

Vorträge aus der Faserstoffssitzung am 26. 9. 1924  
auf der Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher  
und Ärzte in Innsbruck.\*)

**Neue Ergebnisse der Celluloseforschung<sup>1)</sup>.**

von K. HESS, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 26.9. 1924.)

Die Unlöslichkeit der Baumwollcellulose in den üblichen neutralen Lösungsmitteln, ihre für einen Glucoseabkömmling relativ große Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien sind wichtige chemische Eigenschaften für ihre Befähigung als Ausgangsmaterial technischer Produkte. Der wissenschaftlichen Erforschung aber haben diese Eigenschaften das Eindringen in die Konstitution außerordentlich erschwert. Man hatte bis vor kurzer Zeit keine Möglichkeit, zu entscheiden, ob die Verschiedenheit vieler Cellulosepräparate auf einer chemischen Veränderung beruht, ob es sich in ihnen nur um physikalische Zustandsänderungen handelt, oder um beides zusammen. So ist man über die Natur der verschiedenen Cellulosepräparate mangels geeigneter Erkennungsmethoden im unklaren geblieben, und war weit davon entfernt, eine systematische präparative Bearbeitung und Ordnung des an Beobachtungen so überreich gesegneten Gebietes vorzunehmen. So war trotz der Fülle der Einzelbeobachtungen eine klare Vorstellung über den chemischen Aufbau der Cellulose nicht möglich. Auch heute ist das Ziel noch nicht ganz erreicht; aber man sieht, dank einer emsigen Bearbeitung von verschiedenen Seiten den Weg vorgezeichnet, der zu dem für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Ziel der Konstitutionsaufklärung der Cellulose führt. Der freundlichen Aufforderung der Geschäftsführung für unsere Sitzung folgend möchte ich über unsern Anteil kurz berichten, den wir an der Verfolgung dieses Ziels genommen haben.

Für einen Einblick in den Aufbau der Cellulose ist die Kenntnis des Molekulargewichtes zunächst am wichtigsten. Hierfür ist es notwendig, die Cellulose in Lösung zu bringen, ohne daß sie chemisch verändert wird. Eine nahezu 90 jährige Erfahrung hat uns die Löslichkeit der Cellulose in Form ihrer Ester und Äther kennen gelehrt. Wir wissen auch, daß Cellulose mit gewissen Neutralsalzen und Metallbasen in einen wasserlöslichen Zustand gebracht werden kann. Unbekannt war, ob in diesen löslichen Formen eine chemisch unveränderte Cellulose vorliegt oder nicht. Das vielfache Studium dieser Präparate hatte zu der noch nicht widerlegbaren herrschenden Auffassung geführt, die noch in einer diesjährigen Mitteilung in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft für die Hydratcellulose besonders unterstrichen ist, daß Hydratcellulose, Hydrocellulose und Oxycellulose, sowie die aus den Verseifungsprodukten der Celluloseester hervorgehenden, indessen noch wenig untersuchten Cellulosen chemisch umgewandelte

\* ) Die Vorträge sind in der Reihenfolge der Innsbrucker Tagesordnung abgedruckt.

<sup>1)</sup> Gleichzeitig X. Mitteilung über Cellulose. IX. Mitteilung in Liebigs Annalen [1924] in Druck.

oder abgebaute Cellulosen sind, wofür unter anderm als bis jetzt allgemein anerkannte Begründungen das Reduktionsvermögen gegen Fehling-Lösung, gewisse Viscositätsänderungen und ein besonders für Hydro- und Oxycellulosen auftretendes Löslichkeitsvermögen in Ätzalkalien angeführt werden.

E. Schweizer<sup>2)</sup> verdanken wir seit bald 70 Jahren die Beobachtung, daß Cellulose sehr schnell in Beührung mit einer ammoniakalischen Kupferlösung in Lösung geht, und der französische Chemiker Levallois<sup>3)</sup> machte die wichtige Beobachtung, daß derartige Lösungen ein sehr hohes optisches Drehvermögen haben. Das eingehende Studium dieser Lösung hat uns ein Mittel in die Hand gegeben, Cellulosepräparate verschiedener Herkunft und Vorbehandlung exakt zu charakterisieren und zu vergleichen. Hierbei hat sich erkennen lassen, daß in den Schweizer-Lösungen eine *chemische* Veränderung der Cellulose nicht erfolgt, so daß die wichtigste Voraussetzung für eine Ableitung des Molekulargewichtes der Cellulose, wenn auch mit einer gewissen Einschränkung, gegeben war.

**Die Auflösung von Cellulose in Schweizer-Lösung.**

Das Wesen der Auflösung von Cellulose in Kupferhydroxyammoniaklösung ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ) liegt nicht, wie man lange geglaubt hat, in einer Hydrolyse der Cellulose begründet, sondern in der Fähigkeit der wasserunlöslichen Cellulose mit Alkalien wasserlösliche Salze zu geben. Es läßt sich beweisen, daß im Falle der Kupferbase das Salz ein typisches inneres Komplexsalz höherer Ordnung<sup>4)</sup> ist, in dem Kupfer in zweifacher Weise auf die Cellulose einwirkt. Kupfer reagiert einerseits durch unmittelbare Bindung mit der Cellulose unter Bildung eines anionen Cellulose-Kupferkomplexes, anderseits reagiert es durch einfache Basenwirkung, indem das Kation  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  mit dem anionen Komplex ein echtes Salz bildet<sup>5)</sup>. Wenn der Einfachheit halber die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  Cellulose andeutet, so hat das Cellulose-Kupferkomplexsalz die Form  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Cu}]_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ . Charakteristische Eigenschaften dieses Salzes sind die Fähigkeiten, das Kation Kupfer gegen Alkali auszutauschen, sowie der hohe Drehwert des Anions.

**Bestimmung des Molekulargewichtes der Cellulose in Schweizer-Lösung.**

In einer mit E. Meßmer durchgeföhrten Untersuchung haben wir nun die hohe Aktivität des komplexen Cellulose-Kupferanions benutzt, um mit Hilfe des Dreh-

<sup>2)</sup> J. pr. 72, 109, 344 [1857].

<sup>3)</sup> C. r. 98, 44, 732 [1884], 99, 43, 1122 [1884], 100, 456 [1885].

<sup>4)</sup> H. Ley, Z. El. Ch. 10, 954 [1904].

<sup>5)</sup> Heß u. Meßmer, B. 54, 834 [1921], 55, 2432 [1922], 56, 587 [1923], A. 435, 7 [1923], vgl. auch W. Traube, B. 54, 3220 [1921], 55, 1899 [1922], 56, 268 [1923].

wertes der Schweizer-Lösungen die Abhängigkeit der Bildung dieses Anions von Cellulose- und Kupferkonzentration zu bestimmen. Dies ist möglich, weil einerseits Cellulose selbst einen verschwindend kleinen Drehwert gegenüber dem der Komplexverbindung hat, anderseits wie sich beweisen lässt, die direkte Proportionalität zwischen Drehwert und Konzentration der Komplexverbindung zu Recht besteht. Wenn den Cellulolösungen eine gewisse Menge Alkali zugesetzt wird, so wird, wie sich zeigen lässt, das gesamte in der Lösung vorhandene Kupfer für die Bildung des optisch aktiven Cellulose-Kupferanions verfügbar; es ist zu erwarten, daß die Bestimmung der Drehwerte solcher Alkali enthaltender Lö-

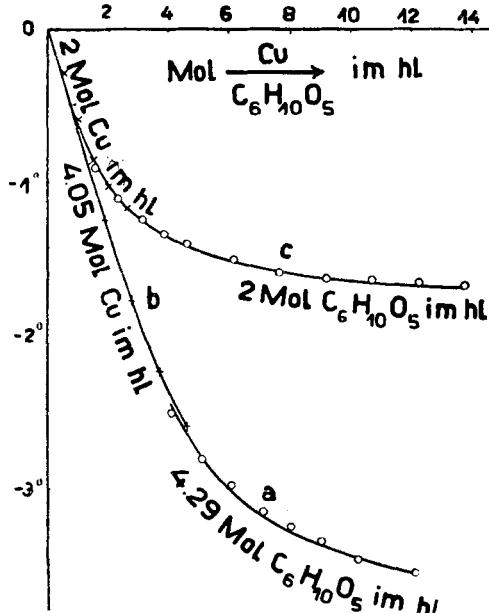
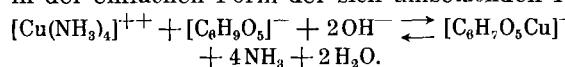
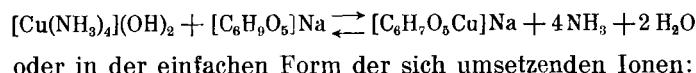


Fig. 1. Drehwertskurven für Baumwollcellulose in Kupferamminlösung bei NaOH-Zusatz.

sungen mit variiertem Cellulose- und Kupfergehalt uns ein exaktes Bild über den Verlauf der Bildung des Cellulose-Kupferanions gibt.

Die Drehwertskurven, die einerseits bei konstanter Kupferkonzentration und wechselndem Cellulosegehalt, anderseits bei konstant gehaltener Cellulosekonzentration und wechselndem Kupfergehalt und neuerdings auch in enger Anlehnung an die Bestimmungsmethode für das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bei gleichzeitig und gleichmäßig wechselndem Gehalt an Kupfer und Cellulose gewonnen worden sind, verlaufen stetig und lassen zunächst erkennen, daß in den Schweizer-Lösungen optisch aktives Cellulose-Kupferanion in einer Gleichgewichtslage mit nur durch Alkaliwirkung gelöster, optisch nahezu inaktiver Cellulose sich befindet (Figg. 1 u. 2):



Da wir zunächst weder die Anzahl und die Größe der reagierenden Cellulosemoleküle und die Anzahl der reagierenden Kupferatome kennen, noch die Anzahl der entstehenden Komplexanionen, verallgemeinert sich die Gleichung zu:

$$m[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++} + n([\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5]^-)_x = z \text{ Cellulose-Kupferkomplexanionen.}$$

Mit einer recht großen Sicherheit lässt sich zeigen, daß in dem Lösungsbereich nur eine einzige Cellulose-Komplexverbindung entsteht, so daß  $z = 1$  wird. Da die

Gesamtkonzentrationen für Cellulose und Kupfer und die Gleichgewichtskonzentration für die Cellulose-Kupferkomplexverbindung durch den Drehwert der Lösung gegeben ist, nimmt für die in Frage stehende Umsetzung die Massenwirkungsbeziehung folgende Form an:

$$\frac{\left(\frac{a}{v} - m \cdot \alpha \cdot k\right)^m + \left(\frac{b/x}{v} - n \cdot \alpha \cdot k\right)^n}{\alpha \cdot k} = K,$$

wobei  $a$  die Gesamtzahl der Kupfermole,  $b$  die Gesamtzahl der  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$ -Gruppen im Lösungsvolumen  $v$ ,  $x$  die

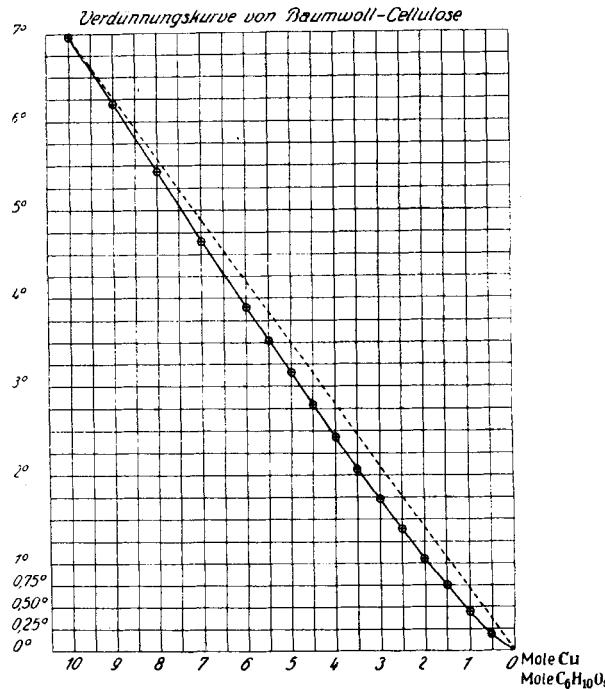


Fig. 2. Verdünnungskurve von Baumwollcellulose in Kupferamminlösung.

Anzahl  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$ -Gruppen im gelösten Cellulosemolekül bedeutet,  $b/x$  also die Gesamtzahl der Cellulosemole ist. Die Bestimmung der drei Unbekannten wird wesentlich durch den Nachweis erleichtert, daß die Äquivalenz, d. h. die mit einer  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$ -Gruppe reagierende Anzahl Kupferatome nachweislich  $1 \text{ Cu} : 1 \text{ C}_6\text{H}_9\text{O}_5$  ist, wodurch  $m = n \cdot x$  wird.

Die nach diesem Ansatz vollzogene Auswertung der Drehwertskurven für Cellulose in Fig. 1 hat mit hinreichender Sicherheit ergeben, daß  $m = n = 1$  ist, d. h. daß die Cellulose in den Schweizer-Lösungen so mit dem Kupfer reagiert, als ob sie bis zu der Molekulargröße  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$  aufgelöst ist. Dieses Ergebnis umfaßt naturgemäß die Folgerung, daß die reagierenden Einheiten  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$  strukturchemisch selbstständig angenommen werden müssen, denn die gültige Massenbeziehung ist ein Ausdruck dafür, daß die Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$  sich gegeneinander bewegen können. Hervorgehoben werden muß, daß wir naturgemäß die Massenwirkungsbeziehung besonders eingehend bezüglich der Entscheidung zwischen  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  geprüft haben. Wie z. B. aus der Tabelle 1 hervorgeht, liegen die Differenzen zwischen den

Tabelle 1.  
Drehwerte berechnet.

Mole Cu	für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5$	für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$
8	$-4,82^\circ$	$-5,01$
9,1	$-5,09^\circ$	$-5,36$
10	$-5,27^\circ$	$-5,52$
11	$-5,41^\circ$	$-5,64$
12	$-5,52^\circ$	$-5,71$

für  $C_6H_{10}O_5$  und für  $C_{12}H_{20}O_{10}$  berechneten Kurven ganz erheblich außerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 0,01^\circ$ ) der beobachteten Werte (vgl. Fig. 3). Die Sicherheit der Entscheidung ist naturgemäß dadurch beeinträchtigt, daß die Massenwirkungsformel zwei Konstanten enthält. Berücksichtigt man aber die Vollkommenheit der Übereinstimmung und den breiten Umfang der experimentellen Bedingungen, so erscheint es nicht berechtigt, diese Übereinstimmung als zufällig anzusehen.

Die Sicherung der aufgefundenen Beziehung wird durch eine analoge Untersuchung an bekannten löslichen Zuckern und ihren Abkömmlingen gegeben, wobei unter anderm hervorgeht, daß die Fähigkeit zur Bildung mehrerer Kohlenhydratkomplexverbindungen einer und derselben Substanz sich in den aufgenommenen Drehwertskurven unverkennbar äußert (Mannit und Rohrzucker; vgl. Figg. 4 u. 5), und daß ein Glucoseabkömmling unzweifelhaft

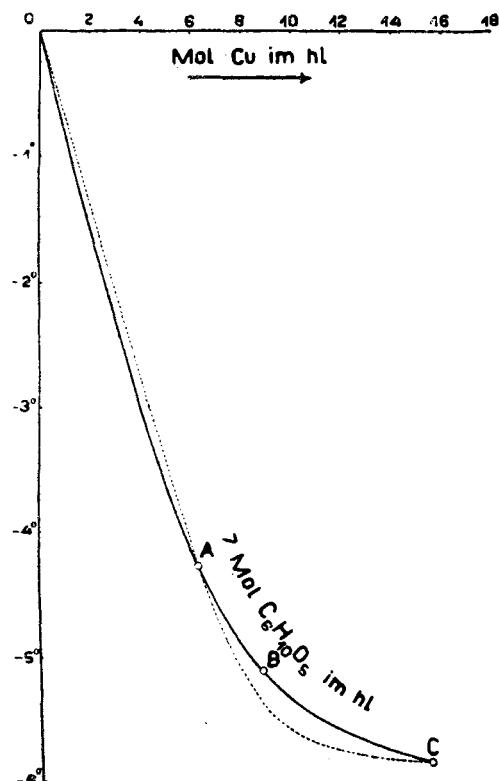


Fig. 3. Drehwertskurve von Baumwollcellulose in Kupferamminlösung im Vergleich mit einer für das Verhältnis  $2 \text{ Cu} : C_{12}H_{20}O_{10}$  berechneten Kurve.

bekannter Molgröße, die Acetoglucose, das ganze Messungsverfahren zu prüfen gestattet.

#### Über die chemische Identität von Baumwollcellulose und ihrem Regenerat aus Schweizer-Lösung.

Wir haben uns der Frage zuzuwenden, ob die in der Kupferlösung gelöste Cellulose noch Anspruch darauf machen kann, als Cellulose angesehen zu werden. Da das Auftreten des Drehwertes dieser Lösungen unmittelbar mit dem Lösungsvorgang verknüpft ist, so ist zu erwarten, daß sich in dem Drehwert auch jede strukturchemische Veränderung widerspiegelt, die etwa als Ursache für den Lösungsvorgang mit in Frage kommen könnte. Würde eine Hydrolyse, eine Isomerisierung im Cellulosemolekül, eine Laktonaufspaltung usw. den Lösungsvorgang der Cellulose begleiten, so dürfte dies höchstwahrscheinlich in einem Einfluß der Zeit auf den Drehwert unserer Lösungen zu erkennen sein, denn derartige Reaktionen pflegen für Kohlehydrate und ähnliche Körper Zeitreaktionen zu sein. Demgegenüber stellen wir fest, daß die Einstellung des Drehwertes der

Schweizer-Lösungen auch bei Abwesenheit von Natronlauge momentan mit dem Lösungsvorgang erfolgt. Der Drehwert in solchen Lösungen bleibt, wenige Minuten nach dem Auflösen gemessen, unter Sauerstoffabschluß jahrelang, wie wir geprüft haben, konstant. Er schwankt

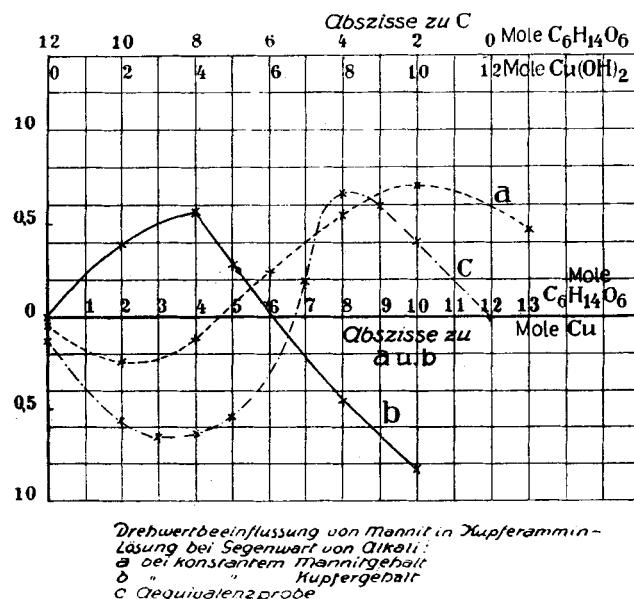


Fig. 4.

in einer gesetzmäßigen Abhängigkeit nur in kleinen Grenzen mit der Temperatur. Aus diesem Grunde kann eine strukturchemische Änderung der Cellulose bei sachgemäßer Auflösung in Schweizer's Reagens als unwahrscheinlich angesehen werden. Es spricht bisher nichts

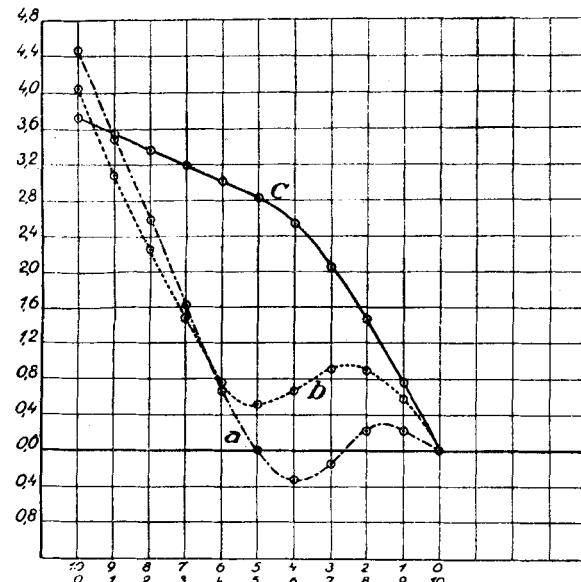


Fig. 5.  
Drehwertsbeeinflussung von Rohrzucker in Kupferamminlösung bei Gegenwart verschiedener Mengen von Alkali: a Äquivalenzkurve bei Abwesenheit von NaOH ( $t = 23^\circ$ ), b bei Gegenwart von 20 Mol NaOH ( $t = 22,5^\circ$ ), c bei Gegenwart von 200 Mol NaOH ( $t = 22,7^\circ$ ).

gegen die Folgerung, daß in den Kupferlösungen chemisch unveränderte Cellulose vorliegt, die auf Zusatz von Säuren oder anderen Mitteln (wir haben z. B. auch Cyankali als sehr geeignet hierfür gefunden) sich auch chemisch unverändert wieder abscheidet. Dies wird unter anderm durch die kristallographische Untersuchung des abgeschiedenen Materials bestätigt. Nach den von uns veranlaßten Röntgenaufnahmen des Regenerates<sup>6)</sup> ist dieses

<sup>6)</sup> Heß, Weltzien und Meßmer, A. 435, 112 [1923].

nicht nur mikrokristallin wie die natürliche Faser, sondern die Röntgendiagramme sind sich nach Aussage verschiedener Sachverständiger so weitgehend ähnlich, daß ein chemischer Eingriff, der die Cellulosesubstanz grundsätzlich umändern würde, auch auf Grund der Röntgendiagnose recht unwahrscheinlich ist. Hier nach war es übrigens zu erwarten, daß Kunstseide aus Schweizer-Lösung ebenfalls Röntgenbilder geben, wie dies von anderen Seiten<sup>7)</sup> mitgeteilt worden ist.

Wir übertragen das im Lösungszustand gewonnene Ergebnis über die kleinste strukturremische Einheit nicht nur auf das feste Material nach der Abscheidung aus der Lösung (etwa Kupferseide usw.), sondern auch auf die natürliche Baumwollfaser, indem wir uns der alten Ge pflogenheit anschließen, die bei allen Molekulargewichtsbestimmungen im gelösten Zustand üblich ist, sobald der Nachweis erbracht ist, daß in der Lösung eine chemische Veränderung nicht eingetreten ist. Entgegen der Erwartung und entgegen der herrschenden Auffassung in der Polysaccharidchemie sprechen gewichtige Gründe für  $C_6H_{10}O_5$  als die kleinste strukturremische Einheit der Baumwollcellulose.

#### Die Folgerung für die Cellobiose.

Eine wichtige Folgerung berührt zunächst die Cellobiose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), die als ein Grundbaustein der Cellulose bisher gegolten hat, und über die die totale Spaltung der Cellulose zu Glucose verlaufen sollte. Ist indessen unsere vorangehende Beweisführung richtig, so müssen wir folgern, daß die Cellobiose bei der Acetolyse sowie bei der enzymatischen Spaltung der Cellulose durch Aufbau hervorgegangen ist. Eine starke Erschütterung der Anschauung, daß die Hydrolyse der Cellulose zu Glucose ausschließlich über die Cellobiose erfolgt, bedeutet der von uns erbrachte Nachweis, daß die Cellulose durch Acetolyse in Glucosederivate (z. B. das schön kristallisierte Celloglucosan) verwandelt werden kann, die aus Cellobiose nicht entstehen.

Unsere vor Jahresfrist mitgeteilten Ergebnisse über die sekundäre Entstehung der Cellobiose stehen jetzt nicht mehr vereinzelt in der Polysaccharidchemie da, nachdem Pringsheim<sup>8)</sup> unlängst angegeben hat, daß ihm die quantitative Umwandlung eines Trisaccharides der Stärke in das Disaccharid Maltose gelungen sei. Der Umwandlung muß ebenso eine Aufbaureaktion einhergehen, wie der Umformung der Cellobiose aus  $C_6H_{10}O_5$  Molekülen.

<sup>7)</sup> R. O. Herzog, B. 57, 330 [1924]. Katz, Physikalische Zeitschr. 25, 324 [1924]. In der Mitteilung von R. O. Herzog. Naturwissenschaften 12, 957 [1924] hält Herzog seine früher geäußerte Ansicht über die Ursache der von ihm beobachteten Veränderung des Cellulosegitters nach der Mercerisation, sowie auch neuerdings nach dem Auflösen in Schweizer-Lösung aufrecht. Herzog folgert aus der mehr oder weniger geringfügigen Veränderung des Cellulosegitters nach der Mercerisation einzig und allein für chemische Veränderung des Cellulosemoleküls. Nach unseren früheren und den vorstehend mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß die Ursache für eine derartige Gitteränderung, die offenbar die Differenzen der Parameter verschiedenartiger Cellulosefasern (2 bis 3 %) kaum übertrifft, viel weniger auf eine chemische Veränderung des Cellulosemoleküls zurückzuführen ist, als auf physikalische Ursachen. Es liegt nahe, an irreversible Quellungsdeformationen zu denken (vgl. Katz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. III, insbes. auch S. 346, 371 [1924]. Leider hat Herzog diese Möglichkeit nicht berücksichtigt. Es wäre dann zweifellos eine bessere Verständigung über seine Ergebnisse und unsere Ergebnisse möglich.

<sup>8)</sup> Pringsheim, Vortrag in der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 7. Juli 1924, inzwischen auch erschienen in B. 57, 1581 [1924].

Nach diesen hier nur beschränkten Ausführungen über die Rolle der Cellobiose für die Cellulose, worauf wir a. a. O. bald zurückkommen, werden wir im folgenden sehen, welche Bedeutung die Kupferamminmethode für die vergleichende Untersuchung der verschiedensten Cellulosepräparate gewinnt und wie sie dadurch einen weiteren Einblick in das Wesen des Celluloseaufbaues vermittelt.

#### Die vergleichende Untersuchung verschiedener Cellulosepräparate.

Die scharfe Abhängigkeit des Drehwertes von Cellulose in Schweizer-Lösung von Kupfer- und Cellulosegehalt und der Nachweis, daß während der Auflösung eine chemische Veränderung der Cellulose nicht eintritt, legt es nahe, durch den Drehwert in Kupferlösung Cellulosepräparate verschiedener Herkunft und verschiedener Vorgeschichte miteinander zu vergleichen. Wir haben außer dem Vergleich von Baumwollcellulosen verschiedener Art und Holzcellulosen auch technische Cellulosepräparate wie Kunstseidenmaterialien, die aus Schweizer-Lösung sowie aus Viscoselösungen gewonnen waren, untersucht, ferner Verseifungsprodukte von Acetylcellulosen und technischen Celliten verschiedener Darstellung und schließlich hieran anknüpfend Hydrocellulosen und Oxycellulosen verschiedener Darstellung.

#### Baumwollcellulose und Holzcellulose.

Von allen untersuchten Cellulosepräparaten drehen unter gleichen Verhältnissen gemessen (z. B. 4 Moleküle  $C_6H_{10}O_5$  und 10 Moleküle Cu in 100 l Lösung bei etwa 23°) die Baumwollpräparate am höchsten. Rohe entfettete Baumwolle dreht etwas niedriger als solche, die durch gründliches Auskochen mit Wasser oder durch verdünntes Alkali gereinigt worden ist. Der Drehwert reinster Baumwollcellulose liegt unter den angegebenen Verhältnissen bei  $\alpha = -3,36^\circ \pm 0,01$ , mercerisierte Baumwolle zeigt den Drehwert reinster Baumwollpräparate. Nach Maßgabe der den verschiedenen Baumwollsorten anhaftenden Fremdstoffen liegt der Drehwert von Rohware niedriger. Holzzellstoff dreht nicht unerheblich niedriger ( $\alpha = -3,0$  bis  $-3,15^\circ$ ). Durch Auskochen des Holzzellstoffs mit Wasser wird  $\alpha = -3,29^\circ$ . Diese Konvergenz von  $\alpha$  für Holzcellulose nach  $\alpha$  für reine Baumwollcellulose bestätigt die Vermutung, daß beide Cellulosearten chemisch identisch sind<sup>9)</sup>.

#### Kunstseide.

Eine aus Schweizer-Lösung hergestellte Kunstseide (Handelsware der Hölkenseide A.-G.), deren Ausgangsmaterial gewaschene und gebleichte Linters waren ( $\alpha = -3,37^\circ \pm 0,01$ ) erreicht den Drehwert des Ausgangsmaterials vollkommen ( $\alpha = -3,36^\circ \pm 0,01$ ), sicher ein Beleg für die Exaktheit des Betriebes, wie für die Güte des Materials. Eine aus Viscose gewonnene Seide ( $\alpha = -3,27^\circ \pm 0,01$ ) übertrifft wesentlich den Drehwert des als Ausgangsmaterial dienenden Holzzellstoffs ( $\alpha = -3,05^\circ$ ), ein Zeichen, daß während der Betriebsgänge Nichtcellulosebestandteile des Holzzellstoffs teilweise entfernt worden sind.

<sup>9)</sup> Inzwischen haben wir präparierte Holzzellstoffe untersucht, deren Drehwerte mit Baumwollcellulose vollkommen übereinstimmen: 3,10 Mole  $C_6H_{10}O_5$  (Zellstoff), 10 Mole  $Cu(OH)_2$  in 100 l  $\alpha^{16} = 2,69^\circ$ ; Baumwolle (allerdings nicht reinstes Material) zeigt unter gleichen Bedingungen  $\alpha^{15,5} = 2,70^\circ$ .

## Acetylcellulosen.

## Das Verhältnis von Cellulose zu Cellulose A.

Die Untersuchungen der Acetylcellulosen und ihrer mannigfachen technischen Spielarten (die von W. Weltzien und G. Schulze mit durchgeführt wurden) hat uns ein Urteil gegeben, wieweit das diesen Estern zugrunde liegende Kohlenhydrat noch zu Cellulose in Beziehung steht. Als wichtigstes Ergebnis ist hervorzuheben, daß je nach der Acetylierungsmethode Cellulose chemisch teilweise angegriffen werden kann, daß aber unabhängig hiervon Acetylcellulosen existieren, und zwar gehören hierher die technisch wichtigen und best charakterisierten, die alle bei völlig verschiedenen Löslichkeitseigenschaften einer und derselben in chemischer Hinsicht grundsätzlich intakten Cellulose angehören. Es wurden untersucht die durch Ost<sup>10)</sup> aus Baumwollcellulose mit Chlorzink dargestellte Acetylcellulose, einige nach Barnett<sup>11)</sup> mit Chlor und Schwefeldioxyd als Katalysator aus verschiedenen Cellulosearten hergestellte Acetylcellulosen, eine von uns mit Acetylchloridsalzsäure dargestellte Acetylcellulose und schließlich verschiedene technische handelskäufliche Präparate, vor allem Cellite der Elberfelder Farbenfabriken. Wir charakterisieren die Acetylcellulosen durch die Acetylzahl, die wir nach einer eigens hierfür durchgearbeiteten Methode bestimmen (bei Anwendung von 0,3 g Substanz beträgt die Genauigkeit der Analysenergebnisse  $\pm 0,2-0,3\%$ ), durch die Drehwerte je nach der Löslichkeit in Chloroform, Tetrachloräthan und Pyridin. Die Drehwerte in Pyridin sind besonders charakteristisch, da sie verhältnismäßig hoch (etwa  $-50^\circ$ ), offenbar auf eine Molekülverbindung von Pyridin und Acetylcellulose beruhend, und

<sup>10)</sup> H. Ost, Z. ang. Ch. 19, 999 [1906]. Ost und Kayaama 25, 1467 [1912], vgl. auch Cross, Bevan und Briggs, J. Soc. Dyers and Colourists 1907, Bd. 23, S. 250; Law, Ch.-Ztg. 32, 365 [1908].

<sup>11)</sup> W. L. Barnett, J. of Soc. of Chem. Ind. 40, 8 [1921].

Tabelle 2. Eigenschaften von Acetylcellulosen.

Ausgangsmaterial	Celluloseacetate	CH <sub>3</sub> COOH in Prozent	Chloroform	Tetrachloräthan	Pyridin <sup>**</sup>	Eisessig	Aceton	Verseifungsprodukt	2 n. Natronlauge
I. Baumwolle, Kahlbaum entfettet D.A.B. 5. $\alpha^{23} = -3,30^\circ$	Celluloseacetat Ost (durch Fraktionierung in Eisessig m. Äther)	61,59	$[\alpha]_D^{15} = -24,50$	$[\alpha]_D^{19} = -24,20$	$[\alpha]_D^{19} = -55,40$	unlöslich	unlöslich	$\alpha^{23} = -3,34^\circ$	wenig löslich
II. Baumwolle wie I.	Celluloseacetat Barnett (Rohpräparat)	62,54	$[\alpha]_D^{23} = -22,40$	$[\alpha]_D^{19} = -22,10$	$[\alpha]_D^{21} = -48,80$	löslich	teilweise löslich	$\alpha^{23} = -3,30^\circ$	wenig löslich
III. Kupferseide aus Baumwolle (gereinigte Linters) $\alpha^{21} = -3,36^\circ$	Celluloseacetat Barnett (Rohpräparat)	59,00	$[\alpha]_D^{23} = -17,60$	$[\alpha]_D^{19} = -17,20$	$[\alpha]_D^{21} = -37,40$	löslich	teilweise löslich	$\alpha^{23,5} = -3,04^\circ$	löslich
IV. Viscoseseide aus Zellstoff $\alpha^{22} = -3,27^\circ$	Celluloseacetat Barnett (Rohpräparat)	62,54	$[\alpha]_D^{23} = -20,30$	$[\alpha]_D^{19} = -20,20$	$[\alpha]_D^{21} = -49,20$	löslich	teilweise löslich	$\alpha^{23,5} = -3,06^\circ$	löslich
V. Baumwolle wie I.	Celluloseacetat A (nachacetyliert nach Ost)	62,46	$[\alpha]_D^{21} = -16,460$	$[\alpha]_D^{19} = -16,50$	$[\alpha]_D^{21} = -33,80$	löslich	teilweise löslich	$\alpha^{23} = -3,24^\circ$ ***	löslich
VI. Baumwolle Cellit (By) D.R.P. 252 706 $\alpha^{23} = -3,28^\circ$	unlöslich	schwer löslich	$[\alpha]_D^{16} = -4,20$	$[\alpha]_D^{16} = -21,20$	löslich	leicht löslich	$\alpha^{22} = -3,30^\circ$	wenig löslich	
VII. Baumwolle wie VI. Cellit (By) D.R.P. 252 706 (nachacetyliert nach Ost)	leicht löslich	leicht löslich	gelatiniert	$[\alpha]_D^{19} = -55,90$	löslich	nur teilweise löslich	—	—	

\*) Handelsübliches gebleichtes Linters-Material.

\*\*) Es werden nur die Enddrehwerte der Acetate in Pyridin wiedergegeben. Die Anfangsdrehwerte liegen erheblich tiefer.

\*\*\*) Das rohe Verseifungsprodukt war aus 2 n. NaOH-Lösung mit Ammoniak umgefällt worden.

nach dem Auflösen noch zeitlich verfolgbar ansteigen. Außerdem ist für die Pyridinlösung vieler Acetylcellulosen ihr starkes Gelatinierungsvermögen typisch. Anfänglich dünnflüssige Auflösungen werden innerhalb 12 Stunden vollkommen fest, wobei sie durchsichtig bleiben. Nach dem Verseifen mit methylalkoholischem Natron untersuchten wir das erhaltene Kohlenhydrat in der zuvor angegebenen Weise in Kupferamminlösung und haben auch gelegentlich Röntgenaufnahmen durchführen lassen.

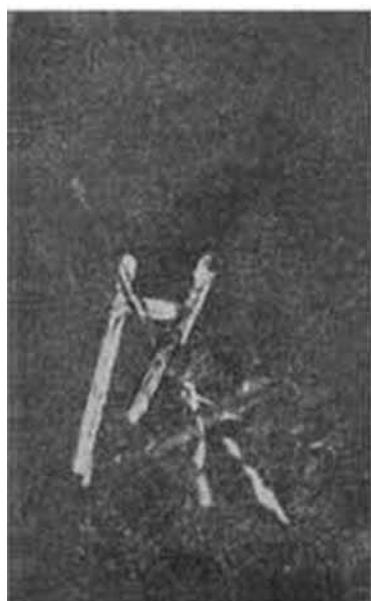
Die in der nachfolgenden Zusammenstellung (Tabelle 2) verschiedener Acetylcellulosen aufgeführten Drehwertskonstanten der Präparate zeigen keine vollkommene Übereinstimmung, aber die Abweichungen bewegen sich in Grenzen, die für die Annahme einer grundsätzlichen Verschiedenheit der Präparate nicht ausreichen. Mit Hilfe gewisser Reinigungsmethoden lassen sich denn auch die Differenzen weitgehend ausgleichen. So erscheinen die Verseifungsprodukte nach ihrem Verhalten in Schweizer-Lösung als strukturchemisch intakte Cellulose. Für sie gilt, wie in eingehender Untersuchung festgelegt worden ist, der gleiche Drehwert, die gleiche Massenwirkungsbeziehung wie für die Baumwollcellulose. Wir geben die entsprechenden Drehwertskurven für das in 2 n-Natronlauge lösliche Verseifungsprodukt, das wir Cellulose A nennen, in Fig. 6 (vgl. S. 1002) wieder. Durchgeführt wurde die Untersuchung ebenso noch für die teilweise alkalilösliche Cellulose aus der Acetylcellulose Ost, sowie für die Cellulose aus einem Cellit der Elberfelder Farbenfabriken. Auch für diese Präparate erweist sich die Gültigkeit der abgeleiteten Massenwirkungsbeziehung. Für die Cellulose A bestätigt eine Röntgenaufnahme den mikrokristallinen Charakter dieses Präparates und eine Ausmessung die aufgefundenen nahe Beziehung zur Baumwolle.

Aus diesen Versuchen folgt zusammenfassend, daß die verschiedene Löslichkeit der Triacetylcellulose nicht, wie man allgemein bisher angenommen hat, auf Polymerisation und Depolymerisation oder auf eine Acetolyse

zurückzuführen ist, sondern auf einen weitgehenden Einfluß nur geringfügiger Mengen von Verunreinigungen, die durch den Verseifungsvorgang und Umfällen der Verseifungsprodukte so herabgemindert wird, daß sie die Massenwirkungsbeziehung in Kupferamminlösung praktisch unbeeinflußt lassen.

Diese Auffassung fand dann eine weitgehende Bestäti-

mittels, 5 und 6 nachdem die amorphen Präparate wieder kristallin geworden sind. Die Aufnahmen 7 und 8 zeigen besonders schöne Kristallexemplare in Tetrachloräthan. Das kristallisierte Präparat zeigt alle Eigenschaften einer Acetylcellulose. Der Zersetzungspunkt liegt bei 250—260°, der Drehwert in Chloroform sowie in Tetrachloräthan ist —20°. Die Quellbarkeit mit Chloroform ist vollkommen



Kristallaufnahmen 1, 2, und 3.

gung, als es gelang, reine Acetylcellulose in einwandfrei kristallisierte Form zu gewinnen. Fast alle Acetylcellulosen geben, wie ich mit Dr. G. Schulze beobachtet habe, in Äthylentetrachlorid eine prachtvoll kristallisierende wahrscheinlich Doppelverbindung mit dem Lösungsmittel, die sich nach dem Auflösen des Acetats nach einigen Tagen

analog dem Verhalten der üblichen amorphen Präparate. Auch aus andern Lösungsmitteln ist uns die Bildung kristallisierter Acetylcellulose geglückt<sup>12)</sup>.

In Form der kristallisierten Verbindung in Tetrachloräthan gelingt es also Acetylcellulose in reinem Zustande abzuscheiden. Da nun aus allen angeführten



Kristallaufnahmen 4, 5 und 6.

langsam abzuscheiden beginnt und deren Kristalle unter Umständen auffallend groß werden können. Vergleiche die Kristallaufnahmen 1 und 2 unter konträren Nikols vor dem Verdunsten des Lösungsmittels, 3 und 4 nach dem zum größten Teil erfolgten Verdunsten des Lösungs-

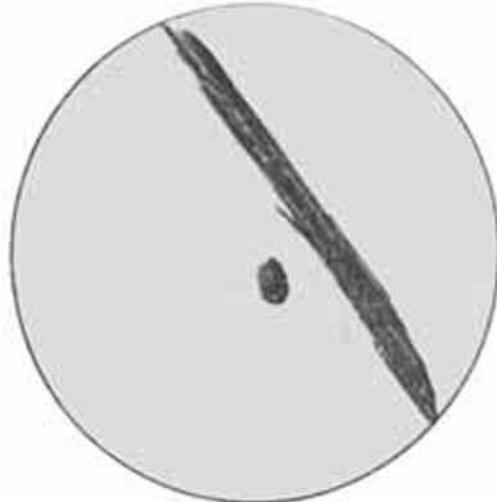
Präparaten, wenn auch mit verschiedenen Ausbeuten, dieselben Kristalle mit denselben Eigenschaften gewonnen

<sup>12)</sup> Die hier beobachtete Kristallisationsfähigkeit von Acetylcellulose aus ihren Lösungen ist etwas grundsätzlich anderes als

werden und diese Eigenschaften mit denen der Ausgangspräparate recht weitgehend übereinstimmen, so müssen wir folgern, daß in der Tat geringfügige Mengen Verunreinigung genügen, um einerseits das Kristallisieren zu verhindern, anderseits die Löslichkeit auffallend stark zu beeinflussen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### Cellulose und Cellulose A.

Die aus den verschiedenen Acetylcellulosen durch Verseifung regenerierten Cellulosen unterscheiden sich durch eine mehr oder weniger weitgehende Löslichkeit in



Kristallaufnahme 7.

hier eingefügt sein. Irvine und seine Mitarbeiter<sup>13)</sup> haben mit Dimethylsulfat und Alkali Cellulose in ein Trimethylat verwandelt, das sie für einen echten Trimethyläther der Cellulose halten und das sie mit alkoholischer Salzsäure im wesentlichen zu einer Trimethylglucose aufgespalten haben. Wir haben die Cellulose A ähnlich behandelt. Durch ihre leichte Löslichkeit erlaubte sie ein mildereres Verfahren. Durch eine 4—5 mal wiederholte Einwirkung von Dimethylsulfat bei nach Maßgabe der Methylaufnahme gesteigerter Alkalikonzentration gelangen wir zu der Trimethylcellulose A mit



Kristallaufnahme 8.

Natronlauge. Es gelingt nun, lösliche und unlösliche Präparate von Cellulosen zu gewinnen, die übereinstimmend den höchsten Drehwert in Kupferamminlösung zeigen, den wir für Baumwollcellulose bisher beobachtet haben:  $\alpha = -3,35^\circ$ . Wir haben daher für das verschiedene Löslichkeitsverhalten von Baumwollcellulose und reiner Cellulose A Natronlauge gegenüber zunächst nicht die Möglichkeit, hierfür Verunreinigungen verantwortlich zu machen. Es ist also wahrscheinlich noch etwas anderes mit im Spiele. Zu berücksichtigen ist noch, daß diese Präparate ihre Löslichkeit teilweise einbüßen, wenn sie altern, scharf getrocknet werden oder hohem Druck ausgesetzt werden. Enthalten aber diese Präparate geringe Mengen Verunreinigung, z. B. Dextrine, was man durch die Kupferamminmethode kontrollieren kann, und die wir auch zu reinen Präparaten zugesetzt haben, so nimmt die Alkalilöslichkeit der Cellulosepräparate auffallend zu. Hier trifft also die gleiche Ursache zu, wie wir sie für die verschiedene Löslichkeit der Acetylcellulosen nachgewiesen haben. Die Ursache für die Alkalilöslichkeit möglichst reiner Cellulose A gegenüber alkalilöslicher Baumwollcellulose ist vielleicht in einer verschiedenen Lagerung der Kristallite zu erblicken, indem eine Kristallitverwerfung in dem alkalilöslichen Präparat nach unserer Vorstellung den Angriff der lösenden Natronlauge erleichtert, die bei der dicht gepackten Baumwollcellulose nur zur Quellung (Mercerisation) führt.

Da uns neuerdings noch eine präparative Bestätigung für die grundsätzliche strukturgechische Identität von Cellulose und Cellulose A zur Verfügung steht, möge sie

die zuerst von Möhring (Faserstoffe und Spinnpflanzen 5, 78 [1923], vgl. auch R. O. Herzog und L. O. L. D. B. 57, 750 [1924]) beobachtete Erscheinung, daß während der Acetylierung der Baumwollfaser im festen Zustand die Kristallstruktur der Faser erhalten bleibt. Dies ist, wie dieser Autor wahrscheinlich gemacht hat, eine Pseudomorphose von Acetylcellulose nach Cellulose, ähnlich wie es Ambronn für die Nitrocellulose nachgewiesen hatte.

einem  $\text{OCH}_3$ -Gehalt von 45,0 %, der nur um wenig hinter der Theorie für 3  $\text{OCH}_3$ -Gruppen je  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , d. i. 45,5 % zurückbleibt. Trotz der vollkommenen Verätherung aller Hydroxylgruppen ist dieses Präparat in eiskaltem Wasser löslich und erlaubt so, es durch den Drehwert darin zu charakterisieren ( $[\alpha] = \text{ca} - 20^\circ$ )\*). Der Äther läßt sich leicht mit methyalkoholischer Salzsäure aufspalten und liefert hierbei glatt das Methylglucosid einer Trimethylglucose in der Hauptsache, wie wir zeigen konnten, in der  $\alpha$ -Form. Eine Tetramethylglucose oder eine Dimethylglucose konnten wir auch nicht spurenweise nachweisen. Der Vergleich der Eigenschaften unseres Präparates mit dem des Irvine'schen Präparates aus Baumwolle läßt wohl, wie die Tabelle 3 zeigt, ohne

Tabelle 3.  
Entstandene Mischung der Trimethyl-methyl-glucoside  
(viel  $\alpha$ , wenig  $\beta$ ).

	K <sub>p</sub> 0,5 mm	n <sub>D</sub>	OCH <sub>3</sub>	$[\alpha]_D$ in CH <sub>3</sub> OH	Ausbeute Prozent d. Theorie
Irvine	115—118°	1,4590	52,4	+ 72,0°	91,5
We tzien	116—120°	1,4580	52,7	+ 86,5°	82,9
„rein“ (nach Irvine)	0,07 mm 115°	1,4583	52,6		(an reinem Material)
Trimethyl- $\beta$ -methyl-glucosid.					
Sin. 60,5° K <sub>p</sub> 81°				$[\alpha]_D$ in H <sub>2</sub> O	
Schlubach	0,04 mm	1,4548		— 34,60°	

Bedenken die Strukturidentität beider erkennen. Die Ausbeute an reinem Methylglucosid ist in unserem Falle noch etwas höher als bei Irvine, sie spricht für die aus-

<sup>13)</sup> Irvine, Journ. of the Chem. Soc. 123, 518 [1923].

<sup>\*)</sup> Den exakten Drehwert werden wir erst in einer folgenden Mitteilung a. a. O. angeben.

schließliche Vorbildung<sup>14)</sup> der Irvinischen Trimethylglucose in der Trimethylcellulose A und dadurch für eine strukturchemische Identität von Cellulose und Cellulose A.

#### Ein Vergleich.

Die Existenz von Cellulosen und Cellulosederivaten wie ihre Ester und Äther, die in struktur-organischer Hinsicht identisch sind, in ihren Löslichkeitseigenschaften aber so überaus große Löslichkeitsunterschiede aufweisen, daß man sie grundsätzlich bisher für chemische Abbauprodukte der Cellulose hält, regt naturgemäß Erklärungsversuche an. Die Auffassung von Polymerisation und Depolymerisation wird durch die Vermittlung unserer Kupferamminmethode ausgeschlossen, aus der hervorgeht, daß die verschiedenen Präparate nicht nur praktisch nahezu denselben Drehwert in Schweizer-Lösung haben, sondern sich auch der gleichen Massenwirkungsbeziehung fügen. Die hierbei nachgewiesene für die bisherigen Anschauungen auf diesem Gebiete auffallend kleine strukturchemisch selbständige reagierende Masseneinheit nimmt, wenn sie richtig ist, die letzte Möglichkeit, hier mit dem Begriff der Depolymerisation in der Weise, wie wir Organiker dies gewohnt sind zu operieren. Man muß daher daran denken, mit den alten Vorstellungen, die uns nicht weiter gebracht haben, aufzuräumen und die hier beobachteten Erscheinungen von einem anderen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Hierfür ist von Bedeutung, folgendes hervorzuheben. Wenn die verschiedenen löslichen Cellulosen, Baumwollcellulose und Cellulose A, in Schweizer-Lösung aufgelöst werden, worin sie beide mit dem gleichen Molekulargewicht mit Kupfer reagieren, so sollte man zunächst erwarten, daß die aus diesen Lösungen wieder ausgefällten Cellulosen eine gleiche Löslichkeit erhalten haben. Man sollte aus dem gleichen Grunde annehmen, daß die Verseifung von verschiedenen löslichen Acetylcellulosen, denen ebenfalls nachgewiesenermaßen dasselbe strukturchemische Molekulargewicht zugrunde liegt, zu gleich löslichen Cellulosen führt, und man sollte schließlich annehmen müssen, daß die Methylierungsreaktion der verschiedenen löslichen Cellulosen zu gleichlöslichen Methylierungsprodukten führt, nachdem neben der Strukturidentität der Ausgangsmaterialien sich nun neuerdings auch die Strukturidentität der Methylierungsprodukte mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit erwiesen hat. In allen drei Fällen ist dem aber nicht so, sondern die Cellulosen reagieren mit dem Kupferamminhydroxyd molekular „durch“, ohne die Löslichkeit wesentlich zu verändern, die Verseifung der Acetylcellulosen erfolgt glatt zu allen Estermolekülen durch, ohne die Löslichkeit des Cellulosesubstrates zu verändern, und schließlich reagieren, wenn auch schwieriger, wegen der in konzentriertem Alkali mit der Alkylierungsstufe immer schwerer löslich werdenden Methylierungsprodukte die Cellulosen mit dem Dimethylsulfat unabhängig von dem Lösungszustande der Cellulosen „durch“, wie die der Theorie entsprechenden praktisch erreichbaren Methoxylzahlen zeigen.

Weiterhin könnte man annehmen, daß, wie nachweislich, molekular mit Kupfer reagierende Cellulose bei der Kleinheit des Molekulargewichts ( $C_6H_{10}O_5$ ) echt gelöst sein müßte, indem die Lösung optisch leer und für Cellulose dialysabel zu erwarten wäre. Die verdünnten Schweizer-Lösungen zeigen indessen einen gegenüber cellulosefreier Kupferamminlösung genügend deutlich er-

<sup>14)</sup> Dies gilt nur, wenn ein tieferer Eingriff während der Alkylierung nicht erfolgt. Würde er erfolgen, so müßte er nach unseren Versuchen für lösliche Cellulose A und unlösliche Cellulose gleicher Natur sein.

kennbaren Tyndalleffekt. Wenn auch die Versuche über die Dialysierbarkeit noch nicht abgeschlossen sind, so läßt sich doch mit Sicherheit bereits erkennen, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen über die Löslichkeit die Auflösung der Cellulose in Kupferlösung trotz der molekularen Reaktion eine echte ist.

Diese hier zum ersten Male für die Cellulose hervortretende Gesetzmäßigkeit, daß die Cellulose und ihre Substitutionsprodukte unabhängig von ihrem *Lösungszustand* molekular zu reagieren vermag, scheint mir ein Anknüpfungspunkt für eine Beurteilung der Kräfte zu sein, die über die Grenzen des strukturchemischen Gebildes, das wir einmal als Grundkörper bezeichnet haben<sup>15)</sup>, hinaus die für die Cellulose so typische Erscheinung der Unlöslichkeit verursachen. Da diese Kräfte, wie wir haben zeigen können, in die Massenwirkungsbeziehung nicht eingehen, indem die Cellulose sich genau so verhält wie z. B. die leicht lösliche Acetoglucose, so sind sie nicht als Valenzkräfte im üblichen Sinne zu betrachten. Wir denken für eine Beurteilung vergleichsweise an das von McBain und seinen Schülern<sup>16)</sup> beobachtete Verhalten von Seifensolen und Seifengelen, wo identische Gleichgewichtsbeziehungen für dünnflüssige Sole, wie für erstarrte Gele gelten. Aber etwa vergleichsweise heranziehende Beispiele sind bisher in der organischen Welt weniger erforscht als bei anorganischen Erscheinungen, und so möchten wir, einer gelegentlichen Anregung von Herrn Szegvari<sup>17)</sup> im Laboratorium von H. Freundlich folgend, auf ein Beispiel der anorganischen Chemie hinweisen, das in der Tat außerordentlich ähnlich dem Verhalten der verschiedenen löslichen Cellulosen gegenüber Schweizers Reagens gelagert zu sein scheint.

Für die unlöslichen Alkali-Aluminiumsilicate, die künstlich hergestellten Permutite und ihre natürlich vorkommenden Formen, die Zeolithe, ist in vielen Untersuchungen<sup>18)</sup> nachgewiesen worden, daß sie sich mit der in den sie umgebenden Lösungen befindlichen Kationenart ins Gleichgewicht zu setzen vermögen, und daß trotz des festen Zustandes der einen Reaktionskomponente die Umsetzung eine vollkommene ist und dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. In diesem als Extrem zu betrachtenden Beispiel ist also die eine Komponente völlig unlöslich, und man sollte erwarten, daß sie entsprechend ihrer scheinbar geringen Oberfläche nur ganz unvollkommen mit den Kationen reagiert. Statt dessen reagiert der Permutit so, als ob er vollkommen molekular gelöst sei. Bei der Reaktion von Cellulose mit Schweizer-Lösung haben wir zwar keine unlösliche Komponente, sondern kolloidal gelöste Gebilde mit einem mit dem Löslichkeitsgrad der Cellulose wechselnden Dispersitätsgrad. Da nun trotz dieses verschiedenen Dispersitätsgrades die von uns beobachtete Massenwirkungsbeziehung für die verschiedenen löslichen Cellulosepräparate dieselbe ist, kann man mit Szegvari die kolloid gelöste Cellulose im Schweizer-

<sup>15)</sup> Heß, Z. f. Elektrochemie 26, 246 [1920], Liebigs Ann. d. Ch. 435, 4 [1923].

<sup>16)</sup> McBain, Journ. of the Chem. Soc. 117, 530, 1506 [1920].

<sup>17)</sup> Privatmitteilung; vgl. hierzu auch die inzwischen erschienene Schrift von H. Freundlich, Kolloidchemie und Biologie 1924, S. 11.

<sup>18)</sup> R. Gans, Jahrb. d. K. preuß. geol. Landesanstalt u. Bergakademie 1905, 179. V. Rothmund u. G. Kornfeld, Z. Elektroch. 23, 173 [1917]. Z. f. anorg. Ch. 103, 129 [1918], 108, 215 [1919]. A. Günther-Schulze, Z. f. phys. Ch. 89, 168 [1915]. Z. Elektroch. 25, 330 [1919]; 26, 472 [1920], 28, 85 [1921]. Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl. 1921, S. 623. Trautz, Lehrbuch d. Chemie, 2. Bd., S. 190.

zersetzen Reagens als ein kolloid gelöstes Permutoid auffassen, das unabhängig vom Dispersitätsgrad mit dem Kupfer molekular immer nach der gleichen Massenwirkungsbeziehung durchreagiert. Unser Befund, daß die verschiedenen löslichen Cellulosen ein und dieselbe Massenwirkungsbeziehung gegen Kupfer aufweisen, und nach der Abscheidung aus der Schweizer-Lösung ihre verschiedene Löslichkeit behalten haben, bedeutet also keinen Widerspruch gegen die identische strukturmolekulare Einheit von Cellulose und Cellulose A, sondern sie läßt im Vergleich mit dem Verhalten der Permutite deutlich erkennen, daß grundsätzlich die Löslichkeit mit der reagierenden molekularen Einheit nichts zu tun zu haben braucht<sup>19).</sup>

Verstehen wir uns dazu, die Kräfte zwischen den  $C_6H_{10}O_5$ -Molekülen im Vergleich mit dem Permutit auf eine Art Gitterkräfte zurückzuführen, so glaube ich, daß damit auch eine verständliche Grundlage für die offenbar leichte Beeinflussung der Löslichkeit gewonnen wird, denn die Gitterkräfte stehen in engem Zusammenhang mit den Löslichkeiten der Stoffe. Unsere vorliegenden Versuche sprechen dafür, ja sie beweisen es, daß die Ursache für die verschiedenen löslichen Cellulosen sehr geringfügige Beeinflussungen von nicht Cellulosestoffen (Fremdkörper von der Pflanze her, Abbauprodukte, die vom Veresterungsvorgang usw. herrühren), sind, die sogar außerhalb der Erkennung durch die Drehwerte in Kupferamminlösung liegen können, und auch die Drehwerte der Ester in den organischen Medien nur unbedeutend beeinflussen. Mit der weitgehenden Beeinflussung der Löslichkeit durch sehr geringe Mengen von Fremdkörpern geht offenbar eine ebenfalls starke Beeinflussung des Kristallisationsvermögens einher, und macht es verständlich, wenn in nicht reinen Präparaten von Cellulose und ihren echten Estern die Kristallitausbildung stark beeinflußt ist<sup>20).</sup>

Nachdem dies festgestellt ist, müssen wir uns von der alten Vorstellung freimachen, daß die Löslichkeit von Cellulosepräparaten, ihre Viscositäten und ihr Verhalten in osmotischer Beziehung (Kryoskopie und Ebulioskopie), so wichtig diese Eigenschaften auch zur äußeren Charakterisierung der Präparate sein müssen, einen Anhaltspunkt für die Größe des strukturreichen Moleküls (Molekulargewicht) erlauben.

Die Frage nach der Natur des Zusammenhanges der  $C_6H_{10}O_5$ -Moleküle in der Baumwollcellulose, in der Cellulose A, innerhalb eines Aggregates der mehr oder weniger hochdispersen Auflösungen in Schweizer-Lösung und schließlich in den Aggregaten der kolloiden Auflösungen strukturreich intakter Cellulosederivate scheint der Frage, welche Kräfte z. B. in den Permutiten die Aluminium-Alkalisilikatmoleküle zusammenhalten, näher zu stehen, als der bestimmten Vorstellung von Nebenvalenzkräften zwischen an sich leicht löslicher Moleküle. Wenn auch eine derartige Vorstellung zunächst nahe gelegen hat, und unseren Weg eine Zeitlang kennzeichnete, so liegt sie für die Cellulose m. E. nach deshalb jetzt ferner, weil Nebenvalenzbindung und Hauptvalenzbildung dem Massenwirkungsgesetz gegenüber sich gleichartig verhalten müssen. Die Kräfte aber, die zwischen den  $C_6H_{10}O_5$ -Molekülen wirksam sind, und denen unter anderm die Cellulose ihre Unlöslichkeit und damit ihr scheinbar großes Molekulargewicht verdankt und die sie so typisch von den löslichen Zuckern und den ihr isomeren Zuckeranhydriden abheben, lassen nach unseren

Versuchen das Massenwirkungsgesetz unberührt. Verständlich wird das Verhalten dieser Kräfte erst werden, wenn wir allgemein mehr über das Wesen der permutoiden Stoffe wissen, für das die Unabhängigkeit des molekularen „Durchreagierens“ vom Lösungszustand bzw. der äußeren Gestalt meines Wissens ihre physikalische Erklärung noch nicht gefunden hat.

#### Hydrocellulose.

Nachdem sich ergeben hat, daß für die verschiedenen löslichen Cellulosen die Prüfung in Kupferamminlösung ohne Einfluß auf den Lösungszustand bleibt, indem diese Stoffe nach Art der Permutite molekular durchzureagieren vermögen, dürfen wir erneut darauf hinweisen, wie weitgehend der Auflösungsvorgang in Schweizer-Lösung die Präparate schont, und wie sehr das Erkennungsmittel des Drehwertes dieser Lösungen für die Charakterisierung von Cellulosepräparaten geeignet ist. Wir haben es deshalb auch herangezogen, die Hydrocellulosefrage zu klären, und sind im Anschluß daran dem Lichenin nähergetreten, für das Karrer<sup>21)</sup> vor kurzer Zeit die interessante Behauptung zur Diskussion gestellt hat, daß es eine Art Hydrocellulose sei, und das er deshalb Lichenincellulose genannt hat.

Hydrocellulose, das unter bestimmten Umständen erhaltenen altbekannte Einwirkungsprodukt von Säuren auf Baumwollcellulose, wurde bis in die neueste Zeit infolge des Mangels geeigneter Prüfungsmethoden für einheitlich gehalten und als chemisch abgebaute Cellulose aufgefaßt, dessen Eigenschaft, in 2 n-Natronlauge löslich zu sein, von einigen Fachgenossen auf Hydrolyse unter Freilegung einer Aldehydgruppe auf je 2  $C_{12}H_{20}O_{10}$ -Gruppen zurückgeführt worden ist<sup>21).</sup> Der von mir nachgewiesene Zustand alkalilöslicher strukturreich intakter Cellulose hat den Weg für die Aufklärung der Hydrocellulose gewiesen. Mit Hilfe der Kupferamminmethode läßt sich erkennen, daß die bekannten Hydrocellulosepräparate Gemische sind, aus denen man die wesentliche Komponente durch Fällung mit Ammoniak aus alkali-alkalischer Lösung in einem Zustand abscheiden kann, der sich im Verlaufe der Reinigung mehr und mehr den Eigenschaften unserer Cellulose A nähert. Gestaltet man die Darstellung der Hydrocellulose milde (nach Knoevenagel<sup>22)</sup> bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}$ ), so gewinnt man am zweckmäßigsten aus mercerisierter Baumwolle Präparate, die vollkommen mit den gereinigten Präparaten unserer Cellulose A übereinstimmen. Wir beweisen die Identität durch den Vergleich der Drehwerte in Kupferamminlösung, durch die Methylierung zu Trimethylcellulose A und ihre Spaltung zur gleichen Trimethylglucose. Hierdurch ist eine bequeme und viel schnellere Methode zur Darstellung von Cellulose A möglich geworden, als unsere bisher benutzte mit Hilfe von Acetylchlorid und Salzsäure. Die nachfolgende Tabelle 4 gibt einige vergleichende Daten über Hydrocellulose auch noch anderer Darstellungen und Cellulose A.

Es wurde der Nachweis erbracht, daß die bisher für das Wesen der Hydrocellulose scheinbar starke Reduktionsfähigkeit auf un wesentliche akzessorische Stoffe zurückzuführen ist, die sich entfernen lassen, ohne den Charakter der Präparate wesentlich zu verändern. Hierbei wurde von den Herren Weltzien und Nak-

<sup>21)</sup> P. Karrer und Mitarbeiter, Biochem. Z. 136, 587 [1923], Helvetica chimica acta, Bd. VI, 800 [1923], Bd. VII, 144, 159, 363 [1924].

<sup>22)</sup> H. Pringsheim, Cellulosechemie 2, 60 [1920], E. Heuser und v. Neuenstein, Cellulosechemie 3, 101 [1922].

<sup>23)</sup> E. Knoevenagel und Busch, Cellulosechemie 3, 47 [1922].

<sup>19)</sup> Vgl. auch die demnächst erscheinenden Ausführungen in den Naturwissenschaften.

<sup>20)</sup> Heß, Liebigs Ann. d. Ch. 435, 122 [1923].

Tabelle 4.

Vergleichende Zusammenstellung von „Hydrocellulosen“ verschiedener Darstellung und Cellulose A.

Hydro-cellulose	$\alpha$ für 4 Mole $C_6H_{10}O_5$ 10 Mole $Cu(OH)_2$	Kupferzahl nach Weltzien u. Nakamura	Trimethyl- cellulose berechn. 45,55% $OCH_3$	$\alpha$ in Wasser	Tri- methyl- glucose
1. Aus Viscose- seide nach Will- stätter bei $0^\circ$	$\alpha^{21} = -2,87^\circ$	16,9			
2. Aus Viscose- seide nach Knoevenagel bei $18-20^\circ$	$\alpha^{21} = -2,92^\circ$	15,0			
3. Wie 2. bei $0^\circ$	$\alpha^{21} = -3,05^\circ$	—	gef. 45,0% $OCH_3$	$[\alpha]_D$ = etwa $-20^\circ$	vergl. Tab. 3
4. Wie 2. aus	$\alpha^{21} = -3,15^\circ$	2,0			
2 n. NaOH mit $NH_3$ umgefällt					
5. Aus merceri- sierter Baum- wolle bei $-5$ bis $-10^\circ$	$\alpha^{21} = -3,16^\circ$	2,0			
Cellulose A nach Heß und Weltzien					
6. Rohprodukt	$\alpha^{21} = -2,95^\circ$	10,0	gef. 45,0% $OCH_3$	= etwa $-20^\circ$	vergl. Tab. 3
7. Aus 2 n. NaOH m. $NH_3$ umgefällt	$\alpha^{21} = -3,13^\circ$	2,5			
8. Cellulose A aus Kupfer- seide	$\alpha^{21} = -3,35^\circ$	vorläufig nur qualit. ge- prüft: keine Reduktion.			
Baumwoll- cellulose Ausgangsma- terial für 5, 6 u. 7	$\alpha^{21} = -3,30^\circ$				
Kupferseide Ausgangsma- terial für 8.	$\alpha^{21} = -3,36^\circ$				
Viscose- seide Ausgangsma- terial für 1., 2., 3. und 4.	$\alpha^{21} = -3,27^\circ$				

murra in meinem Laboratorium eine Methode zur Bestimmung von Kupferzahlen von alkalilöslichen Cellulosepräparaten ausgearbeitet, die ohne sekundären Angriff der Cellulose durch das alkalische Medium das wahre Reduktionsvermögen angibt. Die Kupferzahl von Cellulose A bzw. die von nahezu reiner „Hydrocellulose“ ergeben sich zu höchstens 2.

Für die Oxy cellulose hat sich ähnliches ergeben. Während die für die Hydrocellulose bisher typisch angesehene Reduktionswirkung auf nicht wesentliche akzessorische Stoffe, die sich entfernen lassen, zurückzuführen sind, sind die oxydierenden Eigenschaften der Oxy cellulose auch nur durch untergeordnete Beimengungen verursacht. Der überwiegend größte Teil der Oxy cellulosepräparate ist die durch Säurewirkung hervorgegangene Cellulose A.

#### Lichenin.

Ebenso wie die Hydrocellulosefrage durch die Kupferamminmethode geklärt werden konnte, gelang die Entscheidung der von Karrer aufgeworfenen Frage über die mögliche strukturchemische Identität von „Hydrocellulose“ bzw. Cellulose und Lichenin. Das verwendete Lichenin entstammt der Flechte *Cetraria islandica*. Wir haben es, im Gegensatz zu der bisherigen Gepflegtheit, aus der Flechte mit Hilfe eines sehr milden Aufschlusses durch Chlor und Natriumsulfit isoliert. Die Reinigung

des Lichenins ist durch den Drehwert in Schweizer-Lösung kontrolliert worden und hat uns zu Präparaten geführt von einer Reinheit, wie sie bisher noch nicht erreicht worden ist<sup>21)</sup>.  $\alpha^{22} = -2,34^\circ \pm 0,01$  bei vier Äquivalenten  $C_6H_{10}O_5$  und 10 Molen  $Cu(OH)_2$ . Präparate, die

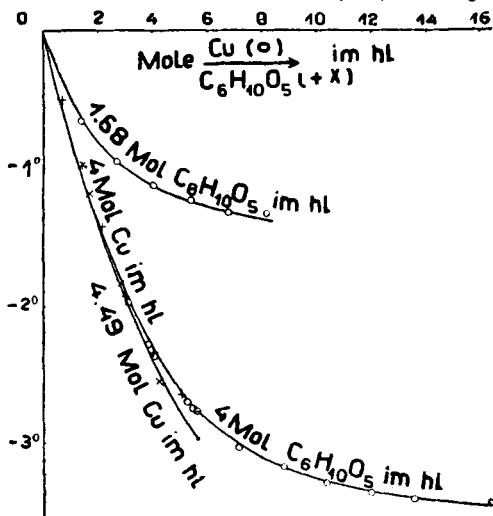


Fig. 6

in der bisher üblichen Weise durch langdauerndes Auskochen der Flechte mit Wasser erhalten werden, drehen etwa 10–15 % niedriger. Dieser Drehwert und die mit derartigen Licheninpräparaten vollkommen analog, wie es oben für die Cellulosepräparate geschildert worden

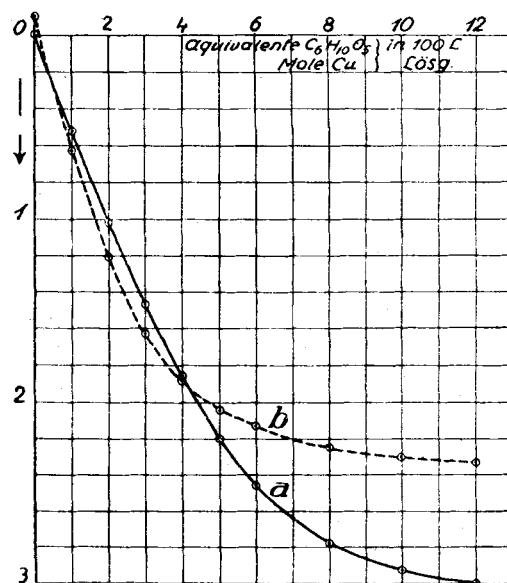


Fig. 7.  
Drehwertskurven von Lichenin in Kupferammin-Lösung  
bei Gegenwart von 20 Mole NaOH in 100 L Lösung  
a: bei konstantem Kupfergehalt und wechselndem Licheningehalt;  
b: bei konstantem Licheningehalt und wechselndem  
Kupfergehalt.

<sup>21)</sup> Diese Präparate sind praktisch aschefrei (Asche unwägbar). Niemals haben wir nennenswerte Mengen Kieselsäure in unseren Präparaten gefunden. Nachdem die Abhandlung von Pringsheim und Kusenack (H. 137, 265 [1924]) erschienen war, haben wir auch die Flechte auf Kieselsäure untersucht und selbst hierin nennenswerte Mengen Kieselsäure nicht nachweisen können. Unsere aschenfreien Präparate zeigen qualitativ gleiche Quellbarkeit mit kaltem Wasser und beim Abkühlen der konzentrierten heißen Lösungen qualitativ das gleiche Gelatinierungsvermögen wie weniger reine Präparate, so daß die Ansicht von Pringsheim, daß diese Eigenschaften auf einen gepaarten Erster des Lichenins (Kieselsäure) zurückzuführen ist, wohl kaum zutreffen dürfte.

ist, von Dr. Meß in einer aufgenommenen Drehwertskurven (vgl. Fig. 7 u. 8) beweisen, daß das Lichenin mit Cellulose *nicht* strukturidentisch ist und nicht der Cellulose so gegenübersteht, wie wir es für Cellulose und Cellulose A bewiesen haben. Karrer hat unter anderm seine Beweisführung darauf gestützt, daß Lichenin in Cellulose übergeführt werden kann. Wir haben diesen interessanten Befund an unseren Präparaten bestätigen können. Nicht aber können wir Karrer in einem anderen

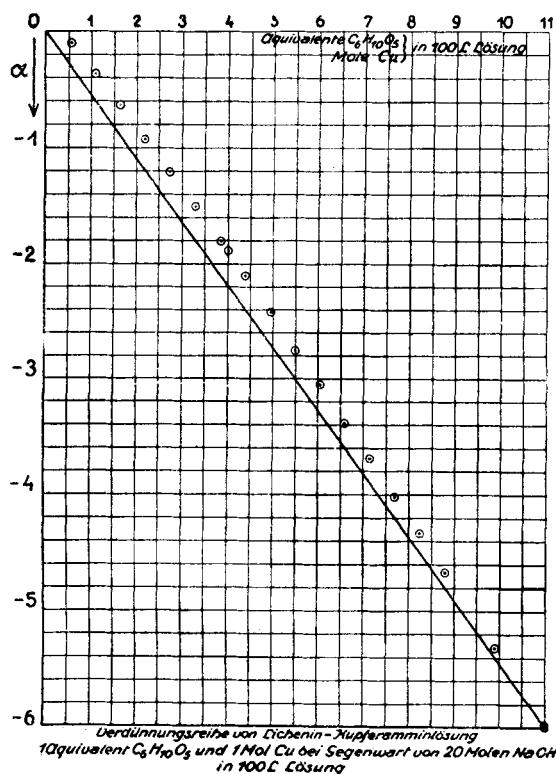


Fig. 8.

Punkte seiner Beweisführung folgen, nämlich in dem Drehwert seines Licheninacetates, den er zu  $[\alpha]_D = -23,8^\circ$  findet, und den er wegen seiner Übereinstimmung mit dem Drehwert von gewissen Celluloseacetaten  $[\alpha]_D = -24^\circ$  als weiterhin beweisend für die Cellulosenatur des Lichenins hält. Wir können nachweisen, daß Licheninacetate von Drehwert  $-23,8$  strukturchemisch nicht unerheblich angegriffene Präparate sind. Unsere reinsten Acetatpräparate zeigen  $[\alpha]_D = -32^\circ$ . Aber die Verseifungsprodukte dieser Präparate erweisen sich ganz im Gegensatz zu der Cellulose durch die Kupferamminmethode noch als erheblich verunreinigt:  $\alpha = -1,8^\circ$  bis  $-2,0^\circ$  (vgl. S. 1002). Reines strukturchemisch intaktes Präparat wird erheblich über  $-32^\circ$  drehen. Aus diesen Befunden geht einwandfrei hervor, daß Lichenin strukturchemisch etwas anderes ist wie Cellulose. Leider hat eine Auswertung der Licheninkurven für die Bestimmung des Molekulargewichtes noch nicht zum Abschluß gebracht werden können, da hier die Verhältnisse komplizierter als bei der Cellulose liegen. Es ist möglich, daß das strukturchemische Molekulargewicht des Lichenins größer als das strukturchemische Molekulargewicht der Cellulose ist, es ist aber Lichenin nach dem Verlaufe unserer Drehwertskurven in Kupferamminlösung möglicherweise auch ein Gemisch mehrerer Komponenten; das letztere scheint uns vorläufig das wahrscheinlichere.

Dieser Abstecher von der Cellulose zu Lichenin soll die Bedeutung unserer Kupferamminmethode für die Charakterisierung von Polysacchariden im allgemeinen hervorheben. In meinem Laboratorium sind Versuche in Gang, sie für weitere „Polysaccharide“ in ähnlicher

Weise zu verwenden, wie ich es heute für die Cellulose entwickelt habe.

Die vorliegende Darstellung unserer Celluloseuntersuchungen läßt vielleicht erkennen, daß eine gewisse Grundlage gegeben ist, von der aus sich das bisher scheinbar unentwirrbare Durcheinander der Cellulosechemie einigermaßen übersehen läßt, und die darüber hinaus auch für andere Polysaccharide Gewinn verspricht. Die Ergebnisse möchten dazu beitragen, dem an synthetischen Erfolgen gewohnten Organiker den mühsamen entsagungsvollen Weg zu jener Höhe zu bahnen, die, wie unser Großmeister der Zuckerforschung vor 30 Jahren<sup>25)</sup> in einer optimistischen Laune zuversichtlich geäußert hat, ihm für eine künstliche Bereitung von Cellulose und Stärke nicht unzugänglich erschien. Möge diese Höhe auch weniger Zuversichtlichen nicht hoffnungslos unzugänglich erscheinen.

[A. 217.]

## Über Reservecellulose und Cellulose.

Von P. KARRER, Zürich.

(Eingeg. 9./10. 1924.)

Das führende Kohlenhydrat des Isländischen Mooses, Lichenin, das Berzelius schon im Jahre 1813 in Händen hatte und mit dem Namen Moosstärke belegte, führt seit jener Zeit in den Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie ein stilles Dasein. Die mangelnde Kenntnis über seine chemische Natur dürfte einen Hauptgrund dafür bilden, daß es in die große Gruppe von Unbekannten eingereilt wurde, für die Schulze — nicht eben glücklich — den Namen „Hemicellulosen“ geprägt hat.

Als vor etwas mehr wie zwei Jahren die Bearbeitung dieses Polysaccharides in unserem Laboratorium aufgenommen wurde, erkannten wir, daß in dem Lichenin aus *Cetraria islandica* ein der gewöhnlichen Cellulose nahestehender Stoff vorliegt. Die Verwandtschaft folgt aus den folgenden chemischen Umsetzungen, deren Resultate auch tabellarisch zusammengestellt sind.

1. Lichenin ist in wässriger Lösung wie Cellulose optisch inaktiv.
2. Die Acetyllose des Lichenins mit Essigsäureanhydrid-schwefelsäure führt, wie bei Cellulose, zu Cellulose-octacetat. Doch besteht hier insofern eine Differenz, als aus dem Kohlenhydrat des Isländischen Mooses etwa nur halb so viel Octacetylcellulose gebildet wird wie unter denselben Bedingungen aus Baumwolle. Allerdings ist bekannt, daß auch die verschiedenen Arten von Gerüstcellulosen in der Acetylolyse große Unterschiede zeigen, wie namentlich neue Versuche von Wise lehren.
3. Licheninacetat hat die spez. Drehung  $-23,8^\circ$ , für gute Celluloseacetate beträgt sie ebenfalls  $-23$  bis  $-24^\circ$ . Auch die Licheninacetate geben vortreffliche Filme.
4. Die Kupferzahl des Lichenins schwankt zwischen  $0,5$ — $2,4$  und liegt demnach gleich hoch wie jene der Gerüstcellulose.
5. Lichenin zeigt wie Cellulose beim Erhitzen mit konz. Salzsäure geringe Furfurolabspaltung; diese hält sich in beiden Fällen unter 1% (meist 0,2—0,3%). Die Vakuumdestillation führt in beiden Fällen zu Lävoglucosan.
6. Phosphorpentabromid spaltet aus beiden Kohlenhydraten etwas Aceto-1,6-dibromglucose ab.

<sup>25)</sup> E. Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente [1884—1908], S. 107.