

Zusammenfassung.

1. An Einkristallen des Zinkhydroxychlorids II von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{ Zn(OH)}_2$, einem Vertreter der Hydroxysalze zweiwertiger Metalle mit Doppelschichtengitter, konnte auf Grund von *Laue*-, Dreh-, und Schwenkaufnahmen festgestellt werden, dass das Krystallsystem trigonal und die Translationsgruppe rhomboedrisch ist. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle betragen

$$\begin{aligned} a &= 6,34 \text{ \AA} \\ c &= 23,60 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

In der rhomboedrischen Elementarzelle ist ein Formelgewicht enthalten.

2. Der piezoelektrische Befund am Krystallpulver ist negativ, sodass mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums geschlossen werden kann. Zusammen mit der *Laue*-Symmetrie D_{3h} und der rhomboedrischen Translationsgruppe ergibt sich daraus als sehr wahrscheinliche Raumgruppe D_{3d}^5 .

3. Im Drehdiagramm um [001] (hexagonal) sind charakteristische Intensitätsgesetzmässigkeiten festzustellen, derart, dass nur vier verschiedene Zonentypen auftreten.

Eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den beobachteten durch entsprechende Wahl der Atomparameter konnte bisher nicht erreicht werden.

Aarau.

5. Beiträge zur Kenntnis der oxydierten Stärke

von Fritz Müller.

(22. XI. 45.)

Anlässlich seiner interessanten Arbeiten über die Morphologie des Stärkekorns hat *R. Haller*¹⁾ Stärke mit Oxydationsmitteln behandelt, um zu prüfen, ob bei diesem hochpolymeren Polysaccharid ähnliche Veränderungen zu beobachten sind wie bei der oxydierten Cellulose. Dabei bedauert der Autor, dass die von mir für „Oxycellulose“²⁾ beschriebenen Nachweisreaktionen für oxydierte Stärke nicht anwendbar seien, da sie bei Temperaturen durchgeführt würden, die über der Quellungstemperatur der Stärke (ca. 60°) liegen. Tatsächlich habe ich damals fast ausschliesslich bei Siedetemperatur gearbeitet, um eine für den Textilchemiker erwünschte rasche Ausführung der Reaktionen zu erreichen. *R. Haller* hat aber offenbar zwei Stellen in meinen Arbeiten übersehen. Einmal wurde die Kondensation der 2-Hydrazino-8-naphtol-6-sulfosäure bei 30—35° C vorgenommen, und dann aber findet sich die Bemerkung, dass Arylhydrazine auch bei Zimmertemperatur mit den Dehydrierungsprodukten, die in der „Oxycellulose“ enthalten sind, reagieren, wenn man die Einwirkungszeit entsprechend verlängert³⁾. *E. Geiger*⁴⁾

¹⁾ *R. Haller*, Helv. **23**, 596 (1940).

²⁾ *F. Müller*, Helv. **22**, 208, 217 und 376 (1939).

³⁾ Loc. cit. S. 377 und 219. ⁴⁾ *E. Geiger*, Helv. **28**, 283 (1945).

hat dann später fast ausschliesslich bei Raumtemperatur gearbeitet und ist besonders bei der „Hydrocellulose“ damit zu interessanten Resultaten gelangt, speziell was die Anwendung der Phenylhydrazin-p-sulfosäure anbelangt.

Im Anschluss an die zitierte *Haller*'sche Arbeit habe ich schon früher an Kartoffelstärke, neuerdings an Weizenstärke die Frage zu klären versucht, ob bei Veränderung dieses Naturstoffes durch Dehydrierung und Oxydation die gleichen neuen funktionellen Gruppen entstehen wie bei der oxydierten Cellulose, d. h. freie Carbonyle resp. Carboxyle, und ob die freien Carbonyle mit den genannten Reaktionen nachgewiesen werden können. Selbstverständlich wurde dabei auch ein Teil der älteren Nachweismethoden geprüft, um den Anschluss an die frühere Arbeitsweise zu vollziehen.

Wir wissen nicht, ob scheinbar nachgewiesene freie Carbonyle nicht schon in der unveränderten Stärke vorliegen oder erst durch die verwendeten Reagenzien gebildet werden, z. B. durch Spaltung von Halbacetalen. Deshalb ist, wie *Haller* betont, eine Reihe der älteren Reaktionen auf „Oxycellulose“ bei oxydierter Stärke unbrauchbar, weil sie auch bei unveränderter Stärke ansprechen. Wenn z. B., wie *Haller* anführt, die Methylenblauauffärbung, die Berlinerblau- und seine eigene Goldpurpurreaktion bei unveränderter und oxydierter Stärke positiv ausfallen, so weiss man nicht, ob hier Carboxyl- resp. freie Carbonylgruppen in Reaktion treten, oder ob diese Erscheinung kolloidchemisch, durch Adsorption zu erklären ist. Ich konnte *R. Haller*'s Befunde bestätigen und weiter beobachten, dass das bei oxydierter Cellulose sehr aufschlussreiche *Schiff*'sche Reagens, die Fuchsinschweflige Säure, sich in den allermeisten Fällen gleich verhält. Aber gerade diese Befunde waren es, die zu einer erneuten Bearbeitung des Gegenstandes anregten. Nur bei oxydierter Kartoffelstärke waren mit dem *Schiff*'schen Reagens ausgesprochene, allerdings auch nur graduelle Unterschiede zu beobachten, bei oxydierter Weizenstärke aber kaum mehr. Das Arbeiten mit den chemischen, besonders aber topochemischen Veränderungen der hochpolymeren Polysaccharide bedingt, dass man es meistens nicht mit chemischen Individuen zu tun hat, sondern mit Reaktionskomplexen, und dass deshalb stets Ermessensfragen zu beantworten sind. Aus diesem Grunde sollten Nachweismethoden nicht nur prägnante Farbreaktionen geben, sondern für die entstandenen funktionellen Gruppen bezeichnend sein. Freilich wird bei Veränderungen dieser Naturstoffe, die unter Erhaltung der Struktur verlaufen, immer nur ein kleiner Teil der einzelnen Makromolekel oder aber ein verschwindend kleiner Prozentsatz der vorhandenen Makromolekel verändert. Gerade bei der Stärke ist man nie sicher, wo die kolloidchemischen Reaktionen aufhören und die strukturochemischen beginnen. Demgegenüber ist Cellulose, sowohl native, wie umgeformte und regenerierte entsprechend ihrem festeren Gefüge im ganzen Verhalten viel eindeutiger.

Ich habe nun oxydierte Stärke nach den von mir für Oxy-cellulose beschriebenen Methoden mit dem Ausgangsmaterial verglichen und dabei als auffälligen Befund nur graduelle Unterschiede beobachtet. Dies trifft auch für die Einwirkung von aromatischen Hydrazinosulfosäuren zu, besonders von Hydrazinonaphtholsulfosäuren und nachfolgende Kupplung mit Diazoniumverbindungen, die zum Nachweis freier Carbonyle dienen kann. Bei oxydierter Cellulose lässt sich diese Differenz durch geeignete Arbeitsweise weitgehend so steuern, dass der unveränderte Grund sehr wenig gefärbt erscheint. Lässt man z. B. 2 Hydrazino-8-naphtol-3,6-disulfosäure in verdünnter Lösung auf oxydierte Stärke einwirken, so tritt rasch Gelbfärbung ein, die auf Hydrazonbildung hindeutet; die Gelbfärbung der wässrigen Lösung beweist zudem, dass dadurch Abbauprodukte in Hydrazonform wasserlöslich werden. Wenn man nach sehr sorgfältigem Auswaschen eine geeignete Diazoniumverbindung einwirken lässt, so erscheint die oxydierte Probe tief, die Kontrollprobe sehr viel heller, oft fast nicht gefärbt. Der Farbstoff der oxydierten Probe geht durch öfteres Aufschlämmen und Dekantieren sehr langsam, aber nie völlig in das Waschwasser, was auf locker gebundene Hydrazone relativ niedrigmolekularer Abbauprodukte hindeutet.

Beim analogen Versuch mit 1-Amino-8-naphtol-3,6-disulfosäure H kann man die adsorptive Bindung dieser Substanz besonders leicht zeigen. Aus der Kontrollprobe lässt sich die H-Säure kaum völlig eluieren, viel leichter aber aus der oxydierten Stärke; der Nachweis geschah auch hier naturgemäß mit Diazoniumverbindungen.

Die Versuche ergaben, dass von den von mir früher für oxydierte Cellulose beschriebenen Methoden einzig die Arylhydrazon-Azofarbstoffreaktion eine genügende Differenzierung von unveränderter und oxydierter Stärke ergibt. Die Einwirkung von sehr verdünnter Gold(III)-chloridlösung, sei es ohne sei es mit Vorbehandlung durch Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), ergab sehr schwankende Resultate.

Herr Prof. Dr. A. Frey-Wyssling hatte die Freundlichkeit, eine Anzahl Proben optisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch hier bestens danken möchte. Er schreibt darüber:

„Leider sind die verschiedenen Färbungen zu wenig intensiv, um dichroitische Effekte erkennen zu können. Es ist lediglich eine ganz schwache isotope Anfärbung festzustellen. Auch hinsichtlich der Stärke der Doppelbrechung besteht zwischen der Kontrollprobe und den oxydierten Mustern kein Unterschied. Offenbar finden die chemischen Vorgänge statt, ohne die Feinstruktur zu beeinträchtigen.“

Experimenteller Teil.

Anlässlich der früheren Versuche mit Kartoffelstärke wurden Persulfat, Hypochlorit, Permanganat, H_2O_2 als Oxydationsmittel angewandt und stets analoge Resultate erzielt. Bei den neueren Versuchen mit Weizenstärke bediente ich mich ausschliesslich des Permanganats, weil dessen Reduktion die fortschreitende Oxydation der Stärke einigermassen zu kontrollieren gestattet.

Bei sämtlichen Reaktionen wurde peinlich darauf geachtet, dass die Reagenzien, die man zur Vorbehandlung verwandte, völlig ausgewaschen wurden. Dies geschah zuerst auf der Nutsche und nachher durch Aufschlämmen und Dekantieren, bis die angewandte Substanz im Waschwasser nicht mehr nachweisbar war. Nach vollzogener Reaktion wurde erneut solange ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos blieb. Ein Teil dieser Proben zeigte aber nach Wochen wieder Färbung im übergeschichteten Wasser, so dass die Mitbeteiligung der adsorptiven Bindung der Farbstoffe sehr wahrscheinlich ist.

Oxydation der Stärke.

50 g Weizenstärke des Handels wurden in 500 cm³ Wasser turbiniert und mit 50 cm³ 5-proz. KMnO₄-Lösung versetzt. Bevor die Reduktion des MnO₄⁻-Ions vollständig war, wurden 40—50 cm³ konz. Natriumhydrogensulfatlösung und 4—6 cm³ konz. Salzsäure zugefügt. Nach einiger Zeit verschwindet die braune Farbe des MnO₂ völlig und die Stärke zeigte wieder das ursprüngliche Weiss. Hierauf wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Bei der Herstellung der Kontrollproben wurde wie angegeben verfahren, aber sämtliche Reagenzien weggelassen. Durch Absaugen wurden beide Pasten auf gleiches Gewicht gebracht und zur Ausführung der Reaktionen gleiche Gewichtsteile derselben verwendet.

1. Goldreaktion.

Je 5 g einer ca. 60-proz. Paste wurden in 30 cm³ Wasser suspendiert und mit je 2 Tropfen einer 5-proz. Lösung von Gold(III)-chloridlösung versetzt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. In 5 von 9 Versuchsserien waren die beiden Proben selbst nach Tagen praktisch unverändert, in 3 Fällen aber zeigte die Kontrollprobe Reduktion zu schwarzem Kolloidem Gold. Man erhielt den Eindruck, dass durch die Oxydation reduzierende Aldehydgruppen in Carboxyl verwandelt wurden.

Bei der Vorbehandlung mit Natriumdithionit (Na₂S₂O₄) und peinlichstem Auswaschen des Salzes (Kontrolle des Suspensionswassers mit Gold(III)-chlorid- und verdünntester Methylenblaulösung) wurde in einem Falle eine eindeutige „Alles- oder Nichts“-Reaktion beobachtet, indem die oxydierte Probe tiefschwarzgrau, die Kontrollprobe andeutungsweise orange war.

2. Reaktion mit Fuchsinschwefliger Säure.

Je 5 g der Pasten wurden in 25 cm³ einer aus 1-prom. Fuchsins mit SO₂ bereiteten Lösung versetzt und wiederholt geschüttelt. Die Wirksamkeit der einige Zeit gelagerten Lösung als Aldehydreaktiv wurde mit Acetaldehyd und oxydierter Cellulose kontrolliert. Nach einer Stunde wurde vorsichtig abgegossen, mit Leitungswasser geschüttelt, dekantiert und wieder abgegossen. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis die Proben keinen Farbstoff mehr abgaben; beide Proben zeigten intensive Färbung.

Dass gegenüber oxydierter Cellulose hier ein ganz wesentlicher Unterschied besteht, zeigt folgender Versuch. Behandelt man die beiden tief rot gefärbten Proben wiederholt mit Wasser, das mit SO₂ gesättigt wurde, so lässt sich die Färbung völlig abziehen; die nachfolgende Reoxydation mit Leitungswasser ergab nur eine Andeutung einer Rottfärbung. Dies gilt für oxydierte und unveränderte Stärke. Bei oxydierter Cellulose dagegen wird durch Behandlung mit wässrigem SO₂ das tiefe Rot der „Oxycellulose“ durch Reduktion völlig entfärbt, aber beim nachfolgenden Wässern wird diese Färbung wieder bis zur ursprünglichen Intensität reoxydiert. Auf diese Weise lassen sich bei oxydierter Cellulose besonders schöne Kontraste erzielen, da der nicht angegriffene Grund des Gewebes deutlich und bleibend entfärbt wird, was besonders bei der Untersuchung von umgeformten Cellulosen wichtig ist.

Die Vorbehandlung der beiden Proben mit Benzolsulfohydroxamsäure (1-proz. Lösung, pH 7,4) beeinflusst im völligen Gegensatz zu oxydierter Cellulose den Ausfall der Schiff'schen Reaktion gar nicht. Mit grosser Wahrscheinlichkeit beruht die Anfärbung von unveränderter oder oxydierter Stärke mit Fuchsinschwefliger Säure nicht auf einer

Reaktion mit freien Aldehydgruppen, sondern auf Adsorption. Diese Ansicht wird auch noch dadurch gestützt, dass in einigen Versuchsreihen der Farbstoff endlos in die Waschwässer ging.

Um die Frage nochmals zu klären¹⁾, ob bei der Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure nicht doch eine partielle Salzbildung von eventuell im Schiff'schen Reagens enthaltener Fuchsinsleukobase mit den Carboxylen der oxydierten Cellulose und Stärke vorliegt, habe ich solche Proben und die Kontrollen mit verdünnten Lösungen von Methansulfonsäure²⁾, die bekanntlich ganz besonders leicht lösliche Salze mit komplizierteren organischen Basen gibt, behandelt und dabei mit beiden Naturstoffen eine auffallende und vorerst noch nicht zu erklärende Beobachtung gemacht. Nach einigen Tagen verblassten die intensiven Färbungen bei Cellulose sehr stark, bei den Stärkeproben hingegen plötzlich fast ganz. Weder in den Substanzen noch in der wässrigen Lösung liess sich die Färbung durch H_2O_2 wieder erzeugen. (Erhitzt man 5 cm³ eines 1-prom. Fuchsinsacetatösung mit 3 Tropfen Methansulfonsäure zum Sieden, so verschiebt sich der Farbton nach Violett hin; beim Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Farbton immer schmutziger bis eine gelbe Färbung bestehen bleibt. Mit H_2O_2 kann kein Farbstoff reoxydiert werden. Reduktion kann auch deshalb nicht vorliegen, weil der entsprechende Versuch mit Methylenblau zu keiner Entfärbung führt.)

3. Reaktionen mit Derivaten von aromatischen Hydrazinen.

Um zu möglichst zuverlässigen Resultaten zu gelangen, war es wichtig, aus den in Betracht fallenden Reagenzien die geeignetsten auszusuchen. Beispielsweise führt die Kombination der Hydrazone der 2-Hydrazino-8-naphtol-6-sulfosäure mit tetrazotiertem Dianisidin zu sehr tiefen Tönen. Dabei aber autoxydiert sich das Naphtalinderivat partiell leicht zu rötlichen Nebenprodukten, und tetrazotiertes Dianisidin gibt mit nativer Stärke umgesetzt gelblichbraune bis braune Färbungen, die voraussichtlich von adsorbierten Zersetzungspunkten der Tetrazoniumverbindung herrühren.

Es ergab sich bald, dass nur Diazonium- oder Tetrazoniumderivate sulfierter Mono- oder Diamine geeignet sind, einmal weil sie eine gute Beständigkeit aufweisen, sehr gut auswaschbar sind und dann aber diese letztere Eigenschaft auch ihren Zersetzungspunkten zukommt. Es war aber auch hier wieder eine Auslese zu treffen, da z. B. die Tetrazoniumverbindung aus der bekannten Diaminostilben-disulfosäure sich als ungeeignet erwies. Von einer Anzahl sulfierter Derivate eigneten sich die tetrazotierte Benzidin-disulfosäure und die diaziotierte Sulfanilsäure am besten.

In gleicher Weise mussten auch die in Betracht fallenden Hydrazinoderivate auf ihre Beständigkeit hin geprüft werden. Von den untersuchten Derivaten ergab sich folgende absteigende Reihenfolge: Phenylhydrazin-p-sulfosäure, 2-Hydrazino-8-naphtol-3,6-disulfosäure (aus der RR-Säure gewonnen), 1-Hydrazino-8-naphtol-3,6-disulfosäure, 2-Hydrazino-8-naphtol-6-sulfosäure. Die der K- und S-Säure entsprechenden Hydrazine verhielten sich ähnlich wie das 1,8-3,6-Derivat aus der H-Säure. Im folgenden sollen aus einer Anzahl Versuche, die im Prinzip völlig gleich verliefen, nur zwei genauer aufgeführt werden.

4. Einwirkung von 2-Hydrazino-8-naphtol-3,6-disulfosäure auf oxydierte Stärke.

Je 10 g der auf S. 24 beschriebenen Pasten wurden mit je 25 cm³ einer kaltgesättigten Lösung des Hydrazinoderivates und 25 cm³ Wasser versetzt und von Zeit zu Zeit die Suspension völlig aufgeschüttelt. Beide Proben zeigten schon nach einigen Stunden Gelbfärbung, die oxydierte aber sehr viel stärker. Der gleiche Unterschied war auch nach dem Absetzen der Stärke in der wässrigen Lösung zu beobachten. Nach 2-tägigem Stehen

¹⁾ Siehe Helv. **22**, 377 (1939).

²⁾ Herr Prof. Dr. A. Stoll hat mir zu diesem Zwecke eine Versuchsmenge von Methansulfonsäure in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch hier bestens danken möchte.

und zeitweiligem Aufschlämmen wurden die beiden Proben auf der Nutsche abgesaugt und so lange gewaschen, bis im Filtrat mit einer Diazoniumverbindung keine Färbung mehr zu beobachten war. Dann wurden die Proben erneut in Wasser aufgeschlämmt und dekantiert, bis die gleiche Prüfung negativ blieb, da hier und da noch kleinere Mengen der Azokomponente adsorbiert blieben und nur durch längeres Auswaschen zu entfernen waren. Hierauf wurden beide Suspensionen mit der gleichen Menge n. Na_2CO_3 und einer schwach kongosauren Lösung von tetrazotierter Benzidindisulfosäure (4,10-2,8) versetzt und geschüttelt. Beide Proben färbten sich sofort bräunlichrot, die Kontrolle hell, die oxydierte Probe sehr tief. Durch Waschen auf der Nutsche und öfters wiederholtes Aufschlämmen und Dekantieren wurden die Proben so lange gereinigt, bis die Waschwässer farblos blieben. Nach mehrwöchentlichem Stehen gab die Kontrolle keinen Farbstoff mehr im Suspensionswasser, wohl aber die oxydierte Probe. Gärung war in beiden Fällen auch nicht andeutungsweise zu bemerken. (Als inertes Desinficiens zur Verhinderung der Gärung bei Stärkesuspensionen bewährte sich der Zusatz einer Spur Kupferpulver.)

Der entsprechende Versuch mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure verlief identisch; die Färbungen waren hier hellbraun und tiefbraun. Über die mit den andern Hydrazino-naphtholmono- und disulfosäuren angestellten Versuche soll der Raumersparnis halber nicht berichtet werden; sie verliefen alle im Prinzip identisch.

Diese Mitteilung ist als eine vorläufige zu betrachten, die voraussichtlich von anderer Seite weitergeführt wird. Leider konnte eine Menge von Fragen, wie z. B. die Möglichkeit der Salzbildung mit basischen Farbstoffen an eventuell in der Stärke vorgebildeten Carboxylen, die Rolle der Adsorption, der Einfluss des p_H der Lösung auf die Hydrazinreaktion, Anlagerung von Carbonylreagenzien, wie z. B. HCN vor den beschriebenen Reaktionen zur Blockierung bestehender freier Carbonyle im Ausgangsmaterial, Reaktion der Hydrazine mit den Halbacetalen usw., nicht bearbeitet werden.

Basel, Rütimeyerstrasse 43.

6. Zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand im Verlaufe einer Destillation

von Werner Kuhn.

(27. XI. 45.)

Quantitative Betrachtungen über die Vorgänge, welche sich bei der Destillation in einer Fraktioniersäule abspielen¹), haben gezeigt, dass bei der Destillation eines binären Gemisches zwischen der relativen Konzentration des leichter flüchtigen Bestandteiles im Destillat γ_D und der relativen Konzentration desselben Bestandteiles in der Blase, γ_B , die Beziehung besteht:

$$\frac{\gamma_D}{1 - \gamma_D} = \frac{\gamma_B}{1 - \gamma_B} \cdot e^{n \delta} \quad (1)$$

¹⁾ W. Kuhn, Helv. **25**, 252 (1942); W. Kuhn und K. Ryffel, Helv. **26**, 1693 (1943).