

stiges Klima eine individuellere und gründlichere Behandlung der Rebstöcke nötig macht, als es mit fahrbaren Spritzen jemals möglich ist.

Auch über die Bekämpfungsmethodik muß hier noch einiges gesagt werden, weil davon in vielen Fällen der Erfolg oder Mißerfolg der chemischen Mittel abhängt, der Praktiker aber zu gerne für alle durch Nachlässigkeit in der Bekämpfung erzielten Mißerfolge immer zuerst das Bekämpfungsmittel verantwortlich macht.

Ein Erfolg ist auch mit den besten Bekämpfungsmitteln nur dann zu erzielen, wenn die Bekämpfung zur richtigen Zeit und in richtiger Weise durchgeführt wird. Die Zeitpunkte für die Bekämpfung der wichtigsten Rebkrankheiten sind jetzt genau bekannt und die Winzer werden zudem alljährlich noch auf die richtige Bekämpfungszeit hingewiesen. Grundsätzliche Fehler können darum kaum mehr gemacht werden. Zumal für die Bekämpfung der wichtigsten Krankheit des Weinstocks, für die Peronosporakrankheit ist es durch Erforschung der Biologie des Pilzes und seiner Abhängigkeit von Witterungsverhältnissen geglückt, nach der von mir angegebenen Inkubationskalender- und Inkubationskurvenmethode eine Woche bis mehrere Tage vor dem Ausbruch der Krankheit anzugeben, wann die prophylaktische Bespritzung einsetzen muß¹⁾. Dadurch ist natürlich eine viel größere Sicherheit in die ganze Bekämpfungsarbeit gebracht; der zufällige Erfolg wird zu einem regelmäßigen, auf der Kenntnis der Krankheit beruhenden. Der Winzer kann jetzt seine Zeit besser einteilen, weil er bei rechtzeitiger Bekämpfung auch einen Erfolg erwarten darf.

Ebenso wichtig ist aber auch die Art und Weise, wie die Bekämpfung ausgeführt wird, denn auch davon hängt der Erfolg der Bekämpfungsarbeiten ab. Jedes flüchtige Arbeiten rächt sich meistens rasch durch einen Minderertrag. Seit man weiß, wie gespritzt und gestäubt werden muß, um Erfolge gegen die einzelnen Schädiger zu erzielen, hat sich die Bekämpfung der Krankheiten immer mehr gelohnt. Heutzutage wird nur noch der ganz unwissende und der Nutzbarmachung jeder neuen Erfahrung sich verschließende Winzer grobe Fehler in dieser Hinsicht begehen. Die Rebschädlingsbekämpfung kann darum als Musterbeispiel für wissenschaftlich und praktisch durchdachte und darum erfolgreiche Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten überhaupt angesehen werden. Sie zeigt uns aber, so begrüßenswert alle Bestrebungen sind durch Züchtung krankheitswiderstandsfähiger Sorten oder durch zweckmäßige den Weinstock gesünder erhaltende Kulturmethode die Krankheiten zu unterdrücken, oder durch Zucht von Nützlingen gegen die schädlichen Insekten vorzugehen, daß man augenblicklich gegen die hauptsächlichsten Krankheiten eben doch nur mit den chemischen Mitteln vorwärts kommt.

Für die deutsche chemische Industrie ist darum die Verbesserung der Schädlingsbekämpfung durch Herstellen besserer oder zumindest aber billigerer Bekämpfungsmittel eine dankbare Aufgabe, an deren Lösung sich die wissenschaftlichen Weinbauinstitute gern mit beteiligen werden. [A. 76.]

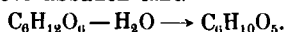
Der heutige Stand der Celluloseforschung.

Von E. DÖRR, Leipzig.

(Eingeg. 18./4. 1923.)

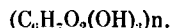
Emil Fischer war der erste, der uns mit seinen klassischen Arbeiten über den Abbau der Eiweißstoffe zu Aminosäuren und ihren Aufbau zu den Polypeptiden, den eiweißähnlichen Stoffen, den erfolgreichen Weg zur organisch-analytischen Untersuchung hochmolekularer Stoffe zeigte. In ähnlicher Weise ist nun auch das Problem der Konstitution der Cellulose in Angriff genommen worden.

Die Cellulose ist die wichtigste Gerüstsubstanz des Pflanzenreiches. Wir fassen sie als ein Anhydrid der d-Glucose auf, da sie sich fast quantitativ zu d-Glucose abbauen läßt.



Dieses Symbol entspricht jedoch nicht der Molekulargröße der Cellulose. Die zahlreichen Versuche, ihr Molekulargewicht zu bestimmen waren bisher ergebnislos, da wir kein Lösungsmittel kennen, das die Cellulose unverändert molekular dispergiert. Sie ist kryptokristallin, wie aus den röntgenspektographischen Untersuchungen von Herzog und Janke²⁾ hervorgeht.

Kennzeichnend für die Chemie der Cellulose ist die Hydroxylgruppe eines aliphatischen Alkohols. Sie enthält in ihrem kleinsten Baustein, dem Glucoseanhydrid, mindestens drei Hydroxylgruppen. Wir können darum die Cellulose als einen dreiwertigen, aliphatischen Alkohol komplizierter Art auffassen und ganz allgemein schreiben:



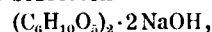
¹⁾ Näheres darüber in meinem Buche „Rebschädlinge und ihre neuzeitliche Bekämpfung“, 2. Auflage (1922), 4. Vortrag.

²⁾ B. 53, 2162 [1920].

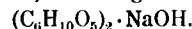
So zeigt die Cellulose auch die typischen, allgemeinen Reaktionen eines Alkohols.

Wir können die Hydroxylgruppe eines aliphatischen Alkohols als amphoter betrachten. Einmal reagiert der Alkohol als Säure und bildet mit Alkali die Alkoholate, andererseits wirkt er ähnlich einer Base und bildet mit Säuren die Ester.

Zunächst die Alkoholate. Behandeln wir Cellulose mit starker Natronlauge, so quillt die Cellulosefaser auf, es entsteht die sogenannte Alkalicellulose. Der nichtssagende Name deutet schon darauf hin, daß wir über die Alkalicellulose noch nicht im klaren sind. Eine Gruppe von Forschern, unter ihnen Hübner, Thieß, Miller, leugnen überhaupt, daß Cellulose und Alkali in stöchiometrischen Verhältnissen zusammentreten; sie fassen die Alkalicellulose als Adsorptionsverbindung auf. Eine andere Gruppe, Thiele, Cross und Bevan, Gladstone und Vieweg und Karrer, betrachten sie jedoch als Additionsverbindung. Einigkeit herrscht aber auch unter diesen Forschern nicht. Die einen schreiben

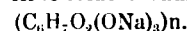


die andern, wie Gladstone, Vieweg und Karrer, dagegen:



Welches die richtige Schreibweise ist, ist vorläufig noch nicht entschieden.

Andererseits kennen wir aber auch Reaktionen der Cellulose, die die Auffassung als echtes Alkoholat voraussetzen:



Diese Reaktionen sind:

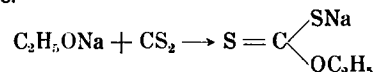
1. Die Esterbildung nach der Schotten-Baumannreaktion.
2. die Xanthogenatbildung.
3. Die Ätherbildung.

Auf diese Reaktionen komme ich noch zu sprechen. Wir können hier nur feststellen, daß die Alkalicellulose eine sehr unbeständige Verbindung ist, die beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol leicht in Cellulose, allerdings in die hydratisierte Form, die sogenannte gequollene Cellulose (Schwalbe) und Natronlauge gespalten wird.

Die Ester der Cellulose sind wohl die beststudierten Derivate, da sie durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für die Technik von großer Bedeutung sind. Wir kennen eine große Zahl von Celluloseestern, so die der Salpetersäure und Schwefelsäure, also die Nitrate und Sulfate, aber auch Acetate, Formiate, Benzoate, Oxalate, Xantogenate und die Ester der Fettsäuren.

Die Darstellung der Ester erfolgt durch Zusammenbringen der Cellulose mit der Säure und wasserentziehenden Mitteln oder nach der Schotten-Baumannschen Reaktion.

Behandelt man Natriumalkoholat mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht das Natriumsalz der Xanthogensäure oder der Äthylester der Dithiokohlensäure.



Die gleiche Reaktion tritt beim Behandeln der Cellulose mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ein. Der Alkylrest ist dann lediglich durch den Celluloserest ersetzt.

Halogenide, also die Ester der Halogenwasserstoffsäuren und Amine der Cellulose kennen wir nicht. Dagegen sind Äther der Cellulose bekannt. Dieses Gebiet der Cellulosechemie ist erst seit einigen Jahren in Angriff genommen worden. Denham und Woodhouse³⁾ haben die grundlegenden Arbeiten dafür geleistet. Sie behandelten Cellulose mit Natronlauge und Dimethylsulfat und erhielten ein Produkt, das vorwiegend den Trimethyläther der Cellulose darstellte. Nach einem Patent von Bayer & Co.⁴⁾ wird Cellulose zur Darstellung der Äther mit Natronlauge und Alkyljodiden behandelt. Ein interessantes Cellulosederivat entsteht nach einem Patent der Deutschen Celluloidfabrik Eilenburg⁵⁾ durch Behandeln von Cellulose mit Natronlauge und Monochloressigsäure. Es stellt Celluloseätheressigsäure dar und ist in Wasser löslich. Die Alkylgruppen lassen sich nach der Methode von Zeisel und Stritar durch Jodwasserstoffsäure wieder abspalten.

Auch die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd ist mit der Cellulose durchgeführt worden. Behandelt man Cellulose mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, alkalische Kaliumpermanganatlösung, Perhydrol u. a., so entsteht die sogenannte Oxycellulose. Sie zeigt typische Aldehydreaktionen, wir müssen in ihr also Aldehydgruppen annehmen. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, rötet fuchsinische Schwefelsäure, bildet ein, allerdings nicht kristallines Osazon, ist löslich in Natronlauge und zeigt starke Tendenz zur Bildung basischer Farb-

³⁾ Journ. of soc. of chem. industry 1913, S. 1735.

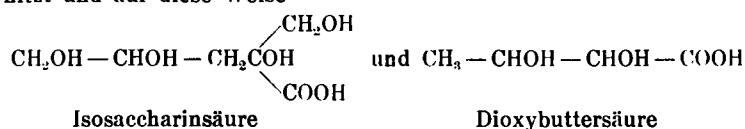
⁴⁾ D.R.P. 322586 Kl. 12 o. 26. 1. 1912.

⁵⁾ D.R.P. 332203 Kl. 12 o.

stoffe. Neben der Oxydation erfolgt jedoch stets auch Abbau der Cellulose. Ob also die Aldehydgruppe durch Oxydation der vorhandenen Hydroxylgruppen der Cellulose oder durch Aufspaltung entstanden sind, sei dahingestellt. Auf jeden Fall können wir die Oxy-cellulose als Aldehydalkohol auffassen, da nicht alle Hydroxylgruppen oxydiert sind.

Ein Aldehyd kann aber noch weiter oxydiert werden zur Säure. Auch dies hat man mit der Oxy-cellulose durchgeführt. Bumke und Wolfenstein⁹⁾ haben durch weitergehende Oxydation mit Natron-lauge ein Produkt erhalten, das keine reduzierenden, wohl aber stark ausgeprägt saure Eigenschaften besitzt. Sie bezeichnen dieses Derivat als Acidcellulose, und nehmen die obengenannte Überlegung, d. h. die Oxydation der Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe für die Bildung in Anspruch.

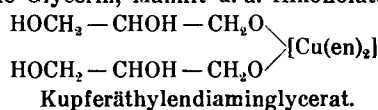
Tollens und Faber¹⁰⁾ haben Oxy-cellulose mit Ätzkalklösung erhitzt und auf diese Weise



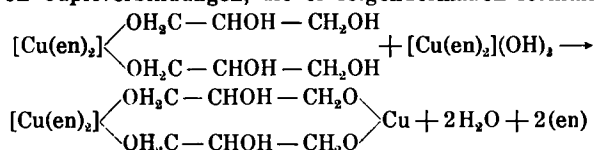
erhalten. Dies ist ein sehr überraschendes Ergebnis. Iso-saccharin-säure ist nämlich bisher nur aus Laktose, einer Biose, die aus Glucose und Galaktose aufgebaut ist, erhalten worden. Die Galaktose ist aber bisher als Spaltprodukt der Cellulose noch nicht gefunden worden. Andererseits müßte man nach dieser Überlegung einen primären, hydrolytischen Abbau der Cellulose durch Behandeln mit Ätzkalk voraussetzen. Es wäre dies aber der einzige in der Cellulose-chemie bekannte Fall einer alkalischen Hydrolyse, die zu Zuckerarten führt. Das Auftreten der Isosaccharinsäure ist noch nicht geklärt.

Wir kommen nun zu den Celluloselösungen. Kein Solvens löst die Cellulose unverändert. Das wichtigste Lösungsmittel ist Kupferoxydammoniak $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ in Wasser.

Über eine Theorie der Lösung liegen Arbeiten von Traube⁷⁾ vor. Er führte seine Untersuchungen mit Kupferäthylendiaminlösung durch, da Kupferoxydammoniak nicht frei von Ammoniak darzustellen ist. Er stellte fest, daß Kupferäthylendiamin befähigt ist, mit Polyhydroxylverbindungen, wie Glycerin, Mannit u. a. Alkoholate zu bilden.



Diese Alkoholate können nun weiter mit Kupfer reagieren unter Bildung von Cuprerverbindungen, die er folgendermaßen formuliert:



Daß sich freies Äthylendiamin bildet, konnte er nachweisen. In analoger Weise ist die Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak aufzufassen. Es bildet sich zunächst ein Kupferoxydammoniakcellulosealkoholat, dieses reagiert weiter mit Kupfer und bildet die Cuprerverbindung. Durch den hierbei gebildeten freien Ammoniak können weitere Mengen Kupferhydroxyd gelöst werden unter Bildung von Kupferoxydammoniak. Dieser verursacht wiederum die erneute Lösungsfähigkeit für Cellulose, und man kann dies fortsetzen, bis man eine hochviskose Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak erhält. Daß die Verhältnisse bei der Cellulose komplizierter liegen als bei den einfachen Polyhydroxylverbindungen, verkennt Traube nicht. Auf die Veränderung, die die Cellulose bei der Auflösung erleidet, geht er nicht ein.

Zu ganz ähnlichen Resultaten wie Traube gelangte Heß⁸⁾ durch Untersuchungen über die optischen Drehwerte von Cellulose-Kupferoxydammoniaklösungen und durch Versuche über die Ionenwanderung dieser Lösung im elektrischen Strom. (Überführungsversuche.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Cellulose in konzentrierten Lösungen von Zinkchlorid oder Chlorcalcium aufquillt und schließlich ganz gelöst wird. v. Weimarn⁹⁾ hat diese Verhältnisse näher untersucht und festgestellt, daß Cellulose in allen Salzlösungen löslich ist, wenn man nur Konzentration der Salzlösung und Druck hoch genug wählt. Am leichtesten erfolgt die Auflösung in leichtlöslichen und stark hydratisierbaren Salzen. So erfolgt Auflösung schon bei Atmo-

sphärendruck außer bei den schon genannten, bei den Jodiden, Bromiden und Rhodaniden der Alkali- und Erdalkalimetalle. Ob auch bei dieser Auflösung rein chemische Vorgänge anzunehmen sind, oder ob lediglich eine fast mechanische Zertrümmerung des großen Cellulosemoleküls stattfindet, ist nicht geklärt. Die aus den Lösungen ausgeschiedene Cellulose ist auf jeden Fall stark angegriffen.

Zum Abbau der Cellulose zu einfachen, niedrig molekularen Substanzen stehen uns drei wichtige Wege zur Verfügung: 1. durch Säuren, 2. durch trockene Destillation, 3. durch Bakterien.

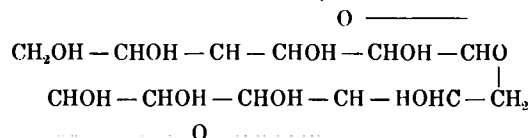
Läßt man auf Cellulose verdünnte Säuren einwirken, so verliert sie ihre Faserstruktur. Sie wird bröcklig und läßt sich leicht zu einem feinen Pulver, der Hydrocellulose, zerreiben. Sie zeigt Reduktionsvermögen, wenn auch nicht so stark wie die Oxy-cellulose, und ist zum Teil in Natronlauge löslich. Der nicht lösliche Teil zeigt noch durchaus die Eigenschaften der Cellulose. Wir können also die Hydro-cellulose auffassen als ein Gemisch von mindestens zwei Komponenten 1. unveränderte oder nur physikalisch veränderte Cellulose, 2. Abbauprodukte verschiedener Art.

Ost, Pringsheim und Heuser treten für die Auffassung der Hydrocellulose als einheitliches Produkt ein, doch verstehen auch sie unter Hydrocellulose im engeren Sinne erst ein aus der Rohhydro-cellulose gewonnenes Produkt.

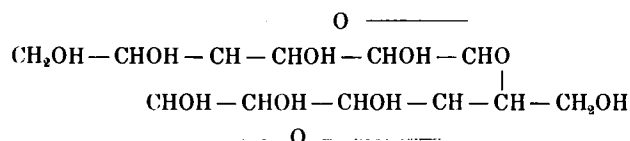
Soll rasch ein weitergehender Abbau erfolgen, so wendet man konzentrierte Säuren an. Wir unterscheiden nach den verschiedenen Säuren verschiedene Methoden: Sulfolyse (durch konz. Schwefelsäure); Acetolyse (durch konz. Essigsäure); Chlorolyse (durch konz. Salzsäure); Abbau durch trockenen Bromwasserstoff im indifferenten Medium.

Bei der Sulfolyse ist das erste Produkt, das wir nach kurzer Einwirkungs-dauer erhalten, gequollene Cellulose oder Hydratcellulose, hier auch als Amyloid bezeichnet, also nach der gegebenen Definition lediglich physikalisch veränderte Cellulose. Wirkt die Säure länger ein, so kommen wir zu den sogenannten Cello-dextrinen, die zuerst als Schwefelsäureester, durch Verseifen mit absolutem Alkohol aber auch rein erhalten werden können. Cello-dextrin ist im Wasser leicht löslich, dagegen nicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Läßt man die konzentrierte Säure noch länger einwirken, so gelangt man schließlich zu d-Glucose. Jedoch ist es nötig, im letzten Stadium die Säure zu verdünnen, da sonst auch völlige Zerstörung der Glucose unter Verkohlung eintritt.

Franchimont¹⁰⁾, später Skraup¹¹⁾ und Ost¹²⁾ wendeten die Acetolyse zum Abbau der Cellulose an. Sie benutzten Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierte Schwefelsäure. Auch hier erfolgt der Abbau zuerst zu Cello-dextrinen, aber es gelang bei weiterer Einwirkung ein Zwischenprodukt zu fassen, die Cellobiose. Die Cellobiose ist ein wohldefinierter kristallisierender Körper. Sie zeigt eine optische r-Drehung von +34,6°, konstantes Reduktionsvermögen, liefert mit Phenylhydrazin ein Osazon. Durch Oxydation kann sie in eine einbasische Säure, die Cellobionsäure, übergeführt werden. Sie ist nach ihrer empirischen Zusammensetzung isomer mit der Maltose, dem Abbauprodukt der Stärke. Jedoch unterscheidet sie sich wesentlich von der Maltose, da sie kaum vergärbbar ist; auch bezüglich der Reduktionswerte und der Schmelzpunkte der Osazone sind sie unterschieden. Durch Hydrolyse der erschöpfend methylierten Maltose hat man die Konstitution der Maltose als ein β -Glucose- α -Glucosid erkannt:



Für die Cellobiose wird die folgende Konstitution angenommen:



Aus dem verschiedenen Verhalten der Cellobiose und Maltose ist klar ersichtlich, daß Cellulose und Stärke von Grund auf durchaus verschiedene Stoffe sind.

Ost¹³⁾ fand neben der Cellobiose noch ein isomeres, die Cellobiose. Sie unterscheidet sich von der Cellobiose durch die Löslichkeit ihres Azetates in Äther. Sie zeigt eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = 24,57^\circ$.

⁹⁾ B. 32, 2493 [1899].

¹⁰⁾ B. 32, 2594 [1899].

¹¹⁾ B. 54, 3220 [1921]; B. 55, 1899 [1922].

¹²⁾ B. 55, 2432 [1922].

¹³⁾ Koll. Ztschr. XXIX, 2, 197 [1921].

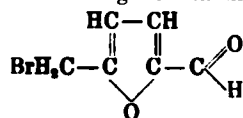
¹⁰⁾ C. R. 92, 1053 [1881].

¹¹⁾ B. 34, 1115 [1901].

¹²⁾ Cellulosechemie III, 25 [1922].

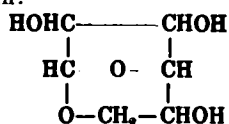
¹³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 33, 100 [1920].

Willstätter¹⁴⁾ führte den Abbau der Cellulose mit hochkonzentrierter 41%iger Chlorwasserstoffsäure durch. Man gelangt auch in diesem Fall direkt zur Glucose. Ganz analog verhalten sich hochkonzentrierte Bromwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure. Anders dagegen verläuft der Abbau, wenn man Bromwasserstoff in einem indifferenten Mittel, z. B. Äther, in der Hitze einwirken läßt. Hierbei wird die Cellulose zu Brommethylfurfural abgebaut. Dies führten Fenton und Gostling¹⁵⁾ durch. Das Brommethylfurfural müssen wir uns aus Oxymethylfurfural gebildet vorstellen. Dieses entsteht bekanntlich aus Hexosen beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser. Es ist das Zwischenprodukt bei der Bildung der Lävulinsäure aus Hexosen



Brommethylfurfural

Bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck entstehen eine Unmenge Produkte: Kohlensäure, Kohlenmonoxyd, Methan, Äthan, Essigsäure, Aceton, Wasser, Teeröle, Phenole u. a. Sie ist also nicht geeignet, ein einheitliches Aufbauprodukt zu erhalten. Wendet man dagegen die trockene Destillation unter vermindertem Druck an, so entsteht, wie Pictet und Sarasin¹⁶⁾ fanden, ein kristallisierender Körper, das Lävoglucose:



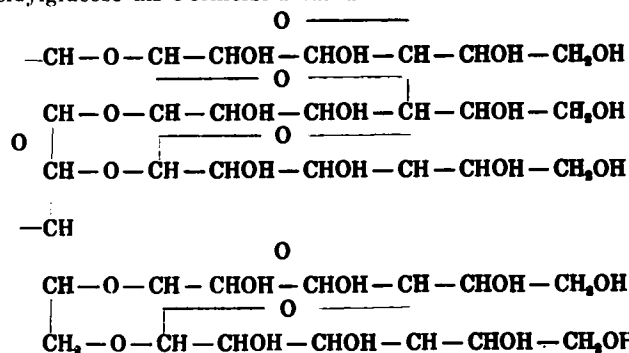
Abbau der Cellulose durch Gärungsbakterien: Es ist schon seit langem bekannt, daß durch Mikroorganismen die Cellulose abgebaut wird. Es entstehen dabei Gase wie Methan, Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff und Fettsäuren. Die methodischen, experimentellen Untersuchungen über dieses Gebiet verdanken wir Pringsheim¹⁷⁾.

Zunächst einiges Allgemeines über die Gärung. Die Gärung ist die Wirkung der in den Gärungserregern enthaltenen Fermente. Wir müssen unterscheiden: 1. die hydrolisierenden Fermente, 2. die vergärenden Fermente. Beide können gleichzeitig, aber unabhängig voneinander tätig sein. Durch geeignete Versuchsanordnungen gelang es, die in diesem Fall unerwünschte Vergärung zurückzuhalten, so daß lediglich die hydrolisierenden Fermente in Tätigkeit sind. Pringsheim verwendete in erster Linie thermophile Gärungserreger. Bei diesen kann lediglich durch Einhaltung bestimmter Temperaturen der Abbau in die gewünschte Bahn geleitet werden. Die hydrolisierenden Fermente sind nämlich in einem Temperaturgebiet von 20–70° tätig, die vergärenden dagegen im Optimum bei 50–60°. Läßt man also die Gärungserreger bei 20° einwirken, so wird in der Hauptsache nur hydrolytischer Abbau erfolgen. Dieser verläuft über die Cellobiose zur Glucose. Dieses hydrolisierende Ferment ist Cellulase genannt worden. Um aber auch das am meisten interessierende Zwischenprodukt, die Cellobiose, zu erhalten, war es nötig, das glucosebildende Ferment auszuschalten, so daß nur die Wirkung des cellobiosebildenden Fermentes zur Geltung kam, die sogenannte Cellobiase. Deren Temperaturgebiet liegt nahe an 70°, während die Cellobiase nur bis 60° tätig ist. Behandelt man darum Cellulose bei 70° mit Gärungserregern, so wird, wenn man gleichzeitig durch Antiseptika die vergärende Wirkung der thermophilen Bakterien zurückhält, in erster Linie nur Cellobiose entstehen. Jedoch konnte so nur ein geringer Teil der Cellulose als Cellobiose erhalten werden.

Über die Konstitution der Cellulose. Schon lange, ehe man all das angeführte Tatsachenmaterial beisammen hatte, hat man sich Gedanken darüber gemacht, wie wohl die Cellulose aufgebaut sein könnte. Auf die älteren Vorstellungen von Cross und Bevan, Tollens, Green soll nicht eingegangen werden. Sie sind zum großen Teil rein hypothetischer Natur und überholt. Erwähnt sei nur, daß nach Pictet die Cellulose zum größten Teil aus den von ihm gefundenen Lävoglucosanmolekülen aufgebaut ist, doch hält er es für wahrscheinlich, daß auch andere, dem Lävoglucosan ähnlich konstituierte Moleküle am Aufbau der Cellulose beteiligt sind. Er gibt also keine scharfe Formulierung der Cellulosekonstitution.

Eine ganz andere Auffassung vertrat Hess¹⁸⁾. Er legte seiner hypothetischen Celluloseformel in Anlehnung an Emil Fischers

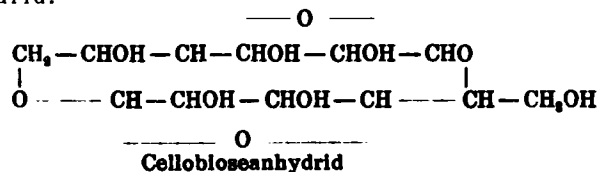
Arbeiten über die Gerbstoffe das in der Natur allerdings weit verbreitete Prinzip der Glucosidbildung zugrunde und stellte eine Pentaglucosidylglucose als Formelbild für die Cellulose auf.



Diese Pentaglucosidylglucose betrachtet Hess als Ausdruck für das Molekül eines Abbauproduktes der Cellulose, der Hydrat- oder gequollenen Cellulose, die er wiederum als Cellulose bezeichnet. Er nimmt ferner an, daß diese Cellulosemoleküle sich durch Betätigung von Restaffinitäten zum großen Cellulosemolekülkomplex und zwar in symmetrischer Anordnung zusammenschließen. Er betrachtet die ganze Cellulosefaser als ein einziges Cellulosemolekül analog Anschauungen der Kristallographie. Eine Stütze für die Auffassung der Hydratcellulose als Pentaglucosidylglucose glaubt Hess auf Grund der Beobachtung von Ost, der 37% Cellobiose bei der Acetolyse der Cellulose erhielt, und eigener Versuche gleichen Resultates, zu haben. Er nimmt also an, daß sowohl Cellobiose als auch Glucose-ester am Aufbau der Cellulose beteiligt sind. Nun hat aber Madsen¹⁹⁾ nachgewiesen, daß Cellobiose auch in besserer Ausbeute (43%) zu erhalten ist, andererseits wiesen Pringsheim und Karrer darauf hin, daß die Cellobiose doch ein Zwischenprodukt des acetolytischen Abbaues ist, daß also ein Teil der gebildeten Cellobiose bei der Acetolyse weiter zu Glucose abgebaut wird. Man könnte doch also aus einer rein zufälligen Ausbeute der Cellobiose nicht in dieser Weise auf die Konstitution schließen.

Später stellte Hess²⁰⁾ durch Acetolyse der hochäthylierten Cellulose ein interessantes Abbauprodukt her, ein Acetyläthylidderivat der Cellulose. Durch Verseifen mit Natriummethylat erhielt er ein Äthylabbauprodukt, das keine Reduktionsfähigkeit hat und nicht quellbar ist, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial. Es ist löslich in organischen Lösungsmitteln und zeigt ein Molekulargewicht von 800–900. Bei höherer Konzentration nimmt das Molekulargewicht zu, das Produkt assoziiert. Es enthält höchstens vier Glucose-ester. Hess konnte noch nicht entscheiden, ob ein vierfach assoziiertes Äthylglucoseanhydrid oder ein zweifach assoziiertes Äthylcellobioseanhydrid vorliegt.

Sodann stellte Hess²¹⁾ ein anderes Abbauprodukt her durch Behandeln der Cellulose mit Acetylchlorid. Es ist ein der Cellulose selbst sehr ähnlicher, aber niedermolekularer Körper, ein Cellobioseanhydrid:



Diese Anhydrocellobiose war in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in wässriger Natronlauge, ebenso in Kupferoxydammoniaklösung. Sie zeigte noch deutliches Adsorptionsvermögen gegen substantive Farbstoffe. Pringsheim hat festgestellt, daß dieses Produkt durch spezifische Cellulosebakterien vergärbare ist. In diesem Körper glaubt Hess den Grundbaustein der Cellulose gefunden zu haben. Jedoch sind diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen, weitere Veröffentlichungen sind darum noch abzuwarten.

Pringsheim²²⁾, dem wir die Untersuchungen über den Abbau der Cellulose durch Gärung verdanken, äußert sich nur sehr vorsichtig über den möglichen Aufbau der Cellulose. Er sagt: „Wir sind heute noch nicht einmal so weit, experimentell zu beweisen, daß das ganze Cellulosemolekül aus Glucose aufgebaut ist, wenn es auch sehr wahrscheinlich ist.“ Trotzdem hat er als erster als Arbeitshypothese ausgesprochen, daß das Cellulosemolekül als polymere Anhydrocellobiose aufzufassen ist. Er gründete diese Annahme auf die zweifellos bedeutsame Rolle, die die Cellobiose beim Abbau der Cellulose spielt.

¹⁴⁾ B. 46, 2403 [1913].

¹⁵⁾ C. 1901, I, 679.

¹⁶⁾ Helv. chim. acta. 1918, S. 67; 1920, S. 640.

¹⁷⁾ Ztschr. f. physiolog. Chem. 78, 266 [1912].

¹⁸⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 49 [1921].

¹⁹⁾ Diss. Hannover 1917.

²⁰⁾ Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 34, 449 [1921]; B. 54, 3232 [1921].

²¹⁾ B. 54, 2867 [1921].

²²⁾ Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 35, 348 [1922].

Er nimmt als Baustein der Cellulose polymere Ringzuckergebilde (also Cellobioseanhydrid) an, die dann assoziiert die Cellulose bilden.

Weitaus zielbewußter äußert sich Karrer²³⁾, dem wir wertvolle Arbeiten über die Konstitution der Anhydrosucker verdanken.

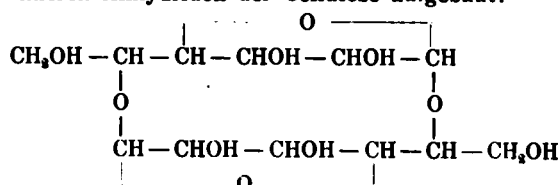
Er wies zunächst nach, daß trotz der geringen Ausbeute an Cellobiose bei der Acetolyse der Cellulose (37–43%) mindestens gegen 50% Cellobiose in der Cellulose vorgebildet sein muß. Zu dem gleichen Resultat gelangte Freudenberg²⁴⁾ (50–60%). Er bestätigt also Karrers Überlegung. Karrer stellt nun die Cellulose in weitgehende Analogie zur Stärke, die er ja aus Tetraamylösen aufgebaut annimmt. Die Cellulose faßt er aus Dicellobioseanhydrid aufgebaut auf. Eine Stütze glaubt er für diese Annahme in den Verbrennungswärmen zu haben, da diese gleichgroß sind wie bei der Stärke. Das eigentliche Cellulosemolekül ist also nach Karrer im Gegensatz zu den anderen Annahmen sehr klein: $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$. Diese Dicellobioseanhydride nimmt er nun durch Kristallvalenzen symmetrisch miteinander verbunden an. Der hohe Polymerisationsgrad der Cellulose sei nur dadurch vorgetäuscht, daß die Kristallvalenzkräfte so groß sind, daß sie den Polymerisationsvalenzen und den Valenzen innerhalb des Cellobioseanhydrides nahezu gleichkommen. Er schreibt: „Deshalb wird es schwierig sein, Reagenzien zu finden, die eine Kristallzertrümmerung bewirken, ohne daß das Cellulosemolekül und die Cellobioseanhydridkomplexe zerstört werden“. Die Cellobioseanhydridkomplexe seien in den Gitterpunkten eines Kristallsystems angeordnet.

Diese Auffassung findet eine weitgehende Bestätigung durch die röntgenspektographischen Untersuchungen von Herzog und Janke²⁵⁾ nach der Methode von Debye und Scherrer. Sie stellten fest, daß die Cellulose kryptokristallin ist, und zwar kristallographisch nicht niedriger als monoklin, wahrscheinlich rhombisch. Sie halten es für möglich, daß die Pflanze entsprechend ihres Wachstums die einzelnen „Bausteine“ der Cellulose geordnet ablager. Herzog und Polany haben diese röntgenspektographischen Ergebnisse für die Konstitutionsbestimmung der Cellulose ausgewertet. Vier Glucosereste wiederholen sich regelmäßig und sind als Gitterpunkte aufzufassen. Ihre Überlegungen führten sie zu dem Ergebnis, daß im Fundamentalebene eines Kristalles die Cellobiose zugrunde liegt. Die Cellulose sei entweder aus einer Kette, in der je vier Glucosereste zusammengefaßt sind, oder ringförmig

$$C_6H_{10}O_4 - O - C_6H_{10}O_4 - O$$

$$O - O_4H_{10}C_6 - O - O_4H_{10}C_6$$

oder aus inneren Anhydriden der Cellulose aufgebaut:



Diese letzte Annahme steht allerdings in weitgehendem Einklange mit den Resultaten von Karrer.

So ist die Cellulose nach dem heutigen Stand der Celluloseforschung als ein Alkohol komplizierter Art aufzufassen. Sie baut sich wahrscheinlich aus Cellobioseanhydriden auf. Durch diese Konstitutionsannahme findet jedoch die Bildung der Isosaccharinsäure aus Oxycellulose nach Tollens und die der Cellobiose nach Ost noch keine Erklärung. Wir sind sicher noch ein gutes Stück davon entfernt, den Aufbau der Cellulose restlos zu erklären, insbesondere da noch keine Mitteilungen über synthetischen Aufbau vorliegen. Aber wir stehen durch die wertvollen Arbeiten der hier angeführten Forscher an der Schwelle zu der Erkenntnis der Konstitution und damit des oft so merkwürdigen Verhaltens der Cellulose. [A. 85.]

Literatur: Schwalbe, Die Chemie der Cellulose; Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie; Chemisches Zentralblatt; Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft; Zeitschrift für angewandte Chemie; Zeitschrift für physiologische Chemie; Cellulosechemie; Kolloid. chem. Beihefte; Kolloidchem. Zeitschrift; Holv. chim. acta.

Verpuffungs- und Detonationstemperatur.

Von H. KAST, Berlin, Chemisch-Technische Reichsanstalt.

(Eingeg. 15.5.1923.)

In Nr. 10 dieser Zeitschrift bespricht Dr. Stettbacher die Unsicherheiten, die bei der Bestimmung der „Verpuffungs- und Explosions- oder Detonationstemperatur“ auftreten. Er führt die in-

folge dieser Unsicherheiten von verschiedenen Seiten gemachten sich mehr oder weniger widersprechenden Angaben darauf zurück, daß „die Sprengstoffchemie noch keine scharfe Festlegung und Abgrenzung der genannten Begriffe kenne“, und er sagt ferner, es müsse die genaue und eindeutige Bestimmung dieser Zahl nachdrücklicher erstrebt werden, da die Verpuffungs- oder Detonationstemperatur ein wichtiges Kennzeichen für jeden Sprengstoff bilde. Dr. Stettbacher erwähnt auch einige von mir gemachte Angaben, es sei mir daher gestattet, auf den Gegenstand etwas näher einzugehen.

Was zunächst die Begriffsbildung betrifft, so ist es in der Sprengstoffchemie allgemein üblich, zwischen Entzündungs- oder Verpuffungstemperatur auf der einen und Explosions- oder Detonationstemperatur auf der anderen Seite zu unterscheiden, ebenso wie dies bei Brennstoffen zwischen Entzündungs- und Verbrennungstemperatur geschieht:

„Entzündungs- (Entflammungs-) Temperatur“ ist diejenige Temperatur, bei der die in Frage kommende Reaktion (Zersetzung des Sprengstoffs oder Verbindung des Sauerstoffs mit dem verbrennlichen Bestandteil) unter Flammenerscheinung vor sich geht. Erfolgt die Entzündung mit schwachem Geräusch, so spricht man auch von einer „Verpuffungstemperatur“, es ist jedoch zu bemerken, daß das bei der Entzündung auftretende Geräusch nebensächlicher Natur ist, da es von der beim Entzündungspunkt einsetzenden Explosionsgeschwindigkeit, von der angewandten Substanzmenge und von dem entstandenen Druck und damit von der Umgebung abhängig ist. Dies kommt z. B. zum Ausdruck, wenn man die Substanz entweder in einem gewöhnlichen Reagenzglas oder in einem Schmelzpunktsröhrchen erhitzt. Im letzteren Fall wird häufig ein scharfer Knall beobachtet, während im Reagenzglas nur ein Auspuffen stattfindet.

„Verbrennungs-, Explosions- und Detonationstemperatur“ ist dagegen diejenige Temperatur, die als Folge der Reaktion entsteht. Es handelt sich also in beiden Fällen um ganz verschiedene Begriffe, was daraus hervorgeht, daß z. B. die Entzündungs-(Verpuffungs-)Temperatur des Knallgases etwa 500°, die Verbrennungs-(Explosions-)Temperatur etwa 2100°, oder die Verpuffungstemperatur des Schwarzpulvers etwa 300°, die Explosions-temperatur etwa 2380° ist.

Diese Begriffe sind Allgemeingut der Wissenschaft geworden, seit Bunsen¹⁾ sich mit ihnen beschäftigt und sie genauer definiert hat.

Während sich nun die Verbrennungstemperatur — wenigstens bei nicht zu schnell verlaufenden Vorgängen — einigermaßen genau bestimmen und aus der bei der stattfindenden Reaktion entwickelten Wärmemenge und der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte auch ziemlich genau berechnen läßt, ist sowohl die Bestimmung wie die Berechnung der Entzündungstemperatur mit Schwierigkeiten verknüpft²⁾, und zwar aus dem Grunde, weil die Entzündung eines brennbaren Systems in weitgehendem Maße nicht nur von seinen inneren thermochemischen Eigenschaften, sondern auch von den äußeren Umständen abhängig ist³⁾. Das führt van't Hoff dazu, die Entzündungstemperatur ganz allgemein als diejenige Temperatur zu bezeichnen, bei welcher der Wärmeverlust, den die fortschreitende Wärmewelle durch Leitung, Strahlung usw. erleidet, gerade durch die Wärmeentwicklung der gleichzeitig vor sich gehenden Reaktion gedeckt wird. Man darf daher auch die „Entzündungstemperatur“ nicht mit der „Reaktionstemperatur“ verwechseln, denn die Reaktion geht viel früher als die Entzündung vor sich, sie erfolgt aber unterhalb der Entzündungstemperatur verhältnismäßig langsam und kann die Wärmeverluste nicht decken. Nur durch Wärmezuführung von außen her kann man erreichen, daß die Temperatur erhöht, die Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Beschaffenheit des Systems mehr oder weniger beschleunigt und der Wärmeverlust ausgeglichen wird, bis schließlich das System an den Punkt kommt, wo eine stürmische Reaktion und damit eine Selbsterhitzung in kürzester Zeit eintritt. Diese Tatsache ist offenbar Bunsen⁴⁾ zu einer Zeit, wo man den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht genau kannte, und später auch L. Meyer⁵⁾ entgangen: Bunsen bezeichnet als Entzündungstemperatur eines Gasgemisches diejenige Temperatur, bei der sich die Flamme nicht mehr fortpflanzt, während L. Meyer den folgenden Satz aufstellt: „Die niedrigste Temperatur, bei welcher eine bestimmte Umsetzung noch eintritt, bei brennbaren Stoffen als Entzündungstemperatur bezeichnet, könnte man allgemein die Ein-

¹⁾ Bunsen, „Gasometrische Methoden“, Braunschweig 1877, S. 309 u. 336.

²⁾ van't Hoff, „Chemische Dynamik“, Braunschweig 1901, S. 243.

³⁾ Vgl. unter anderem Wöhler und Martin, Ztschr. f. angew. Chem. 30, 33 [1917].

⁴⁾ a. a. O. S. 245 und vorher „Dynamique chimique“, Amsterdam 1884, S. 123; vgl. auch Wöhler und Martin, Ztschr. f. angew. Chem. 30, 33 [1917].

⁵⁾ L. Meyer, „Dynamik der Atome“, 1883, S. 407.

²³⁾ Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 35, 90 [1922].

²⁴⁾ B. 54, 767 [1921].

²⁵⁾ B. 53, 2162 [1920].