

Abbau der Cellulose nach einer neuen Methode.

Von Prof. Dr. HANS HEINRICH SCHLUBACH, Dr. HORST ELSNER und Dr. VILMA PROCHOWNICK,
Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg.

(Eingeg. 24. Februar 1932.)

Seit der Entdeckung H. Braconnots¹⁾, daß sich die Cellulose durch Behandlung mit Schwefelsäure in Traubenzucker überführen läßt, hat man sich zunächst vornehmlich dieser Säure für den Abbau der Cellulose bedient. Erst die Beobachtung von R. Willstätter und L. Zechmeister²⁾, daß Salzsäure in einer Konzentration, die 40% überschreitet, zunächst lösend und dann hydrolysierend wirkt, hat die Brauchbarkeit auch dieser Mineralsäure für den Aufschluß der Cellulose erwiesen. Die Anwendung dieser hochkonzentrierten Salzsäure bietet gegenüber der Schwefelsäure so viele Vorteile, daß sie seither sowohl für die wissenschaftliche Erforschung des Abbauvorganges als auch für den technischen Aufschluß bevorzugt wurde. In dieser letzten Richtung hat das Verfahren durch F. Bergius³⁾ seine bisher beste Ausgestaltung erfahren.

Es war entscheidend, daß Willstätter und Zechmeister an Stelle der üblichen Salzsäure von 37,6% eine solche von über 40% wählten, also eine verhältnismäßig geringe Erhöhung der Konzentration vornahmen, denn es sind gewisse Schwellenwerte der Konzentration, welche das komplizierte Molekül der Cellulose in charakteristischer Weise beeinflussen.

Wir sind nun noch einen Schritt weiter gegangen, indem wir 100%ige Salzsäure, d. h. trocknes Chlorwasserstoffgas unter Sättigungsdruck auf trockne Cellulose einwirken ließen. Die Wirkung ist eine überraschende: Im Gegensatz zu dem Verhalten gegen 40%ige Salzsäure löst sich die Cellulose bei Zimmertemperatur nicht in dem verflüssigten Anteil des Chlorwasserstoffs; irgendeine Hydrolyse findet, da ja Wasser ausgeschlossen ist, auch nicht statt, sie wird aber glatt und vollständig zu niedermolekularen Glucoseanhydriden abgebaut, die spielend in Wasser löslich sind.

Diese eigenartige Wirkung der 100%igen Salzsäure läßt sich am einfachsten in folgender Weise zeigen: Einige Gramm trockner Baumwolle werden in ein Einschmelzrohr aus widerstandsfähigem Glase eingebracht und einige Kubikzentimeter trockner Chlorwasserstoff unter Kühlung auf -180° darüber kondensiert; das Rohr wird zugeschmolzen und auf 20° erwärmt. Nach etwa 10 h wird abgekühlt, das Rohr geöffnet und der Chlorwasserstoff absieden gelassen. Es hinterbleibt ein schwach violettes Pulver, das nach dem Evakuieren noch 6 bis 8% Chlorwasserstoff enthält. Durch Aufnehmen in wenig Wasser und Ausfällung mit einer Mischung von Methanol-Äther erhält man ein schneeweißes Pulver, das frei von Chlorwasserstoff und Chlor überhaupt ist und wenig oder gar nicht reduziert. In Wasser ist es spielend löslich.

Die eingehende Untersuchung der Bedingungen, unter denen dieser Abbau der Cellulose zustande kommt,

hat ergeben, daß Druck des Gases, Temperatur und Dauer der Einwirkung innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen eingehalten werden müssen, um den geschilderten Effekt zu erreichen, und daß vor allen Dingen dem Druck des Gases entscheidende Bedeutung zukommt.

Um daher die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Druck des Gases genauer untersuchen zu können, haben wir eine ganz andere Versuchsanordnung gewählt. Wir bedienten uns einer mit einem Spezialmanometer versehenen Stahlapparatur, welche den Druck in weiten Grenzen zu variieren und messen gestattet. Den erforderlichen trocknen Chlorwasserstoff haben wir aus Chlor und etwa überschüssigem Wasserstoff hergestellt. Er wurde mittels eines dreistufigen Kompressors verflüssigt und in einer Stahlflasche mit Spezialventil aufbewahrt. In dieser Form läßt sich mit dem trocknen Chlorwasserstoff ebenso bequem wie mit irgendeinem verdichteten Gase arbeiten.

Da es sich, wie weiter unten ausgeführt wird, bei den Abbauprodukten um ein kompliziertes Gemisch niedermolekularer Anhydride handelt und daher ein sicherer Anhaltspunkt für den Grad des Aufschlusses, z. B. in der Drehung nicht gewonnen werden kann, haben wir in den folgenden Versuchen hierfür die prozentuale Wasserlöslichkeit (W.L.) genommen. Hierunter ist der Prozentsatz von 2 g Substanz zu verstehen, der beim Schütteln mit 100 cm³ Wasser bei 20° in Lösung geht.

I. Der Einfluß von Druck, Temperatur und Zeit.

Ebenso wie es bei der Verwendung der wäßrigen Salzsäure der Überschreitung einer gewissen Konzentrationsschwelle bedarf, um einen raschen und vollständigen Abbau zu erreichen, so ist bei der Verwendung von trockenem Chlorwasserstoff die Erhöhung des Druckes über ein gewisses Maß nötig, um auch mit diesem Mittel eine vollständige Wasserlöslichkeit der Abbauprodukte herbeizuführen.

Denn trockner Chlorwasserstoff ohne Überdruck führt zwar, wie dies bereits von A. Girard⁴⁾ festgestellt wurde, zu einer Faserschwächung der nativen Cellulose, aber keinesfalls zu einem Abbau zu wasserlöslichen Produkten. Wir haben die Richtigkeit dieser Angabe noch besonders bestätigt, indem wir in ein Rohr etwa 1 g trockne Watte einfüllten, längere Zeit trocknen Chlorwasserstoff hindurchleiteten, darauf zuschmolzen und 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen ließen. Die Fasern waren dann brüchig geworden, aber es verblieben nach Vertreibung des Chlorwasserstoffs durch einen trocknen Luftstrom und Extraktion der Masse mit Wasser 94,4% ungelöst. Der geringe, auf diese Weise festgestellte Abbau ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß während der ganzen Behandlung Spuren von Feuchtigkeit Zutritt gehabt haben, die zusammen mit dem im Überschuß vorhandenen Chlorwasserstoffgas eine merkliche Hydrolyse bewirkt haben.

Ganz anders verläuft die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas, wenn man den Druck des Gases erhöht. Bei sämtlichen im folgenden beschriebenen Versuchen wurden gereinigte und im Hochvakuum scharf

¹⁾ Ann. Chim. (2) 12, 172 [1819].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2401 [1913].

³⁾ Vgl. Ergebn. d. angewandten physikalischen Chemie 1, Leipzig 1931.

⁴⁾ Ann. chim. (5) 24, 337 [1881].

getrocknete Baumwoll-Linters als Untersuchungsmaterial verwendet. Die Versuchstemperatur betrug $20^\circ \pm 1^\circ$, die Dauer 10 h:

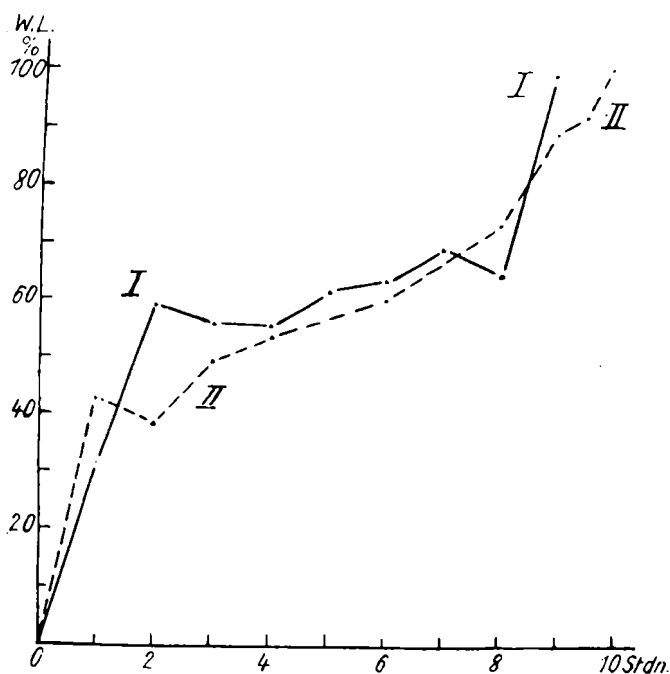
Atm. HCl	10	20	30	43%
W.L.	15,4	24,9	43	100

43% at ist der Sättigungsdruck des Chlorwasserstoffs bei 20° . Eine Verdoppelung der Einwirkungsdauer bewirkte, besonders bei den niederen Drucken, keine wesentliche Erhöhung des Aufschlusses. Es ergibt sich also aus diesen Versuchen: Der höchstmögliche, also der Sättigungsdruck, ist der für den Aufschluß günstigste. Entsprechend dem Sinken des Sättigungsdruckes bei fallender Temperatur verlangsamt sich der Abbau bei Temperaturen unter 20° stark. Dieser Einfluß überlagert sich über die durch die Temperaturerniedrigung an sich bewirkte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Beide Komponenten zu trennen, d. h. den anscheinend kleinen Temperaturkoeffizienten der Reaktion festzustellen, ist noch nicht möglich gewesen. Der Einfluß der Reaktionstemperatur geht aber aus den folgenden Zahlen deutlich hervor. Zum Vergleich sind die den Temperaturen entsprechenden Sättigungsdrucke beigefügt. Die Einwirkungsdauer betrug wiederum 10 h:

Temperatur	0°	10°	20°
W.L.	31%	73%	100%
Atm. HCl	26	37	43%

Auch hier führte eine wesentliche Verlängerung der Einwirkungsdauer zu keinem völligen Aufschluß. So wurde nach 96 Stunden bei 0° nur eine W.L. von 70% erreicht. Bei Temperaturen, die über 30° liegen, tritt eine merkliche Verfärbung des Abbauproduktes ein, über 40° Verkohlung. Die Reaktion verläuft daher am günstigsten bei Temperaturen, die zwischen 15° und 25° liegen.

Der Einfluß der Dauer der Einwirkung bei 20° und 43% at geht aus den folgenden Kurvenbildern hervor:



Kurve I stellt die Werte dar, die erhalten wurden, als die Aufkompression des Chlorwasserstoffs von 0° auf 43% at während 15 min durchgeführt wurde. Da das Einströmen des Chlorwasserstoffs nicht immer ganz gleichförmig erfolgte, war die Streuung der Werte in diesem Falle eine ziemlich erhebliche. Es wurde deshalb der Zutritt des Gases so gleichförmig geregelt, daß eine Drucksteigerung von 2 at pro Minute eintrat. Die auf

diese Weise erhaltenen Werte sind in der Kurve II wiedergegeben.

Bei Verfolgung der Zunahme des Aufschlusses mit der Zeit fällt auf, daß diese nicht gleichförmig erfolgt. Der anfängliche rasche Anstieg ist z. T. ein scheinbarer. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nämlich in der Weise ausgeführt, daß das Aufschlußprodukt zusammen mit seinem gewöhnlich noch 10% übersteigenden Gehalt an Chlorwasserstoff gewogen wurde, dann mit Wasser ausgewaschen und nach Trocknung der unlösliche Rückstand wieder gewogen wurde. Bei der Auswaschung geht aber nahezu der gesamte Chlorwasserstoff mit in Lösung, die W.L. erscheint daher zu groß. Dieser Fehler ist um so größer, je kleiner der wasserlösliche Anteil ist, also am Anfang der Kurve, und verschwindet erst vollständig, wenn die W.L. 100%ig geworden ist. Weiter macht die Aufkompressionsperiode einen um so größeren Teil der Gesamteinwirkungsperiode aus, je kürzer diese ist. Bei der Aufkompression ist aber eine Temperatursteigerung teils wegen der recht erheblichen Adsorptionswärme, teils wegen der Kompressionswärme des Gases selbst nicht zu vermeiden. Dieser Teil der Gesamtaufschlußzeit spielt sich daher in Wirklichkeit bei einer 20° übersteigenden Temperatur ab. Es ist deshalb sehr wohl möglich, daß die anfängliche Abweichung von der Geraden auf diese beiden Faktoren zurückgeführt werden kann. Unerklärlich bleibt aber vorläufig noch der zweite, nach etwa 8 h einsetzende scharfe Anstieg, da hierfür die beiden angeführten Gründe nicht mehr Geltung haben können.

Als das wesentliche Ergebnis dieser näheren Untersuchung der Bedingungen von Druck, Temperatur und Zeit möchten wir hervorheben: Trockne Baumwoll-Linters werden durch trocknen Chlorwasserstoff unter 43% at Druck bei 20° innerhalb 10 h vollständig in wasserlösliche Abbauprodukte umgewandelt.

Die überragende Bedeutung des Druckes auf den Gang der Reaktion legt die Frage nahe, inwieweit seine weitere Erhöhung die Abbaugeschwindigkeit steigert. Nach Erreichung des Sättigungsdruckes ist dies bei Anwendung von reinem Chlorwasserstoff nur durch Temperaturerhöhung möglich. Diese schädigt aber, wenn über 30° fortgesetzt, das Abbauprodukt. Es wurde deshalb untersucht, in welcher Weise sich der Zusatz eines indifferenten, permanenten Gases auf die Abbaugeschwindigkeit auswirkt. Zu einem gegebenen Druck des Chlorwasserstoffs wurde deshalb ein bestimmter, zusätzlicher Druck von Wasserstoff bei 20° hinzugefügt:

Atm. HCl	+ Atm. H ₂	Stunden	% W.L.
10	0	23	12,7
10	30	20	24,8
10	90	24	40

Die aufschlußsteigernde Wirkung des zusätzlichen Druckes ist also unverkennbar. Es wurde weiter untersucht, wie weit bei einem Gesamtdruck von 100 at die Aufschlußgeschwindigkeit erhöht wird:

Stunden	W.L. in %	
	zusätzlich 56% at H ₂	ohne H ₂
3	58,2	56,2
5	71,6	61,4
7	84,1	69
9	99	99

In diesem Falle ist der Einfluß des zusätzlichen Druckes nicht so bedeutend. Zweifellos ist die Reaktionsbeschleunigung, die durch den zusätzlichen Wasserstoffdruck herbeigeführt wird, zu einem erheblichen Teil auf die Erwärmung zurückzuführen, die beim Aufdrücken stets eintritt und auch unter vorsichtigen Arbeitsbedingungen kaum ganz zu vermeiden ist. Es war deshalb bisher auch noch nicht zu entscheiden, ob die Wirkung des zusätzlichen Druckes nur auf diesen Umstand zurückzuführen ist oder ob noch andere, unbekannte Faktoren mitwirken. Ebenso ist die Frage noch eine

offene, ob diese Wirkung speziell dem Wasserstoff eigen ist, oder ob auch andere indifferente Gase den gleichen Effekt zeigen.

Weiter schien uns die Beantwortung der Frage von Interesse zu sein, inwieweit außer indifferenten Gasen auch indifferente Flüssigkeiten den Abbauvorgang beeinflussen. Wir haben deshalb die Einwirkung des komprimierten Chlorwasserstoffs auf Cellulose bei Gegenwart von solchen organischen Flüssigkeiten untersucht, die erfahrungsgemäß unter den gegebenen Bedingungen weder mit dem Chlorwasserstoff noch mit den Abbauprodukten reagieren. Die Linters wurden mit einer so reichlichen Menge der Flüssigkeit überschichtet, daß sie vollständig davon bedeckt waren, dann wurde so lange Chlorwasserstoff aufkomprimiert, bis der Druck bei 20° konstant auf 43% at stehen blieb. Dieser Vorgang nimmt einige Stunden in Anspruch, da die Sättigung sich langsamer vollzieht als bei Abwesenheit von Flüssigkeit.

Flüssigkeit	Stunden	% W.L.
Benzin (80–100°)	18	83
	24	100
	42	100
Benzol	19	35
	44	41
Äther	23	33
Tetrachlorkohlenstoff	20	8

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß sämtliche Lösungsmittel den Aufschluß verlangsamen, daß aber das Ausmaß sehr verschieden ist, mit dem diese Bremsung eintritt. Da die Löslichkeiten des Chlorwasserstoffs in den betreffenden Flüssigkeiten noch nicht bekannt sind, läßt sich nicht übersehen, inwieweit eine Beziehung zwischen Löslichkeit und Aufschlußgeschwindigkeit besteht.

Genau wie die Cellulose der Baumwollsamenhaare läßt sich auch die im Holze enthaltene zusammen mit den begleitenden Anhydriden mit komprimiertem Chlorwasserstoff abbauen. So erhielten wir aus einem Buchenholz, daß nach der Methode von R. Willstätter und L. Zechmeister in der Modifikation von E. Heuser und C. Skiöldbrand⁵⁾ einen Ligninrückstand von 21,9% ergab, beim Aufschluß mit Chlorwasserstoff unter Druck einen solchen von 23%.

II. Eigenschaften des Abbauproduktes.

Das Abbauprodukt bildet ein mit steigender Temperatur und verlängerter Einwirkung zunehmend rotviolett gefärbtes Pulver. Die ursprüngliche Faserstruktur ist vollkommen zerstört. Nur bei unvollständigem Aufschluß sind noch Faserelemente zu bemerken. Es enthält reichlich adsorbierten Chlorwasserstoff, der bis zu einem Restgehalt von 6 bis 8% leicht durch Abpumpen im Vakuum entfernt werden kann. Durch Überleiten eines trockenen Gasstromes läßt er sich auf 2 bis 3% vermindern. Eine Temperatursteigerung während der Entsäuerung über 50° wirkt ungünstig, der Anteil des Unlöslichen nimmt zu, ohne daß die Entsäuerung wesentlich fortschreitet. Der Rest des Chlorwasserstoffs läßt sich durch Auflösen des Abbauproduktes in wenig Wasser und Ausfällung mit einer Methanol-Äthermischung leicht und vollständig entfernen. Auch durch einfaches Auswaschen, z. B. mit Methanol, ist dies möglich. Da sich aber ein Teil des Abbauproduktes in diesem Lösungsmittel löst, ist es zweckmäßig, eine Mischung mit einer organischen Flüssigkeit anzuwenden, in der das Produkt ganz unlöslich ist. Als besonders günstig hat sich eine Mischung von 75% Benzol mit 25% Äthylalkohol bewährt, in der das Produkt nur zu 0,02% löslich ist, das aber den Chlorwasserstoff bis auf etwa ¼% entfernt.

Das auf die eine oder andere Weise frei von Chlorwasserstoff erhaltene Produkt stellt ein weißes Pulver von mehrlartiger Beschaffenheit dar. Es ist nicht einheitlich, denn es läßt sich durch Fraktionierung mit Wasser, Alkohol und Äther in Fraktionen mit verschiedener Drehung zerlegen. Die leicht löslichen Anteile zeigen etwa $[\alpha]_D^{20} = +80^\circ$, die schwer löslichen $[\alpha]_D^{20} = +120^\circ$. Die Rohprodukte reduzieren schwach, jedoch ist es leicht möglich, durch Fortsetzung der Fraktionierung das Reduktionsvermögen zum Verschwinden zu bringen. Die Durchfraktionierung einer größeren Menge ist zeitraubend und deshalb noch nicht zu Ende geführt. Aus den allgemeinen Eigenschaften und aus dem ansteigenden Gang der Drehungswerte mit zunehmender Schwerlöslichkeit ergibt es sich, daß es sich nicht um Produkte handelt, die auf dem direkten Wege des Abbaues liegen. Denn die von L. Zechmeister und G. Tóth⁶⁾ beschriebene Reihe reduzierender Abbauprodukte, bei denen dies aller Wahrscheinlichkeit nach der Fall ist, zeigen in ihren Drehungen den umgekehrten Gang. Wir haben es daher hier mit sogenannten Reversionsprodukten zu tun.

Daß Chlorwasserstoff unter Druck auch reduzierende, einfache Zucker anhydriert und zugleich diese Anhydride polymerisiert, also zusammenfassend, „revertierend“ wirkt, haben wir in besonderen Untersuchungen festgestellt. Wir haben gefunden, daß er ganz allgemein ein sehr bequemes Mittel an die Hand gibt, um reduzierende Zucker in ihre Anhydride umzuwandeln.

Nach älteren Untersuchungen, besonders denjenigen von A. Wohl⁷⁾, zeichnen sich derartige Säurereversionsprodukte im allgemeinen dadurch aus, daß sie durch verdünnte Säuren verhältnismäßig schwer hydrolysierbar sind. Das ist, wie die folgende Übersicht erkennen läßt, bei unseren Produkten nicht der Fall:

Substanzproben wurden 3 h mit einer Säure von der angegebenen Konzentration am Rückfluß gekocht, dann das Reduktionsvermögen nach Bertrand ermittelt:

$[\alpha]_D$ des Produktes	Eigen- Red.W.%	Red.W. nach Hydrolyse mit HCl von %				Zunahme der R.W. mit 1% HCl
		7,2	3	1	0,3	
+ 109°	4,6	72,5	80,7	88,8	38,6	84,2
+ 82°	11,9	—	90,0	91,3	46,7	79,4

Während eine Konzentration von 0,3% die Hydrolyse innerhalb von 3 h noch nicht zu Ende führt, ist bei Verwendung von 3%iger und noch mehr von 7,2%iger Säure die Reversionswirkung sehr stark bemerkbar. Es tritt hier der von Wohl hervorgehobene und in seiner allgemeinen Bedeutung viel zu wenig berücksichtigte Grundsatz in Erscheinung, daß die hydrolytische Säurespaltung eines zusammengesetzten Zuckers stets von dem Vorgang der Reversion begleitet ist und daß der erhaltene Reduktionswert daher stets nur die Differenz dieser beiden Prozesse anzeigt.

Daß in unserem Falle bei der Hydrolyse der Abbauprodukte tatsächlich Glucose gebildet wurde, konnte durch Messung der Drehung sichergestellt werden. So zeigte sich ein Rohprodukt von der Drehung + 109° nach 3½stündigem Kochen mit 1%iger Salzsäure bei einem Reduktionswert von 98%, bezogen auf die Einwaage, eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +55,3^\circ$. Bei Annahme eines Gemisches aus reiner Glucose und unverändertem Ausgangsmaterial berechnet sich $[\alpha]_D = +58,15^\circ$, es ist also eine geringe Zersetzung eingetreten. Die hydrolysierten Lösungen konnten durch Hefe in der üblichen Weise leicht zu Alkohol vergoren werden.

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 854 [1931].

⁷⁾ Ebenda 23, 2101 [1890].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 32, 41 [1919].

Da nach zahlreichen Erfahrungen der letzten Jahre kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an derartigen Abbauprodukten, besonders wenn keine Gewähr ihrer Einheitlichkeit gegeben ist⁹⁾, zu unsicheren Ergebnissen führen, haben wir einen anderen Weg gewählt, der es unabhängig von diesen Methoden zu bestimmen gestattet, bis zu welchen niedrigsten Stufen die abbauende Wirkung des komprimierten Chlorwasserstoffs führt. Wenn diese nämlich bis zu mono-, di- oder trimolekularen Hexoseanhydriden führt, so sollten bei der analogen Spaltung der Trimethylcellulose flüchtige und im Hochvakuum destillierbare Methylprodukte entstehen. Dies ist nun in der Tat der Fall. Nach 15stündiger Behandlung von Trimethylcellulose mit komprimiertem Chlorwasserstoff bei 20° erhielten wir ein Gemisch, aus dem sich in guter Ausbeute durch fraktionierte Destillation ein Trimethyl-glucose-anhydrid sowie die beiden nächsthöheren Polymerisationsstufen dieses Anhydrides isolieren ließen. Über die Eigenschaften dieser methylierten Anhydride soll besonders berichtet werden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß auf synthetischem Wege ähnliche Anhydride bereits von K. Hess und F. Michael⁹⁾ sowie von K. Freudenberg und E. Braun¹⁰⁾ gewonnen wurden. Im Zusammenhang mit der Frage, welche Molekulargröße die durch komprimierten Chlorwasserstoff erhaltenen Abbauprodukte wohl besitzen, genügt die Feststellung, daß mono-, di- und trimolekulare Stufen erhalten wurden. Es ist recht wahrscheinlich, daß auch bei der unmethylierten Cellulose die gleichen Abbaustufen erreicht werden. Hierfür spricht u. a. die teilweise Löslichkeit in verdünntem Alkohol. In diesem Falle, wo nicht wie bei der methylierten Cellulose die Anhydrierung durch die Methylgruppen auf bestimmte Hydroxylgruppen begrenzt ist, steht zu erwarten, daß Hand in Hand mit dem Abbau eine Isomerisation des ursprünglichen Ringsystems erfolgt und daß sich aus den Cellobiosebindungen Gentiobiosebindungen bilden, hat doch H. Berlin¹¹⁾ nachgewiesen, daß in der auf ähnliche Weise zustande gekommenen „Isomaltose“ von E. Fischer Gentiobiose vorhanden ist.

III. Über den Mechanismus des Abbaues.

Die geschilderten Versuche im Verein mit früheren Erfahrungen anderer Forscher lassen erkennen, daß man bei dem Säureabbau der Cellulose und wohl allgemein aller polymeren Kohlenhydrate drei Vorgänge zu unterscheiden hat: Die Depolymerisation, die Hydrolyse und die Reversion.

Die erste und die letzte der drei genannten Stufen verlaufen im allgemeinen um so vollständiger, je konzentrierter, die mittlere, je verdünnter die angewandte Säure ist. Da aber der Eintritt des zweiten Vorganges den ersten zur Voraussetzung hat, so ist für die Erreichung einer möglichst vollständigen Hydrolyse die Kombination beider Wirkungen erforderlich. Dies ist schon früher bei der Verwendung von Schwefelsäure erkannt worden. Denn schon E. Flechsig¹²⁾ gibt in seiner grundlegenden Arbeit an, daß am besten zunächst eine etwa 70%ige Säure zur Einwirkung gelangt, die dann in zweiter Phase auf eine Konzentration von 1 bis 3% zu verdünnen ist. Flechsig bezeichnet den ersten, von ihm als „Auflösung“ bezeichneten Vorgang zutref-

fend als vorbereitend für die eigentliche Hydrolyse durch die verdünnte Säure. Diese Auflösung in der konzentrierten Schwefelsäure wird zweifellos erst durch die hierbei auftretende Depolymerisation möglich. Die Reversion tritt unter diesen speziellen Bedingungen deshalb so geringfügig in Erscheinung, weil einmal die Säure bei der Hydrolyse sehr verdünnt ist, vor allen Dingen aber deshalb, weil die Konzentration des Zuckers in der Lösung eine so geringe ist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Verwendung überkonzentrierter Salzsäure. R. Willstätter und L. Zechmeister beobachteten, daß bei der Einwirkung auf Cellulose zuerst Lösung ohne Hydrolyse eintritt und daß die letztere erst in einem späteren Stadium des Prozesses erfolgt. Eigenartig und vorläufig unverständlich ist es aber, daß bei der hohen Konzentration der Säure keine stärkere Reversionswirkung zu bemerken ist, und mit Recht weisen die beiden genannten Forscher darauf hin, daß man angesichts der Erfahrungen E. Fischers die Bildung reichlicher Mengen von Isomaltose erwarten sollte.

In den beiden betrachteten Fällen ist es nicht möglich, die drei Phasen des Aufschlußvorganges, Depolymerisation, Hydrolyse und Reversion, getrennt zu untersuchen, denn die Schwerflüchtigkeit der Schwefelsäure verbietet ihre Entfernung nach der ersten Phase ohne Hinzufügung von Wasser und dadurch eintretende Hydrolyse, und bei der überkonzentrierten Salzsäure ist wegen des noch hohen Wassergehaltes eine teilweise Hydrolyse ganz unvermeidlich.

Unsere neue Abbaumethode ermöglicht es nun, die Hydrolyse so gut wie vollständig zu vermeiden, sie gestattet es aber auch, Abbau und Reversion getrennt zu untersuchen. Denn die revertierende Wirkung des 100%igen Chlorwasserstoffs auf niedermolekulare Zucker läßt sich, wie wir in einer besonderen Untersuchung zeigen werden, sehr bequem gesondert verfolgen. Es ist also jetzt möglich, alle drei Phasen des Prozesses einzeln zu erforschen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen verläuft der Abbau der Cellulose durch komprimierten Chlorwasserstoff in der Weise, daß zunächst ein Additionsprodukt gebildet wird. Hierfür spricht u. a. die recht bedeutende, den Vorgang begleitende positive Wärmetönung. In dieser Komplexverbindung sind nun, wie dies besonders H. Meerwein in vielen Fällen nachgewiesen hat, die Bindungsverhältnisse derart verändert, daß das große Molekül leicht vercrackbar geworden ist. Erhöhung von Temperatur und Druck erleichtern aber, wie dies vom Erdöl wohl bekannt ist, die Vercrackung. Der Abbau schreitet bis zu einer sehr niedermolekularen Stufe, wahrscheinlich der monomolekularen, fort. Hier findet eine Isomerisation der Ringsysteme und Stabilisierung zu einem anderen Anhydrid statt und dieses polymerisiert sich nun wieder unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs, wenn auch zu einer verhältnismäßig niederen Stufe.

Wenn diese Vorstellungen von dem Wesen des Abbaues zutreffen, sollte es möglich sein, auch andere, ähnlich gebaute polymere Kohlenhydrate mit komprimiertem Chlorwasserstoff abzubauen. Dies gelingt nun leicht: Stärke, Inulin, Mannane und Xylane werden unter noch wesentlich milderem Bedingungen leicht und glatt zu niedermolekularen Anhydridgemischen abgebaut, ja der gleiche Effekt läßt sich auch bei nicht zuckerartigen, hochmolekularen Naturstoffen feststellen. So werden Seidenfibroin, Wolle, Horn und andere komplexe Eiweißstoffe glatt und nahezu vollständig zu niedermolekularen Anhydriden abgebaut.

Die von uns nachgewiesene Tatsache, daß es möglich ist, Cellulose ohne Freilegung reduzierender Gruppen weitgehend

⁹⁾ Vgl. z. B. L. Zechmeister u. G. Tóth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 956 [1931].

¹⁰⁾ Ebenda 60, 1898 [1927]; LIEBIGS Ann. 466, 100 [1928].

¹¹⁾ LIEBIGS Ann. 460, 288 [1928].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1107 [1926].

¹³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 7, 523 [1883].

abzubauen, weist darauf hin, daß eine Proportionalität zwischen dem Grad des Säureabbaues und dem Reduktionsvermögen nicht notwendig zu bestehen braucht, ja es muß wohl in Betracht des Reversionsvermögens aller Mineralsäuren direkt als ein Ausnahmefall angesehen werden, wenn eine solche eintritt. Die von M. Bergmann und H. Machemer¹³⁾ angegebene Methode, den Grad des Abbaues durch das Reduktionsvermögen zu bestimmen, erscheint deshalb, ganz abgesehen von den von K. Heß, K. Dziengel und H. Maas¹⁴⁾ erhobenen Bedenken, grundsätzlich nur dann zulässig, wenn der Nachweis dieser Proportionalität erbracht ist.

Die von uns beschriebenen Wirkungen des Chlorwasserstoffs unter Sättigungsdruck erinnern in vieler Hinsicht an die von B. Helferich und S. Böttger¹⁵⁾ beobachtete Wirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf Cellulose. Ein Unterschied ist nur dahin gehend festzustellen, daß sich die Cellulose in der 100%igen Fluorwasserstoffsäure löst, was bei dem Chlorwasserstoff nicht der Fall ist. Dagegen dürfte das von den beiden Forschern als „Cellan“ bezeichnete Produkt insofern unseren Verbindungen ähnlich sein, als es sich ebenfalls um ein Reversionsprodukt handelt, das aber trotz der anscheinenden Unzerlegbarkeit der aus ihm bereiteten Acetylverbindung kaum einheitlich sein dürfte.

Wie wir feststellten, baut 100%iger Bromwasserstoff die Cellulose in grundsätzlich ganz gleichartiger Weise ab wie der Chlorwasserstoff, die Wirkung ist aber rascher und aggressiver. Es ist in diesem Falle bedeutend schwerer, die erheblichen Mengen anhaftenden Bromwasserstoffs zu entfernen, und bei wenig verlängerter Einwirkung tritt, wie dies ja von der Bildung der Halogenosen her bekannt ist, Brom in fester Bindung in das Zuckermolekül ein.

¹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 316 [1930].

¹⁴⁾ Ebenda 63, 1922 [1930].

¹⁵⁾ Liebigs Ann. 476, 150 [1929].

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß sich Cellulose unter Anschluß von Wasser durch Chlorwasserstoff unter erhöhtem Druck zu einem Gemisch niedermolekularer Glucoseanhydride abbauen läßt. Zu diesem Zweck arbeitet man am besten beim Sättigungsdruck des Chlorwasserstoffs; die günstigste Temperatur liegt zwischen 20° und 30°. Unter diesen Bedingungen tritt der vollständige Abbau innerhalb 10 h ein.

2. Der Abbau findet auch dann statt, wenn die Cellulose von indifferenten organischen Flüssigkeiten bedeckt ist. Jedoch wird dann die Geschwindigkeit des Aufschlusses je nach der Natur der betreffenden Flüssigkeit verschieden stark gebremst; unter Benzin wird z. B. der vollständige Abbau erst nach etwa 24 h erreicht.

3. Das so erhaltene Abbauprodukt stellt nach der Befreiung vom anhaftenden Chlorwasserstoff ein weißes Pulver dar, das in Fraktionen mit verschiedener Drehung zerlegt werden konnte. Es handelt sich hauptsächlich um 1-, 2- und 3-molekulare Anhydride, die durch 1%ige Salzsäure weitgehend gespalten werden.

4. Ganz allgemein müssen beim Säureabbau die drei Vorgänge: Depolymerisation, Hydrolyse und Reversion scharf unterschieden werden. Die vorliegende Methode gestattet es, Abbau und Reversion getrennt zu untersuchen. Die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf niedermolekulare Zucker wird als bequemes Mittel erkannt, um diese in ihre Anhydride zu verwandeln und so die revertierende Wirkung allein zu studieren.

5. Außer anderen hochmolekularen Kohlenhydraten wie Stärke, Inulin, Mannan und Xylan konnten auch Seidenfibroin, Wolle, Horn und ähnliche Naturstoffe zu niedermolekularen Anhydriden abgebaut werden. Über die Versuche zu 4 und 5 wird noch besonders berichtet werden. [A. 15.]

Die Elementarprozesse der Chemilumineszenz.*)

Von Dr. H. BEUTLER,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Photochemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien 1931.

Inhalt: I. Chemilumineszenz als partielle Überschreitung der Strahlungsintensität des schwarzen Körpers. II. Chemilumineszenz als Primärprozeß. III. Die Elementarreaktionen, die zur Chemilumineszenz führen. IV. Die Lichtausbeute. V. Die Übertragung der chemischen Energie in Lichtenergie.

(Eingeg. 23. Oktober 1931)

Der Begriff der Chemilumineszenz deckt sich ungefähr mit dem der kalten Flamme und des kalten Lichtes, solange nicht elektrische Entladungen mitwirken. Als Beispiel sei das Glühwürmchen genannt, das ein Ideal für die Vervollkommenung der Beleuchtungstechnik bildet. Wahrscheinlich findet bei solchen biologischen Vorgängen ein hoher Umsatz von chemischer Energie in Lichtenergie statt, eine viel bessere „Lichtausbeute“ wird gewonnen als bei den Chemilumineszenzen, die bisher im Laboratorium erzeugt worden sind.

I. Chemilumineszenz als partielle Überschreitung der Strahlung des „schwarzen Körpers“.

Lichterscheinungen, die beim Ablauf von chemischen Reaktionen auftreten, sind im allgemeinen noch nicht als Chemilumineszenz anzusprechen. In der

Flamme der Hefner-Kerze leuchtet der Kohlenstoff lediglich infolge der hohen Temperatur der Flammengase, ebenso wie der Auerstrumpf oder ein Platindraht, den man in den Bunsenbrenner einführt. Die Emission eines solchen Temperaturstrahlers ist unabhängig davon, ob die Wärmeenergie durch elektrischen Strom oder durch chemische Reaktion zugeführt wird. Die Verteilung der Lichtenergie auf die verschiedenen Wellenlängen ist lediglich abhängig von den optischen Eigenschaften des betreffenden Körpers und ist eine Funktion der Temperatur nach der bekannten Planckschen Strahlungsformel. Es besteht dann ein Gleichgewichtszustand zwischen den Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen gemeinsam mit dem Boltzmannschen Gleichgewicht der Verteilung der Molekularenergie auf die kinetischen und inneren Freiheitsgrade der Moleküle bei der betreffenden Temperatur.

Eine Chemilumineszenz, die Anregung eines Spektrums unmittelbar durch eine chemische Reaktion, ist nach Haber und Zisch (1) erst dann anzunehmen, wenn in gewissen Spektralbereichen — vornehmlich im Sichtbaren — eine größere Lichtintensität emittiert wird, als sie einem „schwarzen Körper“ von der Temperatur entspricht, die in der Reaktionszone erzeugt wird. Es

*) Die Ausführungen nehmen Bezug auf die vor kurzem hier erschienenen Arbeiten: „Der photochemische Primärprozeß“ von H. Sponer (43, 823 [1930]), „Einige physikalische und chemische Probleme der Lichttechnik“ von M. Pirani (44, 395 [1931]) und „Atomreaktionen“ von M. Polanyi (44, 597 [1931]).