzt auch 300 ccm anstatt anfänglich 200—300 ccm vor — half dem Übelstande ab.

Bei dieser Arbeitsweise ist unbedingt daran festzuhalten, daß stets unter gleichen Bedingungen gearbeitet wird. So müssen stets dieselben Filter — gehärtete Filter oder Asbest erwies sich bald als unnütz — sowie dieselben Mengenverhältnisse be-

nutzt werden, um aus den erhaltenen Resultaten, die entsprechenden Schlüsse ziehen zu können. Natürlich ist für wissenschaftliche Arbeiten die Arbeitsmethode Schwalbes vorzuziehen, wenn auch bei Vergleichen erhebliche Differenzen nicht wahrgenommen werden konnten.

Nach der beschriebenen Arbeitsweise kann man bequem drei Bestimmungen in circa drei Stunden zu Ende führen, was namentlich in Fabrikslabouratorien von Wert ist. Hierzu kommt noch, daß diese Arbeitsweise an chemisches Können wenig Ansprüche stellt, also einem geübteren Laboranten überlassen werden kann.

Nachstehend folgen einige Kupferzahlen der auf verschiedene Weise erhaltenen Hydrocellulosen:

Lfd. Nr.	Angewandte Menge Watte	Organ. Flüssigkeit	Art der Säure	Temperatur °	Dauer der Einwirkung	Kupferzahl
1	10 g	300 ccm 50% Essigs.	2 ccm HCl	100	15 Minuten	2,80
2	10 „	300 „ Eisessig	2 „ „	100	15 „	{ a) 4,18 b) 4,09
3	10 „	300 „ „	2 „ „	119	10 „	3,9
4	5 „	300 „ „	2 „ „	119	15 „	{ a) 4,29 b) 4,30
5	10 „	300 „ „	2 „ „	119	3 Stunden	{ a) 4,26 b) 4,28
6	10 „	300 „ „	3 „ „	119	7 „	{ a) 4,18 b) 4,21
7	10 „	300 „ Äthyläther	0,2 „ „	119	20 Minuten	3,38
8	5 „	150 „ Äthyläther	3 „ „	18	12 Tage	4,38
9	10 „	300 „ Butylalkohol	2 „ „	100	1 Std. heiß u. 12 Stdn. kalt	5,10
10	5 „	200 „ Amylacetat	1 „ „	10	70 „ „	1,72
11	7 „	300 „ Äther	2 „ „	10	70 „ „	2,56
12	7 „	300 „ Eisessig	2 „ „	10	70 „ „	3,14
13	10 „ merc. Watte	300 „ „	2 „ „	119	10 Minuten	11,08 **)
14	10 „ Watte	300 „ „	3 „ „	100	15 „	{ a) 4,22 b) 4,13
15	5 „	250 „ Amylacetat	3 „ „	18	4 Wochen	6,41
16	10 „	300 „ Eisessig	4 × 2 ccm „ *)	100	1 Stunde	5,9
17	10 „	300 „ „	2 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100—110	3 Minuten	4,12
18	10 „	300 „ „	2 „ „	119	15 „	{ a) 4,93 b) 5,1
19	10 „	300 „ „	25 ccm HCl	100	15 „	5,07
20	5 „	300 „ „	15 g FeCl <sub>2</sub>	100	30 „	4,45

\*) Jede Viertelstunde. \*\*) Inkl. Hydratkupfer.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist vorzugsweise mit salzsäurehaltigem Eisessig gearbeitet worden. Bekanntlich zersetzt sich säurehaltige Hydrocellulose, namentlich bei Luftüberschluß, unter Bildung von Huminsubstanzen, die zum größten Teile in Eisessig löslich sind. Deshalb ist auch der salzaure Eisessig nach der Hydrolyse schwach gelblich gefärbt, wogegen die Hydrocellulose rein weiß erscheint. Bedeutend intensiver ist aber die Färbung, wenn mit Schwefelsäure-Eisessig oder mit säurehaltigem Amylacetat in der Wärme hydrolysiert wird. Die Hydrocellulose erscheint nach dem Abfiltrieren ein wenig gelblich und kann nur durch langandauerndes Auswaschen mit heißem Eisessig gereinigt werden.

Ferner scheint die Hydrocellulose, wenn sie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose

hergestellt wurde, „schmieriger“ zu sein, sie klebt etwas und sieht teigig aus. Dies röhrt daher, daß sich bei der Hydrolyse Amyloid als Nebenprodukt bildet, derselbe Körper, den man erhält, wenn Cellulose in konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,5) aufgelöst wird.

In hohem Maße tritt dieses Nebenprodukt auf, wenn man Cellulose etwa 1 Stunde mit Eisessig, der 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, in der Wärme behandelt. Das Abfiltrieren der feinst zerteilten Hydrocellulose ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da das Waschwasser peptisierend wirkt, und die kolloide Lösung nicht durch das Filter geht.

Die kolloidale Hydrocellulose ist wochenlang haltbar, erst allmählich flockt sie aus. Gegen saure Elektrolyte ist sie anscheinend unempfindlich, andere Elektrolyte, wie NH<sub>4</sub>Cl pektisieren sie, doch

ist auch hier der Schwellenwert der Elektrolyte wie bei den meisten kolloidalen Celluloselösungen, ziemlich hoch.

Der Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel, Säuremenge und Art, sowie Dauer der Einwirkung geht aus den angeführten Kupferzahlen deutlich hervor.

Um bei der Acetylierung die Anwendung von Säuren zu umgehen, hat Knoevenagel eine Reihe von Salzen starker Säuren mit schwachen Basen angewendet, indem er glaubte, daß diese Salze nur als Kontaktsubstanzen dienten. Wie Schwalbe schon richtig vermutet hat, ist dies nicht der Fall, vielmehr wirken diese Salze (Eisensulfat, Eisenchlorid, Kupfersulfat, Ammoniumsulfat oder -chlorid, Diäthylaminsulfat usw.) zunächst, wie aus Versuch Nr. 20 hervorgeht, hydrolysierend. Wenn Schwalbe aber annimmt, daß unter dem Einfluß der Baumwolle die Salze gespalten werden, so daß freie Säure auftritt, so scheint dies nicht der Fall zu sein. Genaue Untersuchungen, die — noch nicht abgeschlossen — demnächst veröffentlicht werden sollen, haben bis jetzt gezeigt, daß die Salze ebenso wie Säure absorbiert werden, daß demnach nicht allein Säuren hydrolysierend auf Cellulose einwirken, sondern auch eine Reihe von Salzen. Zum Vergleich mag darauf hingewiesen werden, daß gewisse Salze auch an Stelle von NaOH mercerisierend wirken können.

Nach Bumke und Wolffenstein soll die Hydrocellulose nicht ein primäres Hydrolyseprodukt (Produkt der Wasseraddition) aus Cellulose sein, sondern ein sekundäres Spaltungsprodukt. Zur Nachprüfung und Untersuchung des bei der Entstehung der Hydrocellulose sich abspielenden chemischen Vorganges wurde deshalb versucht, einen Säureester oder ein Additionsprodukt von Säure an Cellulose darzustellen. Versuche mit trockenem HCl-Gas verliefen resultatlos; mit feuchtem HCl-Gas entsteht natürlich sofort Hydrocellulose. Schließlich wurde gut getrockneter gasförmiger Chlorwasserstoff in sorgfältig getrockneten, frisch über Natrium abdestillierten Äther eingeleitet und mehrere Stunden im N-Strom<sup>9)</sup> bis zur Gewichtskonstanz bei 120° getrocknete Cellulose eingetragen. Entgegen aller theoretischen Voraussetzung zeigte sich aber auch jetzt nach längerer oder kürzerer Zeit eine beginnende Hydrolyse der Cellulose. Zuletzt stellte es sich heraus, daß absolut trockene Cellulose der hygroskopischste Körper ist, den es gibt, und beim Aufbewahren im Exsiccator aus allen bekannten Trockenmitteln bis etwa 3% ihres Gewichtes Feuchtigkeit ansaugt, nur nicht aus lufttrockener Cellulose, die ihrerseits wieder durch Chlorcalcium vor weiterer Feuchtigkeitszunahme geschützt werden kann. Der Grund für die außerordentliche Hygroskopizität der Cellulose mag wohl einerseits in der großen Oberflächenentwicklung, andererseits in ihrem Absorptionsvermögen als Kolloid liegen. Beim Einfüllen der trocknen Watte in die salzaure Ätherlösung wurde nun Feuchtigkeit absorbiert. Ein Zuschmelzen der Trockenröhre und Öffnen durch Zertrümmern unter der Ätheroberfläche führte nicht zum Ziele, da beim Zuschmelzen immerhin Spuren von Feuchtigkeit in

das Glas eindrangen. Schließlich wurde die Watte in einem Kölbchen getrocknet, dessen eingeschliffener Stopfen einerseits ein Hahnrohr mit Trichter, andererseits einen Aufsatz hatte, dessen unterer Teil mit lufttrockener Watte und dessen oberer Teil mit frisch gebrühtem Chlorcalcium beschickt war. Nachdem die Watte bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, wurde in den Hahntrichter trockener salzaurer Äther eingefüllt, der Hahn geöffnet und die mit Äther vollständig durchtränkte Watte in den Reaktionskolben eingefüllt. Zur Anwendung kamen beispielsweise 250 ccm Äther, der mit Salzsäuregas beschickt worden war, bis die Gewichtszunahme 4,3 g betrug. Die Einwage der Watte betrug etwa 10 g. Gleichzeitig wurden zur Kontrolle in einen zweiten Kolben 250 ccm Äther vom spez. Gew. 0,720, der mit 16 g Salzsäure (spez. Gew. 1,12), also mit 4,3 g Chlorwasserstoff, versetzt worden war, 10 g lufttrockene Watte eingefüllt, und beide Kolben, gut verschlossen, stehen gelassen. Nach Verlauf von acht Tagen war die Watte im zweiten Kolben zu Brei zerfallen. Ihre Kupferzahl betrug 5,16.

Hierauf wurde die mit trockenem Äther behandelte Watte abfiltriert und mit Äther ausgewaschen unter möglichster Ausschaltung von Feuchtigkeit, bis kein Chlor im Waschäther nachzuweisen war. Die so behandelte Cellulose zeigte trotz aller Vorsicht ein etwas erhöhtes Reduziervermögen, weil beim Auswaschen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht vollständig auszuschalten war. Die Kupferzahl betrug 1,87. Von der mit Äther ausgewaschenen Cellulose wurde zur Feststellung ihres Rest-HCl-Gehaltes ein Teil mit H<sub>2</sub>O versetzt, eine Stunde stehen gelassen und alsdann mit annähernd 1/100-n. NaOH titriert. So wurden verbraucht bei einer

Einwage von	an 1/100 NaOH entspr.	an HCl	also % Gehalt
g	cm	g	
1,2115	14,0	0,0051	0,42
1,2311	14,6	0,0053	0,43
1,0052	12,9	0,0046	0,46

Die HCl-haltige Watte unterscheidet sich im Äußeren durch nichts von der gewöhnlichen Cellulose. Auch zeigen sich unter dem Mikroskop keine Unterschiede. Polarisiert erscheinen sämtliche Farben des Regenbogens, ohne daß eine besonders hervortrete.

Erwärmst man sie, so beginnt sie bei 40° sich allmählich zu zersetzen. Feuchter Wasserdampf führt sie sehr schnell in Hydrocellulose über, erhitzter Dampf dagegen bräunt sie nur, ohne daß ein starker Zerfall der Faser und damit Bildung von Hydrocellulose eintrate.

Behandelt man die HCl-haltige Cellulose mit Wasser, so spaltet sich die Salzsäure wieder ab, ohne daß die Cellulose verändert wird. So wurden 1,0250 g Watte mit 250 ccm Wasser versetzt und eine Viertelstunde stehen gelassen, hierauf 25 ccm herauspipettiert und mit 1/100-n. NaOH titriert. Verbraucht wurden 1,1 ccm; nach einer Stunde wurden abermals 25 ccm auf ihren HCl-Gehalt untersucht, ebenso nach 12 Stunden. Jedesmal wurden 1,1 ccm verbraucht. Demnach spalten 250 ccm H<sub>2</sub>O 10,1,1,0,000 3645 = 0,0040 = 0,38% HCl sofort ab. Hieraus geht hervor, daß verd. wässrige Säure unter normalen Bedingungen Cellulose nur wenig

<sup>9)</sup> Cellulose neigt bei längerem Erwärmen in Gegenwart von Sauerstoff zur Oxydation.

zu hydrolysieren vermöge. Die salzsäurehaltige Cellulose dürfen wir wohl als eine Adsorptionsverbindung auffassen. Von einer festen chemischen Verbindung kann keine Rede sein. Wäre ein Cl-Atom in das Molekül der Cellulose eingetreten, so hätte eine Wasserspaltung wie bei der Nitrierung stattgefunden. Dieses konnte aber in dem Reaktionsäther nach Beendigung des Versuches nicht nachgewiesen werden.

Die falsche Behauptung Büttner's und Neumanns, Hydrocellulose sei gegen Säuren und Alkalien äußerst resistent, ist schon wiederholt richtig gestellt worden. Neuerdings wiederholt sie aber wieder Piest<sup>10)</sup>. Hydrocellulose verhält sich Säuren gegenüber eben so wie Cellulose, d. h. sie ist in konz. Schwefelsäure löslich (spez. Gew. 1,5), löslich auch in rauchender Salpetersäure, aber nur unter bestimmten Bedingungen, über die demnächst berichtet werden soll.

Gegen Alkali ist sie gar nicht beständig. Schwalbe hat Hydrocellulose mit heißer Natronlauge behandelt und dabei bis zu 67% Hydrocellulose lösen können binnen einer Stunde. Da bei der Einwirkung von heißer NaOH aber Oxycellulose entsteht, arbeitete ich mit kalter Lauge. So wurden 1. 5,3846, 2. 6,4058, 3. 6,0620 g Hydrocellulose von der Kupferzahl 3,89 7, 13, und 20 Tage mit je 150 ccm 25%iger NaOH Lauge stehen gelassen und abfiltriert. Bei 1. waren unlöslich geblieben 4,3841, bei 2. 4,0120, bei 3. 4,0058 g. Es hatten sich also gelöst 18,5%, 37,3% und 33,9% (?). Demnach geht bei Hydrocellulosen mit ziemlich niedriger Kupferzahl etwa der dritte Teil in Lösung. Der ungelöst gebliebene Anteil verhält sich Anfärbemitteln gegenüber wie mercerisierte Cellulose, d. h. Chlorzinkjod und Jodkalium färben ihn braun oder blau, die Farbe verschwindet erst nach längerer Zeit. Ferner nimmt das Reduktionsvermögen mit der Dauer der Einwirkung von NaOH auf Hydrocellulose ab. So war bei 1. die Kupferzahl 3,41, bei 2. 3,27, bei 3. 2,89. Feucht sieht der ungelöste Rückstand bläulichweiß, trocken grau aus. Bei 120° verkohlt er.

Der gelöste Teil färbt die Natronlauge gelblich bis braun. Durch Zusatz von Säure entsteht ein weißer Niederschlag in wechselnden Mengen, der auch beim Stehen der verd. alkalischen Lösung ausfällt. Beispielsweise wurde bei 3. 1,1051 g erhalten. Die Kupferzahl ist höher als die des Ausgangsmaterials. Feucht ist der Niederschlag (Hemicellulose oder Acidcellulose) bläulichweiß und gut filtrierbar. Getrocknet bildet er eine harte, gelbe Masse, die an den Kanten durchscheinend, nur mit Mühe zerkleinert werden kann. Trägt man den feuchten Niederschlag, um ihn von neuem zu lösen, wieder in Natronlauge ein, so entsteht eine opaleszierende, kolloidale Lösung, die durch Elektrolyte fällbar ist, deren Schwellenwerte aber ziemlich hoch sind, so daß die Lösung sehr beständig ist und erst auf Zusatz von viel Salzsäure pektisiert. Getrocknet ist der Niederschlag irreversibel<sup>11)</sup>. Dialysiert man aber die ursprüngliche alkalische Lösung, so

zeigt es sich, daß der gelöste Anteil durch die Membran diffundiert, daß also eine echte Lösung vorliegt.

Eine andere Hydrocellulose mit der Kupferzahl 5,07 löste sich bedeutend schneller in NaOH. Denn schon nach acht Tagen waren 31,3% in Lösung gegangen, und die Kupferzahl auf 3,46 gefallen. Aus der Lösung wurden auf Salzsäurezusatz 85% Acidcellulose gefällt. In Lösung blieben demnach 15%. Dieser bis zuletzt lösliche Anteil scheint identisch zu sein mit der γ-Cellulose, die man beim Behandeln von Sulfitzellstoff mit Natronlauge erhält (permanent soluble Cellulose nach Cross und Bevan). Sie verleiht der Lösung eine gelbe bis dunkelbraune Farbe und scheidet sich beim Eindampfen als bräunliche Masse ab. Ihre Isolation ist sehr schwer, da sie in Wasser außerordentlich löslich ist und sich nur schwierig von den in der Lösung vorhandenen anorganischen Elektrolyten trennen läßt. Versetzt man die ursprüngliche alkalische Lösung, nachdem man sie auf dem Wasserbade stark eingedampft hat, mit großen Mengen absoluten Alkohols, so fällt sie teilweise mit der Acidcellulose aus und kann nach gutem Auswaschen des Niederschlages mit abs. Alkohol durch heißes Wasser wieder in Lösung gebracht werden. Die wässrige Lösung ist rein gelb, während der alkohollösliche Teil diesem eine rote Färbung verleiht. Jedenfalls liegen hier sehr weitgehende Abbauprodukte der Cellulose vor, von denen eine Zuckersäure identifiziert werden konnte, da sie etwa 50% der alkohollöslichen Bestandteile ausmacht.

Unter dem Mikroskop ist die Struktur der Baumwollfaser fast stets erkennbar. Nur die kolloidale Hydrocellulose, die durch Einwirkung größerer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten wird, macht natürlich eine Ausnahme. Die Teilchengröße schwankt bei den nicht mechanisch zerkleinerten Hydrocellulosen, die etwa eine Kupferzahl von 3,6 bis 5,6 aufweisen, von 10 bis 250 μ. Je höher die Kupferzahl um so kleiner werden die Teilchen. Das starke Farbenbrechungsvermögen der Baumwolle ist bedeutend geschwächt. Betrachtet man nämlich Hydrocellulose im Polarisationsmikroskop, so treten nur die Farben Gelb und Grau auf, die kleinsten Teilchen erscheinen farblos bei Dunkelfeldbeleuchtung. Schiebt man eine Gipsplatte ein, so erscheinen die Teilchen auf rotem Grunde prachtvoll gelb und blauviolett. Bei Anwendung von Glimmer sind die kleineren grau, die größeren gelbblaue.

#### Zusammenfassung.

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, entsteht Hydrocellulose durch Einwirkung von Wasser in fein verteilt Zustände (Wasserdampf) auf eine Verbindung aus adsorbiert Säure und Cellulose, wobei die Säure als Kontaktsubstanz wirkt. Nötig zur Entstehung der Adsorptionsverbindung ist es, daß die Säure fein verteilt in molekularem Zustand vorhanden ist. Als Säuren kommen hauptsächlich in Betracht Salzsäure und Schwefelsäure, ferner ihre Salze mit schwächeren Basen. Baumwolle wirkt nicht spaltend auf die Salze ein, vielmehr verhalten sich diese wie Säuren.

Die Annahme, daß Hydrocellulose gegen Säuren und Basen äußerst resistent sei, ist nicht richtig. Schwefelsäure wirkt bei mäßiger Konzentration amyloidbildend, stärkere Säure löst sie, während

<sup>10)</sup> Diese Z. 23, 1011 (1910), sowie Piest „Die Cellulose“, S. 85.

<sup>11)</sup> Wahrscheinlich bildet sich unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung ein Lacton; das in NaOH unlöslich ist.

hoch konz. Säure sie zerstört. Ebenso wie Cellulose ist sie in Zinkchlorid, Phosphorsäure, rauchender Salpetersäure und in konz. Kupferoxydammoniaklösungen löslich, in letzteren zu 10—15%. Dagegen löst sie die ursprüngliche W r i g h t s che Flüssigkeit, wie Br o n n e r t in seinem Patent Nr. 109 996 ganz richtig sagt, „nur in ganz unbedeutendem Maße.“<sup>12)</sup>

Laugen greifen Hydrocellulosen stark an. In der Siedetemperatur entsteht Oxycellulose. Behandelt man Hydrocellulose mit kalter Natronlauge, so geht etwa ein Drittel in Lösung. Der ungelöste Rest ist mercerisiert. Die Verminderung der Kupferzahl deutet auch auf eine chemische Umänderung hin. In der Lösung entsteht Hemicellulose, die auf Säurezusatz fällbar ist, sowie einige gelb bis braun gefärbte Abbauprodukte, die in Wasser sehr löslich sind, aber nicht alle näher charakterisiert wurden.

Unter dem Polarisationsmikroskop erscheint das Farbenbrechungsvermögen der Baumwollcellulose geschwächt, die kleinsten Teilchen sind grau, die größeren gelb bis blauviolett. [A. 159.]

(Mitgeteilt aus dem Laboratorium der Strother'schen Fabrik zu Pawlowo, Gouv. Moskau).

## Über das Narkose-Chloroform<sup>1).</sup>

Von Dr. F. STADLMAYR, Darmstadt.

(Eingeg. 14.6. 1910.)

Wenn ich mir erlaube, Ihre Aufmerksamkeit für kurze Zeit auf das Narkosechloroform und dessen Reinheitsprüfung zu lenken, so geschieht dies in der Annahme, daß eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten chemischen Arbeiten über das Narkosechloroform auch das Interesse des Chemikers finden könnte, obgleich der zu besprechende Gegenstand in das pharmazeutische Gebiet gehört. Sind doch wiederholt Chemiker zur Begutachtung von Narkosechloroform herangezogen worden, wenn man auf ärztlicher Seite glaubte, daß der Tod eines Patienten auf ein zweifelhaftes Chloroform zurückzuführen sei. Das Gutachten des Chemikers kann in solchen Fällen sowohl für den Apotheker, wie für den Chloroformfabrikanten von recht weittragender Bedeutung sein.

Der gegenwärtige Augenblick scheint für eine Besprechung des Narkosechloroforms besonders geeignet. Noch im Laufe dieses Jahres erscheint das neue deutsche Arzneibuch, von welchem vor kurzem dank einem freundlichen Entgegenkommen des kaiserlichen Gesundheitsamtes Entwürfe der Artikel den pharmazeutischen Kreisen zur Kritik übergeben worden sind. Der Artikel „Narkosechloroform“ war bald darauf Gegenstand einer Kontro-

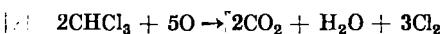
<sup>12)</sup> Von mehreren Autoren ist die angebliche Äußerung Bronnerts: „Hydrocellulose sei in Kupferoxydammoniak unlöslich“, richtig gestellt worden. Doch hat sich Bronnert, wie aus der Patentschrift hervorgeht, nie so geäußert, vielmehr mit Recht beobachtet, daß sich Hydrocellulose in Wrightscher Lösung nur zu 1—2% löst.

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München am 20./5. 1910.

verse in der pharmazeutischen Presse; insbesondere gab dazu eine Prüfungsvorschrift für Narkosechloroform, auf die ich später noch zu sprechen komme, Anlaß. In der Apothekerzeitung hat ein Anonymus, der mit dem Buchstaben „S“ zeichnete, seine Ansicht ausgesprochen, und da man vielleicht den Anonymus in meiner Wenigkeit suchen könnte, so möchte ich erklären, daß ich der Anonymus der Apothekerzeitung nicht bin, trotzdem mein Name mit dem Buchstaben S beginnt, und meine Ansicht über die Wichtigkeit der strittigen Prüfungsvorschrift sich mit der des Anonymus deckt.

Gestatten Sie, daß ich zunächst mit wenigen Worten an die wichtigsten Daten aus der Geschichte des Chloroforms erinnere. Das Chloroform ist 1831 von Liebig und fast gleichzeitig von dem französischen Chemiker Soubeiran entdeckt worden. Liebig hielt es für frei von Wasserstoff und nannte es Chlorkohlenstoff. Erst Dummas stellte 1834 durch Bestimmung der Dampfdichte die wahre Zusammensetzung des Präparates fest und gab ihm den Namen Chloroform. Das große Verdienst, das Chloroform in den Dienst der Medizin eingeführt zu haben, gehört dem Professor der Gynäkologie James Young Simpson in Edinburgh, der im Jahre 1847 der dortigen Gesellschaft der Ärzte über 50 Operationen berichten konnte, bei denen er sich des Chloroforms bedient hatte.

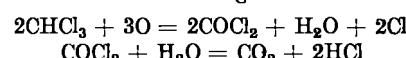
Das Narkosechloroform ist kein chemisch einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol; die Menge des letzteren beträgt 0,5—1%. Der Zusatz von Alkohol geschieht in der bestimmten Absicht, die Haltbarkeit des Chloroforms zu erhöhen. Chloroform im chemisch reinen Zustand erleidet unter der Einwirkung des Sonnenlichtes durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht Zersetzung, bei welcher das Chloroform Eigenschaften annimmt, die seine Anwendung für Narkosezwecke im höchsten Grade gefährlich machen. Die genaue Kenntnis dieses Zersetzungsverganges verdanken wir N. Schoorl und L. M. van den Berg, welche die durch Licht beschleunigte Oxydation unter verschiedenen Bedingungen studierten und die Zersetzungprodukte quantitativ bestimmten. Sie fanden, daß bei unzureichender Menge Sauerstoff eine totale Oxydation des Chloroforms stattfindet:



bei unzureichender Sauerstoffmenge hingegen, und dies ist der Fall, der für die Praxis ausschließlich in Betracht kommt, die Oxydation im Sinne der Gleichung verläuft:



Die Beobachtungen der genannten Forscher stehen im Widerspruch zu einer Mitteilung des Apothekers Dr. E. Biltz, der die Zersetzungsvorgänge durch diese Gleichungen



ausdrückte und seine Ansicht auf die Beobachtung stützte, daß im zersetzten Chloroform die Blaufärbung der Jodkaliumstärkelösung eher eintrat als die Trübung mit Silbernitratlösung. Schoorl und van den Berg aber konnten die Anwesenheit von Chlor nur dann feststellen, wenn bei einem