

Über das Verhalten der Kohlenhydrate gegen heiße Alkalilösungen.

Von Prof. Dr. R. S. HILPERT und A. WOLTER.

(Eingeg. 11. November 1935.)

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig.

Die chemischen Vorgänge bei der alkalischen Zellstoffkochung sind bis heute fast unbekannt. Wir wissen nur, daß der Alkaliverbrauch, trotz anscheinend gleichen Cellulosegehaltes, bei den verschiedenen pflanzlichen Ausgangsmaterialien innerhalb weiter Grenzen schwankt. Unbekannt ist vor allem die wichtigste Voraussetzung zum Verständnis, nämlich das Verhalten der einfachen Zucker gegen Alkalien unter den Bedingungen der Kochprozesse. Der Verlauf der Reaktion bei tieferen Temperaturen ist durch die Arbeiten von Nef¹⁾ zum Teil aufgeklärt worden. Es entstehen vor allem Oxyssäuren, unter denen die Milchsäure in größeren Mengen isoliert worden ist. Dagegen fehlen Versuche bei höherer Temperatur, eine Lücke, die wir durch die vorliegende Arbeit auszufüllen gesucht haben. Es handelt sich für uns weniger um die Isolierung der einzelnen Reaktionsprodukte als vielmehr um die quantitative Feststellung der gebildeten organischen Säure.

Wir haben daher einen neuen Weg zur Untersuchung eingeschlagen und die Zucker nicht mit Alkali sondern mit Natriumcarbonatlösungen erhitzt. Unter dem Einfluß der entstehenden Säuren entwickelt sich Kohlendioxyd, dessen Menge ein Maß für das verbrauchte Alkali und damit für die gebildete Säuremenge gibt. Zunächst konnte so die Empfindlichkeit der verschiedenen Kohlenhydrate gegen Alkali, die Schnelligkeit der Reaktion und schließlich die entstehende Acidität festgestellt werden. In allen Fällen wurde die Kohlensäure von dem Wasserdampf durch einen Rückflußkühler abgetrennt. Die Versuche bei 100° wurden im Glaskolben mit Rückflußkühler durchgeführt, bei höheren Temperaturen in einem Autoklaven mit Rückflußkühler, der oben mit einem Ventil versehen war, um die Kohlensäure in gleichmäßigem Strom abzuführen. Nach Befreiung vom Wasserdampf wurde sie in Natronkalkröhren aufgefangen und gewogen. Obgleich es sich in allen Fällen um sehr komplizierte Umsetzungen handelt, waren doch unter gleichen Bedingungen die Versuche reproduzierbar, so daß die Kohlensäurezahl bei Festlegung der Bedingungen als für den betreffenden Zucker charakteristisch angesehen werden kann. Ohne die Genauigkeit einer chemischen Analyse zu erreichen, läßt sie sich doch zu Rückschlüssen auf die Menge der zur Reaktion gebrachten Zucker verwenden. Man darf nicht vergessen, daß die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Zucker heute noch sehr mangelhaft sind und meistens ganz versagen, wenn es sich um Gemische handelt. Hier vermag die Kohlensäurezahl immerhin die Größenordnung der durch Alkali angreifbaren Kohlenhydrate, zu denen man wahrscheinlich alle Oligosaccharide rechnen kann, anzuzeigen.

Eine Fehlerquelle liegt in der spontanen Entwicklung von Kohlensäure aus Sodalösung, die sich namentlich bei höheren Temperaturen bereits stark bemerkbar macht. Sie hat sich aber im vorliegenden Fall nicht als sehr störend erwiesen, vor allem wohl deshalb, weil der Partialdruck des Kohlendioxyds in der Gasphase während der Zersetzung der Zucker über dem Zersetzungsdruck der Carbonatlösung liegt. Eine gewisse Menge Kohlendioxyd entsteht auch aus den Zuckern während der Reaktion, die aber durch Bestimmung der verflüchtigten und noch im Rückstand befindlichen Kohlensäure bestimmt werden kann.

Daß die Umsetzung mit kaustischem Alkali ganz analog verläuft, wurde auf folgende Weise bewiesen: 100 g Kohlenhydrat wurden zunächst mit der dem Carbonat entsprechenden Menge Alkali gekocht. In der entstehenden

Lösung wurde das Alkali mit der berechneten Menge Salzsäure neutralisiert, in den mit Deckel verschlossenen Autoklaven Natriumcarbonatlösung eingesaugt und dann unter Abziehen von Kohlensäure kurze Zeit erhitzt. Die so entstehende Kohlensäuremenge entsprach annähernd genau derjenigen, welche bei direktem Kochen mit Carbonat erhalten wurde.

Wir haben zunächst den Einfluß zweier wesentlicher Bedingungen festgestellt, nämlich die Abhängigkeit der Zersetzung von Temperatur und Sodamenge. Die in den Tabellen für Kohlendioxyd angegebenen Zahlen bedeuten die Anzahl Gramm, die pro Gramm Kohlenhydrat entwickelt worden sind. Die Versuchsbedingungen sind bei jeder Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

100 g Kohlenhydrat, 1000 g Wasser; 9 h bei 100°.

Material	CO ₂
Glucose	0,172
Galactose	0,138
Fructose	0,180
Arabinose	0,172
Xylose	0,146
Maltose	0,158
Milchzucker	0,156
Rohrzucker	0,024
Dextrin	0,084
Inulin	0,062
Gummi arabicum	0,0

Tabelle 1 enthält die Zahlen bei 100° und 9 h Reaktionszeit. Die Zersetzung der einfachen Zucker beginnt also bereits bei dieser Temperatur, nimmt aber dann mit steigender Temperatur sehr rasch zu.

Tabelle 2a.

50 g Kohlenhydrat, 1000 g Wasser, 60 % Na₂CO₃; 4 h.

Temp.:	110°	130°	150°	170°
Material	CO ₂ Gesamt durch Zersetzg.	CO ₂ Gesamt durch Zersetzg.	CO ₂ Gesamt durch Zersetzg.	CO ₂ Gesamt durch Zersetzg.
Glucose	0,148; 0,010	0,217; 0,039	0,252; 0,0482	0,286; 0,0678
Rohrzucker ..	0,002; 0,0	0,026; 0,0	0,116; 0,007	0,254; 0,0238

Tabelle 2b.

Temp.:	110°	170°
Material	CO ₂ Gesamt durch Zersetzg.	CO ₂ Gesamt durch Zersetzg.
Fructose	0,170; 0,006	0,276; 0,0600
Xylose	0,163; 0,0136	0,220; 0,0340
Maltose	0,158; 0,006	0,241; 0,0285
Cellobiose	0,195; —	0,305; 0,0490

Während die Disaccharide vom Maltosetyp sich von den einfachen Zuckern wenig unterscheiden, ist der Rohrzucker auffallend stabil. Erst über 130° verläuft hier die Reaktion rascher.

Der verschiedene Verlauf der Reaktionen in beiden Fällen geht deutlich aus Tabelle 3 hervor, welche die Abhängigkeit von der Zeit bei 170° wiedergibt. Bei der Glucose ist die Reaktion schon nach 1 h fast beendet, während bei

¹⁾ Nef, Liebigs Ann. Chem. 376, 1ff. [1910].

Tabelle 3.

50 g Kohlenhydrat, 1000 g Wasser, 60 % Na_2CO_3 ; 170°.

Zeit in h	Glucose CO_2		Rohrzucker CO_2	
	Gesamt	durch Zersetzg.	Gesamt	durch Zersetzg.
1/2	0,192	0,0044	0,0692	0,0052
1	0,252	0,0498	0,138	0,0080
2	0,286	0,0620	0,182	0,0076
4	0,286	0,0678	0,254	0,0238

Rohrzucker in der gleichen Zeit erst etwa die Hälfte reagiert hat. Die Aufspaltung des Moleküls erfordert also eine gewisse Zeit. Die durch Zersetzung gebildete Kohlensäure entsteht augenscheinlich nicht unmittelbar bei der primären Reaktion des Zuckers, sondern erst aus den zunächst gebildeten Reaktionsprodukten. Denn bei der Glucose ist die nach 1/2 h gebildete Menge noch sehr klein, trotzdem die übergetriebene CO_2 bereits 2/3 des Endwertes beträgt. Dasselbe gilt für Rohrzucker, bei dem die Zersetzungskohlensäure erst gegen Ende der Kochung in größeren Mengen auftritt, wenn die primären Reaktionsprodukte sich angereichert haben.

Die weiteren Vergleichsversuche wurden bei 170° mit verschiedenen Mengen Soda durchgeführt (Tab. 4).

Bei dieser Temperatur verhalten sich die Monosaccharide annähernd gleich. Unter den Disacchariden zersetzt sich die Cellobiose am raschesten, der Rohrzucker am langsamsten, wobei bei dem letzteren die Reaktion von der Sodamenge fast unabhängig ist. Methylglucosid reagiert überhaupt nicht. Seine bekannte Beständigkeit ist also noch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen vorhanden. Auffällig verschieden ist das Verhalten der Polysaccharide. Das aus Fructose entstehende Inulin wird teilweise aufgespalten, ohne daß es die Kohlensäurezahl des Grundzuckers erreicht. Völlig beständig sind dagegen Stärke, das zum Teil aus Araban bestehende Gummiarabicum sowie Xylan. In allen diesen Fällen ist die alkalempfindliche Gruppe des Grundzuckers also außerordentlich fest gebunden. Derartige Kohlenhydrate werden also ohne erheblichen Alkaliverbrauch in Lösung gehen. Dagegen zeigt das auf saurem Wege erhaltene Abbauprodukt der Stärke, das Dextrin, bereits eine große Reaktionsfähigkeit.

Tabelle 4.

50 g Kohlenhydrat, 1000 g Wasser; 4 h bei 170°.

% Na_2CO_3 :	60		80		100	
	CO_2		CO_2		CO_2	
Material	Ge- samt	durch Zers.	Ge- samt	durch Zers.	Ge- samt	durch Zers.
Glucose	0,286	0,0678	0,306	0,0540	0,307	0,0546
Fructose	0,276	0,0600	0,318	0,0504	0,312	0,0360
Xylose	0,220	0,0340	0,303	0,0348	0,327	0,0552
Maltose	0,241	0,0285	0,301	0,0390	0,290	0,0226
Milchzucker	0,267	0,0310				
Cellobiose	0,305	0,0490				
Rohrzucker	0,254	0,0238	0,253	0,0168	0,260	0,0220
Inulin	0,118	0,0				
Stärke	0,012	0,0				
α -Methylglucosid	0,018	0,0			0,020	0,0
Dextrin	0,189	0,0212				
Gummi arabicum	0,062	0,0				
Xylan	0,00	(in einem kleinen Autoklaven mit 2 g bestimmt)				

Bei den einfachen Zuckern nimmt die Kohlensäurezahl mit steigender Carbonatmenge zu. Rechnet man bei der Glucose die durch Zersetzung gebildete Kohlensäure ab — sie beträgt etwa 1 CO_2 auf 4 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ —, so wird maximal 1 CO_2 auf 1 Glucose übergetrieben. Die Glucose verhält sich also so, als ob sie in zwei Milchsäuremoleküle aufgespalten würde. Das ist nun sicher nicht der Fall. Zunächst ist es uns nicht gelungen, aus den bei 170° entstehenden Reaktionsprodukten Milchsäure zu isolieren, ferner scheiden sich beim Ansäuern harzige Produkte ab, denen also kleinere Spaltprodukte gegenüberstehen müssen. Tatsächlich werden auch bei der Wasserdampfdestillation leicht flüchtige Säuren übergetrieben. Daraus ergibt sich die Unmöglichkeit, Säuregruppen des alkalischen Ausgangsmaterials durch alkalische Verseifung festzustellen. Die starke Bildung von Säuren macht es aber verständlich, daß bei den Zellstoffkochungen große Alkalimengen verbraucht werden, und die Verschiedenheit in den einzelnen Fällen läßt wieder Rückschlüsse auf die gelösten Kohlenhydrate bzw. auf die Art des Lösungsvorgangs zu.

Über die Anwendung dieser Erfahrungen werden wir in der nächsten Zeit berichten. [A. 130.]

Vergleichung der gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Lichtechtheitstypen für gefärbte Textilien.

Von Prof. Dr. P. KRAIS, Dresden.

(Eingeg. 14. September 1935.)

Die Echtheitskommissionen in Deutschland¹⁾, England²⁾ und den Vereinigten Staaten von Amerika³⁾ haben für die Bestimmung der Lichtechtheit von Färbungen Standardtypen herausgegeben. In meiner Eigenschaft als Vorsitzender des Arbeitsausschusses der deutschen Echtheitskommission, die der Textilfachgruppe des Vereins deutscher Chemiker angegliedert ist, war es seit mehreren Jahren mein Bestreben, womöglich eine Gleichrichtung zu erzielen. Die Beanspruchungen in der Fabrikation und im Gebrauch sind aber in den 3 Ländern zu verschieden, um eine solche Gleichrichtung für alle Echtheitseigenschaften von Färbungen erhoffen zu können, obwohl eine solche sowohl

vom Standpunkt des Farbstoffherstellers wie des Färbers und des Verbrauchers nur wünschenswert wäre. Indessen schien es möglich, wenigstens auf dem Gebiet der Lichtechtheit zu einer gewissen Übereinstimmung zu gelangen, nachdem gepflegte Vorverhandlungen mit den ausländischen Ausschüssen uns über deren Wünsche unterrichtet hatten. Diese gingen in erster Linie dahin, daß die Typen alle auf einem Textilmaterial gefärbt sein sollten, und zwar am besten auf Wolle, und daß sie dann für alle gefärbten Textilien gelten sollten. Zweitens sollten nicht verschiedene Farben (rot, gelb, blau) genommen werden, sondern alle Typen sollten in einer Farbe hergestellt werden.

Diesen Wünschen ist die deutsche E.K. gerecht geworden, indem sie die von der I. G. Farbenindustrie A.-G. vorgeschlagenen 8 blauen Lichtechtheitstypen auf Wolle annahm. Über die sehr mühevollen Ausarbeitung dieser Typen hat die I. G. eine ausführliche Veröffentlichung gemacht⁴⁾.

⁴⁾ Melliands Textilber. 3, 539 [1932].¹⁾ „Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung der Echtheitseigenschaften von Färbungen“, Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W 35. 6. Ausgabe 1932. (Die 7. Ausgabe ist in Vorbereitung.)²⁾ Report of the Society of Dyers and Colourists on the work of its Fastness Committee. Published by the Society, 30—32 Piccadilly, Bradford, 1934.³⁾ 1933 Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists, S. 116.