

Beiträge zur Kenntnis der Cellulose: Über Hydrocellulose.

II. Mitteilung.

Von H. JENTGEN.

(Eingeg. 10./11. 1910.)

In Heft 43 dieser Zeitschrift erhebt Carl G. Schwalbe einige Einwendungen gegen meine Anschauung: „Hydrocellulose entstehe nur durch Einwirkung von molekularer, also konz. Säure bei Gegenwart von Wasser“, die ich in meinem Aufsatz über „Hydrocellulose“¹⁾ des näheren ausgeführt habe.

Schwalbe ist der Ansicht, daß verdünnte Säuren hydrolysierend wirken, begründet aber seine Ansicht leider nur durch Vermutungen und nicht experimentell. Zudem hat er in seiner Erwiderung übersehen, daß ich ausdrücklich die nötige Gegenwart von Wasser (Wasserdampf) erwähnte, sonst hätte er nicht zu der Ansicht kommen können, daß ich die Darstellung der Hydrocellulose nach Girard als Beispiel für meine Behauptung falsch angewandt habe. Viel mehr sind die geforderten Bedingungen gegeben, wenn abgequetschte oder lufttrockene, vorher mit 3%iger Säure getränkte Cellulose in verschlossenem Gefäße einige Stunden erhitzt wird, da hiermit fein verteilte Säure, Wasser und Cellulose vorhanden sind. Das Erhitzen dient zur Beschleunigung der Reaktion.

Wie aber nun Schwalbe zu dem Schlusse kommt, daß nach meiner Anschauung in der Kälte keine Hydrocellulose entstehen könne, ist mir unbegreiflich, denn das setzte doch voraus, daß einer der erwähnten Faktoren, etwa konz. Säure oder Wasser, beide in molekular dispersem Zustande, bei normaler Temperatur nicht existenzfähig seien.

Wenn nun Schwalbe zum Beweise seiner Behauptung, daß nur verd., also iondisperse Säuren hydrolysierend wirken, und demnach meine Anschauung nicht zutreffen könne, eine Gewebe mit 3%iger Säure trinkt, an der Luft trocknen läßt und dann die Konzentration der Säure, die die Hydrolysierung bewirkt, infolge der 7% betragenden hygroskopischen Feuchtigkeit der Cellulose, zu 30% berechnet, so ist diese Rechnung schon sehr zweifelhaft.

Man darf nicht vergessen, daß in der Cellulose ein Körper von ausgeprägt kolloidalem Charakter vorliegt, der stark zu adsorbieren vermag. Bei dem verhältnismäßig groben Gefüge der Cellulose (vorausgesetzt, daß keine Quellung oder feinere Verteilung künstlich stattgefunden hat) ist es sehr wahrscheinlich, daß die Säure molekular dispers adsorbiert wird, wenigstens ist mir bisher kein einwandfreier Fall, daß rohe Cellulose Ionen zu adsorbieren vermag, bekannt. Trinkt man nun Cellulose mit verd. Säure, so entsteht eine Adsorptionsverbindung, deren Säurebestandteil in dem Maße wächst, wie die Konzentration der Säure durch Verdunsten des Wassers zunimmt. Eine derartige Adsorption ist leicht durch Titration vor und nach dem Eintauchen festzustellen.

Die Cellulose trocknet bis auf einen bestimmten Gehalt an Wasser, der als hygroskopische Feuchtigkeit von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig ist. Nun denke man sich, daß nach Schwalbe die Säure dieser Adsorptionsverbindung durch das hygroskopische Wasser verdünnt wird, ein Fall, der schwer denkbar ist. Aber selbst wenn dies der Fall wäre, so entstünde, wie Schwalbe berechnet hat, eine 30%ige Säure, die aber immerhin wieder genügend molekular-disperse Säure enthält, so daß eine Hydrolyse stattfinden kann.

Das von Schwalbe angeführte Beispiel widerlegt also meine Behauptung nicht, sondern bestätigt sie vielmehr.

Ich habe gezeigt, daß etwa 1%ige Säurelösungen in indifferenten Medien um so schneller Cellulose hydrolysieren, je weniger die Medien auf die Säure dissozzierend wirken. Infolge dessen kann bei Lösungen von Säuren im Äthyl- und namentlich Methylalkohol, die noch verhältnismäßig stark dissozzieren, eine Bildung von Hydrocellulose nur nach stundenlangem Kochen erreicht werden.

Schwalbe glaubt nun, daß dies eine Folge von Esterbildung sei. Abgesehen davon, daß Esterifizierungsvorgänge nicht quantitativ verlaufen, sondern sich nach eingestelltem Gleichgewicht immerhin genügend Säure vorfände, da zur Hydrolyse, wie ich nachgewiesen habe, 0,1% molekulardisperser Säure genügen kann, ist die Bildung von derartigen Estern doch nicht so einfach, daß nur Erhitzen von Alkohol und Säure genüge, um eine glatte Esterbildung zu erzielen.

Von dem Irrtum seiner Anschauung hätte sich Schwalbe sehr einfach überzeugen können, wenn er experimentell die Säurekonzentration vor und nach einer Stunde langem Erhitzen von Cellulose mit säurehaltigem Methylalkohol gemessen hätte. Er würde alsdann gefunden haben, daß nur einige Hundertstel Prozente der angewandten Säure verschwunden sind, die aber nicht in Ester übergeführt wurden, sondern von der Cellulose adsorbiert, ihre allmähliche Hydrolyse, die bei längerem Kochen schließlich eintritt, veranlassen, da ihre Menge von dem Gewichte oder vielmehr der Oberfläche der angewandten Cellulose abhängig ist. Daß sich aber auch ev. Spuren von Estern bilden, soll damit nicht abgestritten werden.

Schwalbe macht folgende Bemerkung: „Jentgen bestätigt die von mir beobachtete Hydrolyse durch Neutralsalze“, was nicht ganz exakt ausgedrückt ist. Soviel ich weiß, hat Schwalbe die Hydrolyse durch Neutralsalze nicht direkt beobachtet, sondern nur vermutet, indem er sie aus dem Inhalt der Knollischen Patente betreffs Ersatz der Schwefelsäure durch Neutralsalze folgerte, nachdem er eine Hydrolyse bei den Acetaten festgestellt hatte. Bei der Adsorption von Salzen durch Cellulose liegen nun die Verhältnisse, wie sich herausgestellt hat, ziemlich verwickelt. Ich kann hierauf jetzt nicht näher eingehen. Nur so viel sei bemerkt, daß einige Salze tatsächlich sich in Säure und Metallhydroxyd zu spalten scheinen, wobei beide molekulardispers in wechsellösendes Verhältnis von der Cellulose adsorbiert werden.

¹⁾ Diese Z. 23, 1541. (1910).

Die Ansicht Schwalbes, daß verd. Säuren hydrolysierend wirken, wird vollständig unhaltbar, wenn man folgendes bedenkt:

1. Wässrige, 1%ige Säurelösungen hydrolysieren Cellulose kaum.

2. Alkoholische (Methyl- und Äthylalkohol) Lösungen hydrolysieren nur sehr langsam, und zwar ist die Hydrolysiertgeschwindigkeit direkt abhängig von ihrer Dissoziierungsfähigkeit.

3. 1%ige Lösungen von Säuren in Lösungen, welche überhaupt nicht dissoziierend wirken, hydrolysieren schnell.

Meines Erachtens geht hieraus doch sehr klar hervor, daß die nicht ionisierte, also molekular-disperse Säure die Hydrolysierung bewirkt.

Im Anschluß an diese Bemerkungen möchte ich darauf hinweisen, daß den Adsorptionsverbindungen oder mit dem übergeordneten van Bemmelen'schen Ausdruck „Absorptionsverbindungen“ richtiger ausgedrückt, wahrscheinlich eine sehr große Rolle zukommt. Sie scheinen sich bei fast allen Reaktionen primär zu bilden und als Katalysatoren zu wirken, indem sie die nachfolgenden chemischen Reaktionen einleiten bzw. beschleunigen.

So wird die Hydrolysierung der Cellulose folgendermaßen verlaufen.

Kommt Cellulose mit fein verteilter molekularer Säure in Berührung, so entsteht eine Verbindung von Säure und Cellulose, und zwar ist die Menge des Säurebestandteils abhängig von der etwa vorhandenen Menge dissoziierend wirkenden Wassers. Bei wenig Wasser, so daß die Säure genügend molekular-dispers ist, wirkt sie katalytisch, indem sie die Vereinigung von Wasser und Cellulose zu Hydrocellulose bewirkt.

Bei einem Überschuß von Säure, namentlich Schwefelsäure, geht die Cellulose in Lösung, wobei sie ein Hydrat bildet, das aber mit der mercerisierten Cellulose, die man ebenfalls als Hydratcellulose bezeichnet, nicht ganz identisch zu sein scheint.

Analog hiermit verhält sich die Bildung von Celluloseacetat. Primär entsteht wieder eine Adsorptionsverbindung, welche die Acetylierung bewirkt. Die von Schwalbe nachgewiesene Hydrolysierung scheint erst als tertiärer Vorgang aufzutreten, da sonst Hydrocellulose in Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Kontaksubstanzen löslich sein müßte.

Wie neuerdings gezeigt worden ist, entstehen auch bei der Einwirkung von Salpetersäure in schwächerer Konzentration auf Cellulose wohl charakterisierte Adsorptionsverbindungen. Bei stärkerer Salpetersäure, d. h. bei Gegenwart einer relativ größeren Anzahl von HNO_3 -Molekülen geht alsdann die Esterifizierung als sekundärer Vorgang vor sich. Daß die bei der Nitrierung vorhandene Schwefelsäure, die als wasserentziehendes Mittel wirken soll, eine eventuelle Hydrolyse, d. h. einen Eintritt von Wasser in das Cellulosemolekül nicht verhindern kann, ersieht man daraus, daß absolut trockene Cellulose, über Schwefelsäure aufbewahrt, aus dieser Wasser anzuziehen vermag. Auch bei der Mercerisierung tritt der Einfluß der Adsorptionsverbindung deutlich auf. Ätznatron, sowie gewisse mercerisierend wirkende Salze werden ad-

sorbiert, sie bewirken hierbei eine Längsschrumpfung und damit Quellung der Faser, die auch nach dem Auswaschen, also nach der Zerstörung der Adsorptionsverbindung bestehen bleibt. Wäscht man nicht aus, so bewirkt diese Verbindung, namentlich wenn NaOH im Überschuß vorhanden war, bei der Gegenwart von Schwefelkohlenstoff die Bildung von Cellulosexanthogenat.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen betreffs des Rührens. Schwalbe gibt an, daß der Rührer bei seinem Apparat zur Kupferzahlbestimmung nur einmal in drei Jahren gebrochen sei. In einem Hochschullaboratorium liegen die Verhältnisse aber so, daß die Praktikanten mit ihrem eigenen Geldbeutel dafür büßen müssen, wenn ihnen die Apparatur zerbricht. Anders ist es aber, wenn mehr oder weniger geschulte Leute täglich mit einer derartigen Apparatur Betriebsanalysen in Fabriklaboratorien machen müssen. Wenn ein Rührer nicht unbedingt notwendig ist, so läßt man ihn natürlich weg. Schleimige Cellulosen brauchen in der Technik nicht auf ihre Reduzierfähigkeit untersucht zu werden. Man ist froh, wenn man bei derartigen Substanzen, wie Hemicellulosen usw., nur ihr Gewicht bestimmt und dies nicht zu groß findet, da sie durchgehends einen für die Fabrikation von Celluloseprodukten unerwünschten Körper darstellen. [A. 242.]

Über Hydrocellulose.

VON CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

(Eingeg. d. 7./12. 1910.)

Im vorstehenden Aufsatz macht Jentgen mir den Vorwurf, daß ich verabsäumt hätte, meine Anschauung: auch verd. Säuren können Hydrocellulosebildung hervorrufen, experimentell zu stützen. Ich sehe keine Veranlassung, Versuchsergebnisse zu veröffentlichen, die lediglich das bestätigen, was Girard schon 1881 ausführlich festgestellt hat, und was die tägliche Erfahrung der Praxis lehrt.

Herr Jentgen verwahrt sich jetzt dagegen, daß er behauptet habe, in der Kälte könne keine Hydrocellulose mittels verd. Säure entstehen. Er hat aber doch S. 1541 dieser Z. betont, daß die mit verd. Säure durchtränkte Cellulose stundenlang bis zur völligen Trockenheit erhitzt werden müsse, damit die Säure konzentriert wird. Nach Jentgen muß die Säure konzentriert und molekular sein; da sie beides in der Kälte nicht werden kann, wie ich durch Rechnung nachgewiesen habe, so war wohl der Hinweis auf die Zerstörung von Baumwollcellulose durch verd. Säuren in der Kälte gerechtfertigt. Jentgen bezweifelt zwar die Rechnung, gibt aber nicht an, warum. Er hält es dagegen für sehr wahrscheinlich, daß die Säure molekular dispers absorbiert wird. Aber wo ist der Beweis? Besonders für diejenigen Fälle, in denen nach Girard die Säurekonzentration nur noch $\frac{1}{1000}\%$ beträgt, gegen die 3%, die ich in Rechnung gebracht habe!

Jentgen schiebt mir ferner die Beweislast zu für meine Vermutung, daß in Methyl- und Äthyl-