

Auf Grund ihrer Synthese der Huminsäuren aus Phenolen nehmen Eller und Koch an, daß die Säurenatur auf Phenol-Hydroxyle zurückzuführen sei. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen, daß die natürlichen Huminsäuren nach meinen Versuchen durch 3-proz alkoholische Salzsäure leicht, wenn auch nicht quantitativ, zu verestern sind, und daß sie beim vorsichtigen Erhitzen auf 250°, z. B. in Gegenwart überhitzten Wasserdampfes, neben Wasser erhebliche Mengen Kohlensäure abspalten, unter gleichzeitigem Verlust der Ammoniak-Löslichkeit. Diese Verhältnisse sprechen für das Vorliegen von Carboxylgruppen.

Die Aufklärung der Huminsäure Struktur bietet den Schlüssel für die Chemie der Kohlen; denn die Huminsäure ist ein Bindeglied zwischen Cellulose und Braunkohle. Das beim Erhitzen von Huminsäure auf 250° unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser erhältliche ammoniakunlösliche Produkt zeigt im wesentlichen das gleiche Verhalten wie der Hauptbestandteil der Braunkohle. Über die Formulierung der Abspaltungsreaktion wird später berichtet werden.

64. Karl G. Schwalbe und Ernst Becker: Unterscheidung von Oxy- und Hydro-cellulosen durch Titration.

[Mitteilung aus der Versuchstation für Zellstoff- und Holzchemie, Eberswalde.]
(Eingegangen am 11. Dezember 1920.)

Oxy- und Hydro-cellulosen lassen sich bisher in keiner Weise einwandfrei von einander unterscheiden. Da diese Produkte höchstwahrscheinlich Gemische von unangegriffener Cellulose und durch Oxydation bzw. Hydrolyse entstandenen Abbauprodukten derselben sind, so können sowohl Oxy-cellulosen als auch Hydro-cellulosen von hohem und niedrigem Reduktionsvermögen entstehen. Die Löslichkeit in kalter, 17—18-proz. Natronlauge (α -Cellulosen-Bestimmung) und in Erdalkalien bei höherer Temperatur ist ebenfalls sehr verschieden, da die durch beide Reagenzien löslichen Abbauprodukte in wechselnder Menge vorhanden sind. Auch die Erkennung der Oxy-cellulose durch ihren angeblich höheren Wert für Furfurol ist nicht möglich, da der Furfurol-Gehalt bei vielen Oxy-cellulosen gar nicht oder nur unwesentlich gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöht ist. Untersuchungen über diese Fragen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Nun sollte aber ein wesentlicher Unterschied zwischen Hydro- und Oxy-cellulosen bestehen, der in der Darstellungsweise begründet liegt. Die Hydro-cellulosen werden gebildet durch Hydrolyse, sie bestehen daher aus einem Gemisch von Cellulose mit dextrin-artigen Abbauprodukten derselben und enthalten mehr oder weniger große

Mengen freier Aldehydgruppen. Die Oxy-cellulosen sind ähnliche, aber hauptsächlich durch Oxydation entstandene Gemische, infolgedessen außer den den Zuckerresten entstammenden CHO-Gruppen der Cellulose-dextrine zunächst noch weitere $=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ -Gruppen zu Aldehyd- oder Keto-Gruppen oxydiert sein können. Dafür spricht einmal das Reduktionsvermögen, das bei Oxy-cellulosen verhältnismäßig höher als bei Hydro-cellulosen ist, ferner die Versuche von Oertel¹⁾, der bei der Verzuckerung von Oxy-cellulosen bedeutend weniger Zucker erhielt als bei anderen Cellulose-Präparaten. Höchstwahrscheinlich werden Aldehyd-Gruppen weiter zu COOH-Gruppen oxydiert. Soweit diese so entstandenen Carbonsäuren leicht löslich sind, indem die Cellulose bis zur Ameisen-, Essig- und Oxalsäure abgebaut ist, lassen sie sich in der fertigen Oxy-cellulose nicht mehr nachweisen, da bei der Herstellung der Präparate mit Wasser ausgewaschen wird. Unlösliche oder schwer lösliche Säuren, deren Molekulargewicht sich dem der Cellulose nähert, sind jedoch noch in der Cellulose vorhanden, wie aus den verschiedensten Untersuchungen über Oxy-cellulosen hervorgeht, indem oft von dem Säurecharakter der Oxy-cellulose die Rede ist²⁾.

Es wurde die Frage geprüft, ob die Säurenatur der Oxy-cellulosen sich zu ihrer Unterscheidung von den Hydro-cellulosen wenigstens im reinen Zustande benutzen lässt. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl verschiedener Oxy-cellulosen mit einer nach Girard mittels 5-proz. Schwefelsäure hergestellten Hydro-cellulose titrimetrisch verglichen³⁾.

Zunächst wurden eine Chlorkalk-oxy-cellulose, die aus Baumwolle hergestellt war, ferner eine ebensolche aus Zellstoff (Edelzellstoff für Nitrierzwecke), sodann eine Oxy-cellulose, die aus Baumwolle mit Kaliumpermanganat dargestellt wurde, und eine Oxy-cellulose, die durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf dieselbe Baumwolle entstanden war, untersucht⁴⁾.

¹⁾ Oertel, Dissertat., Hannover 1912.

²⁾ Z. B. nach Untersuchungen von Nastukoff u. Tollens (s. Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 221 ff.).

³⁾ Diese Methode unterscheidet sich wesentlich von der von Vieweg, der (Papier-Ztg. 34, 149 [1909]; s. auch Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 256) hydro- und oxy-cellulose-haltige Körper mit $\frac{1}{2}\text{NaOH}$ kocht. Die kochende Lauge löst sowohl hydrolytische als auch Oxydations-Abbauprodukte der Cellulose auf, ihr titrimetrisch festzustellender Verbrauch soll einen Schluß auf die Menge der vorhanden gewesenen Hydro- und Oxy-cellulose zulassen.

⁴⁾ Die bei der Herstellung befolgten Vorschriften sollen in einer Sonder-Veröffentlichung über Hydro- und Oxy-cellulosen mitgeteilt werden.

Es wurde jedesmal genau 1 g des lufttrockenen Materials mit etwa 50 ccm destillierten Wassers aufgeschlämmt und mit NaOH titriert. Als Indicator diente zuerst Lackmus, später auch versuchsweise Phenol-phthalein, das wegen der Schwierigkeit, bei der langsamten Titration kohlensäurefrei zu arbeiten, bei etwa 80° angewendet wurde. Die Ergebnisse sind etwa dieselben, nur ist bei Phenol-phthalein der Farbenumschlag schärfer.

Die Reaktion verläuft nicht gerade glatt, da die Säuregruppen in der Oxy-cellulose wohl infolge ihrer Unlöslichkeit schwer reagieren. Nach einigen Stunden tritt wieder Farbenumschlag ein. Da Gefahr besteht, daß die Cellulose selbst bzw. deren beigemengte hydrolytische Abbauprodukte allmählich Alkali verzehren, wurde der erste bleibende Umschlag als maßgebend angenommen. Die Ergebnisse sind, auf 1 g wasser- und aschefreie Substanz berechnet, in der Tafel eingetragen. Die teilweise etwas höheren Werte bei Phenol-phthalein erklären sich wohl daraus, daß in der Wärme die Cellulose selbst schneller von Alkali angegriffen wird.

Es zeigte sich nun bald, daß bei der Chlorkalk-Oxy-cellulose aus Zellstoff die Acidität recht gering war in Rücksicht auf die bei hoher Kupferzahl und großer Alkalilöslichkeit anzunehmende starke Oxydation und Carboxylbildung. Der ziemlich hohe Aschengehalt ließ eine Erklärung dafür finden, daß nämlich die Säuregruppen in der Oxy-cellulose durch das beim Eintrocknen der Chlorkalk-Lösung an der Luft gebildete Calciumcarbonat abgestumpft sein mußten. In diesem Fall würde die Säuregruppe als Ca-Salz noch vorhanden sein. Die einfachste Methode, diese abgestumpften Säuregruppen, die also nicht mehr sauer reagieren, nachzuweisen, ist die Feststellung der festgehaltenen Base durch Bestimmung der Alkalität der Asche. Wenn man die organische Substanz verbrennt, so bleibt die Base als Carbonat oder als freie Base (CaO) zurück, sie läßt sich also nach Aufschämmung in Wasser titrieren. Die für die Asche von 1 g wasser- und aschefrei gedachter Substanz verbrauchten ccm NaOH -Säure sind ebenfalls in Tabelle I eingetragen. Es zeigt sich sofort, daß die Aschen-Alkalität der fraglichen Oxy-cellulose ganz besonders hoch ist, daß sich also die oben ausgesprochene Vermutung bestätigt hat. Addiert man nun die Alkalität der Asche zu der für die Oxy-cellulose gefundenen Acidität, so muß diese Zahl einen wenigstens annähernd richtigen Wert für die eigentliche Acidität der Oxy-cellulose geben. Diese Zahl ist unter »Gesamtacidität« in der Tabelle I eingetragen.

Wenn man diese »Gesamtacidität« zu Grunde legt, so bemerkt man, daß tatsächlich zwischen Oxy- und Hydro-cellulosen ein großer

Unterschied besteht. Die Acidität der Oxy-cellulosen ist ganz bedeutend höher als die der Hydro-cellulosen, des Zellstoffes oder gar der Baumwolle.

Es wurde nun auch ein überbleichter Zellstoff in Verbindung mit seinem Ausgangsmaterial und dem daraus hergestellten normal gebleichten Zellstoff in den Kreis der Untersuchung gezogen. Nach der Klemmschen¹⁾ Probe war als nötige Menge an wirksamem Chlor 10% festgestellt worden. Einmal wurde auch diese Menge in üblicher Weise angewendet und der normal gebleichte Stoff erhalten. Ein anderes Mal wurde der Zellstoff dann mit 20% Chlor gebleicht, wodurch ein überbleichter Stoff entstand.

Die Bestimmung der Acidität zeigte, daß ein Nachweis der entstandenen Oxy-cellulose auf diese Weise nicht möglich ist, und daß anscheinend die gebildeten Carboxylgruppen gleich wieder abgestumpft worden sind. Die nach Titration der Asche berechnete Gesamtacidität war jedoch doppelt so hoch als die des Ausgangsmaterials und des normal gebleichten Zellstoffes. Die Anwesenheit von Oxy-cellulose in dem überbleichten Zellstoff ist also durch diese einfache Bestimmung in Verbindung mit dem hohen Reduktionsvermögen nachgewiesen.

Eine hübsche qualitative Unterscheidung von Hydro- und Oxy-cellulosen wurde auf folgende Weise erreicht: Die Präparate wurden mit destilliertem Wasser aufgeschlammt und mit einem Tropfen Methylorange versetzt. Dieser färbte die Flüssigkeit in fast allen Fällen gelb, nur bei den stark sauren Oxy-cellulosen 1 und 5 war sie rötlich-orange. Nun werden einige ccm konz. Kochsalz-Lösung zugesetzt und während bei Hydro cellulose und gewöhnlichen Cellulosen die Farbe der Lösung sich garnicht oder kaum wahrnehmbar änderte, wurde sie bei den Oxy-cellulosen stark weinrot. Sie sah aus wie beträchtlich übertitrierte Methylorange Lösung²⁾. Rein vorliegende Oxy-cellulose läßt sich auf diese Weise qualitativ sofort erkennen.

Die so gefundenen qualitativen Reaktionen sind in der letzten Reihe der Tafel I angegeben.

Bei einigen Präparaten wurde diese Reaktion auch quantitativ durchgeführt. Jedesmal 1 g lufttrockner Substanz wurde in 50 ccm destillierten Wassers aufgeschlammt, 1—2 Tropfen Methylorange und

¹⁾ Vgl. Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier Industrie, Berlin, Springer 1919, S. 144.

²⁾ Ditz (Ch. Z. 31, 857 [1907]) hat beobachtet, daß mit Jodkalium-Lösung versetztes Cellulose-peroxyd aus Ammonpersulfat und Cellulose ebenfalls Rotfärbung von Methylorange bewirkt.

10 ccm konz. Kochsalz-Lösung zugegeben. Dann wurde auf gelb mit NaOH titriert und zwar bis ein zugefügter Tropfen Methylrot keine Rotfärbung mehr hervorrief, da mit Methylorange bei NaOH -Lauge der Umschlag allzu unscharf ist.

Gibt man weniger Kochsalz-Lösung zu, so erfolgt der Umschlag etwas früher. Je mehr Elektrolyt also vorhanden ist, umso mehr Wasserstoff-Ionen sind in der Lösung.

Die Ergebnisse dieser Titrationen sind, berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz, in Tabelle II eingetragen. Die Hydro-cellulose verbrauchte auch ohne NaCl -Zusatz fast dieselbe Menge Lauge wie mit NaCl -Zusatz. Diese geringe Säuremenge scheint also fast nur aus Schwefelsäure zu bestehen, die infolge der Darstellungsweise noch in der Hydro-cellulose ist.

Tabelle I (Mittel aus 2 Bestimmungen).

| | korr. Kupfer- zahl | Acidität ccm NaOH für 1 g | | Alkalität der Asche von 1 g ccm HCl | Gesamt- acidität von 1 g ccm NaOH Lösung | Farbe mit Methyl- orange und NaCl |
|---|--------------------------|------------------------------------|-------------------------|---|---|---|
| | | a) Lack- mus | b) Phenol- phthalein | | | |
| 1. Chlorkalk-Oxy-cellulose | 10.99 | 39.4 | 40.7 | 2.0 | 41.4 | sehr stark rosa |
| 2. Baumwolle (für Nitrierzwecke) | 0.28 | 1.5 | | 0.3 | 1.8 | gelb |
| 3. Chlorkalk-Oxy-cellulose aus Zellstoff | 33.22 | 12.7 | 13.8 | 20.7 | 33.4 | rosa |
| 4. Zellstoff (für Nitrierzwecke) | 1.00 | 1.2 | | 2.9 | 4.1 | gelb |
| 5. Permanganat-Oxy-cellulose | 8.03 | 27.3 | 27.0 | 0.4 | 27.7 | sehr stark rosa |
| 6. Wasserstoffsuperoxyd-Oxy-cellulose | 5.80 | 10.1 | 11.6 | 0.3 | 10.4 | stark rosa |
| 7. Hydro-cellulose nach Girard | 3.64 | 3.7 | 4.0 | 0.9 | 4.6 | gelbbraun |
| 8. Ungebleichter Ritter-Kellner-Zellstoff | 1.14 | 1.2 | . | 5.8 | 7.0 | gelb |
| 9. Normal gebleichter Zellstoff | 2.14 | 1.0 | . | 6.1 | 7.1 | gelb |
| 10. Überbleichter Zellstoff | 3.85 | 3.1 | 3.7 | 11.8 | 14.9 | gelb |

Tabelle II.

| | ccm NaOH Methylorange | |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | ohne NaCl | mit 10 ccm konz. NaCl |
| Hydro-cellulose 7 | 2.4 | 2.5 |
| Permanganat-Oxy-cellulose 5 | 2.1 | 22.8 |
| Chlorkalk-Oxy-cellulose 1 | 6-7 | 34.2 |

Wollte man die ccm $"/100$ -Lösung der Gesamtacidität auf Carboxyl umrechnen, so käme man zu folgenden Zahlen:

1 ccm $"/100$ -Lösung entsprechen 0.00045 g COOH, also da immer genau 1 g angewendet, 0.045% COOH. Auf diese Weise errechnen sich z. B. für Chlorkalk-Oxy-cellulose 1 1.86% COOH, für Chlorkalk-Oxy-cellulose 3 1.50%, und für Permanganat-Oxy-cellulose 5 1.25% COOH.

85. Friedrich Meyer und R. Zappner: Darstellung von Bor durch Dissoziation von Borbromid.

(Eingegangen am 24. Dezember 1920.)

Das seit 1808 durch die Arbeiten von Gay-Lussac und Thenard¹⁾ als Element bekannte Bor ist in der Zwischenzeit vielfach untersucht worden. Rein dargestellt wurde es aber erst in neuerer Zeit von Weintraub²⁾ durch Reduktion von Borchlorid mit Wasserstoff im Hochspannungs-Flammbogen. Nach einer von Podzus³⁾ während des Krieges erschienenen Veröffentlichung gelingt es auch, im Quecksilberdampf-Lichtbogen aus Borchlorid Bor zu erhalten. Genauere Angaben fehlen leider. Die übrigen Methoden zur Darstellung des Elementes, die in der letzten Zeit namentlich von der Technik ausgearbeitet worden sind, beruhen auf der Reinigung von unreineren Produkten durch hohes Erhitzen besonders im Vakuum. Hierbei resultiert ein mehr oder minder reines Bor.

Von diesem Verfahren ist das Weintraubsche wohl am besten durchgebildet und liefert das reinste Produkt. Die Verfahren haben aber alle den einen Hauptfehler, daß sie nur in Laboratorien, welche mit ganz außerordentlich reichen Mitteln ausgestattet sind, durchführbar werden. Weintraub gibt selber noch als Mangel bei seinem Verfahren an, daß es schwer hält, die großen Mengen Wasserstoff rein zu erhalten, zumal dieses Element in sehr großem Überschuß angewandt werden muß. Die Ausbeuten an Bor betragen auch dann erst 50%. Das überschüssige Borchlorid muß durch umständliches Kühlen und Fraktionieren aus dem Salzsäure-Wasserstoff-Gemisch wieder gewonnen werden, wenn es nicht verloren gegeben werden soll.

¹⁾ Gay Lussac und Thenard, Ann. d. Physik von Gilbert 30, 363 [1808].

²⁾ Weintraub: a) Transact. of the American Electrochemic. Soc. 33, 165—184 [1903] b) Journ. of Industr. and Engineer Chemistry 3, 299 [1911]. c) Journ. of Industr. and Engineer Chemistry 5, 106 [1913]. d) Amerikan. Patent 1 076 043. e) Deusch. Patent 241 433.

³⁾ Podzus, Z. El. Ch. 1917, 181.