

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 17—24

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

18. Januar 1921

Über die Einwirkung verd. Mineral-Säuren auf Cellulose.

(Mitteilung aus dem organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.)

Von A. WOHL und K. BLUMRICH.

Die Verzuckerung des Sägemehls durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich bekanntermaßen nur dann mit verhältnismäßig geringen Säremengen ausführen, die wirtschaftlich verloren gehen dürfen, wenn die hydrolytische Wirkung durch Erhitzen unter Druck auf Temperaturen weit über 100° unterstützt wird, also ähnlich wie bei der hydrolytischen Spaltung der Fette in der Stearinfabrikation. Im letzteren Falle sind aber die Spaltungsprodukte, Glyzerin und Fettsäure, einigermaßen beständig, während die aus Cellulose abgespaltenen Zucker unter den, zur primären Hydrolyse der Cellulose erforderlichen Arbeitsbedingungen bereits so weitgehend angreifbar sind, daß es erstaunlich erscheint, daß auf diese Art überhaupt noch merkliche Mengen unveränderter Glykose erhalten werden, die zu Alkohol vergärbar sind. Die Grundlage der Beziehung, die hier in Frage kommt, ist schon vor 30 Jahren von dem einen von uns klargestellt worden. Die einfachen Zucker (Monosäuren) erfahren unter dem Einfluß starker Mineralsäuren zwar eine Kondensation zu dextrinartigen Produkten (Glykosinen), aber der Verlauf dieses als Reversion¹⁾ bezeichneten Vorganges ist in höchstem Maße von der Konzentration der Lösung an Zucker abhängig.²⁾ Also ist es die Verdünnung, in der beim Arbeiten nach Classen, Simonsen u. a. die Zuckerlösungen erhalten werden, die sie vor vollständiger Revertierung schützt, aber auch dann nur bei genauer Einhaltung günstigster Bedingungen der Säurestärke und Erhitzungsdauer.

Die Reversionsprodukte sind von den Dextrinen, die als Zwischenprodukte der Hydrolyse auftreten, scharf dadurch unterschieden, daß sie von verdünnten Säuren sehr viel schwerer angegriffen werden³⁾; man kann also aus der Geschwindigkeit, mit der das Reduktionsvermögen eines Dextrins unter bestimmten hydrolytischen Arbeitsbedingungen zunimmt, auf seine Natur als Reversions- oder Abbaudextrin schließen; so ist das sog. Gallisin im künstlichen Stärkezucker ein Reversionsdextrin, das von verdünnten Säuren, den Enzymen der Hefe wie den tierischen Verdauungssäften sehr schwer angegriffen wird.

Wenn ein einfaches Azetal gespalten wird, z. B. entsprechend der Gleichung $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, so wird natürlich die Spaltung um so vollständiger verlaufen, d. h. das Gleichgewicht um so weiter nach rechts verschoben werden, je größer die Wassermenge, also je verdünnter die Lösung ist. Bei der Spaltung von Polysacchariden, wie Rohrzucker, Stärke oder Cellulose liegt der Unterschied nur darin, daß hier der rückläufige Vorgang nicht notwendig, wie in dem einfachen Beispiele, zur Ausgangsverbindung zurückführt. Hier sind für Azetalrückbildung entsprechend den zahlreichen Hydroxylgruppen des Zuckers sehr viele Reaktionsmöglichkeiten gegeben, die nebeneinander verlaufen werden.⁴⁾ Es ist dann selbstverständlich, daß bei diesen hin- und rückläufigen Vorgängen die letzteren um so stärker in den Vordergrund treten, je konzentrierter die Lösung an Zucker ist, und schließlich diejenigen Reversionsprodukte zurückbleiben, die am schwersten wieder hydrolyzierbar sind.

Daß die Hydrolyse gelöster Kohlehydrate so verläuft, ist also wohl bekannt, aber es ist bisher nicht in Rücksicht gezogen worden, daß bei schwer spaltbaren, unlöslichen Kohlehydraten, die unter den gewählten Versuchsbedingungen nur teilweise in Lösung gehen, für die Natur der Rückstände die gleichen Überlegungen zutreffen müssen. Hier verlaufen neben der fortschreitenden Hydrolyse der abgespaltenen Kohlehydratgruppen und ihrer teilweisen Reversion in Lösung die gleichen Vorgänge auch in der Kolloidphase des Rückstandes. Es werden ja auch im Rückstande durch die hydrolytische Abspaltung von Zuckermolekülen Aldehyd-, oder Halb-azetalgruppen freigemacht, wie die Kupferzahl zeigt, und damit ist die Notwendigkeit bedingt, daß auch in der Kolloidphase rückläufige Azetalbildung zwischen diesen Gruppen und den freien Hydroxylgruppen des Celluloserestes auftreten wird. Diese Reversion wird hier aber sehr viel mehr überwiegen als in der Lösung, weil ja die Kohlehydratkonzentration in der Kolloidphase außerordentlich viel höher ist. Daraus folgt, daß bei jeder einigermaßen eingreifenden Hydrolyse von Cellulose die Rückstände (Hydrocellulose) nicht die Natur von Zwischenprodukten (d. h. unlöslichen Abbaudextrinen) haben werden, wie das üblicherweise angenommen wird,⁵⁾ sondern die Eigenschaften von unlöslichen Reversionsdextrinen zeigen. Das erklärt ohne weiteres die öfters erwähnte Beobachtung, daß solche Rückstände bei wiederholter Hydrolyse nun sich als weit schwerer angreifbar erweisen als die ursprüngliche Cellulose, und daß

sie auch für Fütterungszwecke nicht in Betracht kommen, weil sie unverdaulich sind wie das Gallisin.

Zur experimentellen Prüfung der oben dargelegten Überlegungen hatten wir vor längerer Zeit⁶⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, die, wie folgt, ausgeführt wurden:

Als Ausgangsmaterial diente eine Baumwollcellulose, die in Form eines gepressten Kuchens vorlag und durch Zerkleinern von stark gereinigten Linters⁷⁾ im Mahlholzländer erhalten war. Sie wurde teils in feuchtem Zustande, teils lufttrocken angewendet.

Die Kupferzahl⁸⁾ dieses Ausgangsmaterials wurde wiederholt bestimmt und auch nach längerem Liegen in feuchtem Zustand konstant gefunden zu (unkorrigiert) 1,2; 1,3 und 1,15. Cellulosezahl (Kaltadsorption) 0,43.

Eine gewogene Menge des Ausgangsmaterials wurde mit der 25-fachen Menge Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde in einem verschlossenen Jenaer Kolben (200 ccm) auf 100° gehalten, um eine vollständige Benetzung herbeizuführen. Die Erhitzung erfolgte im Dampfe eines Wasserbades, der den ganzen Kolben umspülte.

Dann wurde dieselbe Menge an verdünnter Säure zugegeben, die also die doppelte Konzentration haben mußte als nachher zur Wirkung kommen sollte. Die Hydrolyserdauer wurde von den Momenten an gerechnet, wo beim vorsichtigen Lüften des Korkes kein Überdruck mehr zu konstatieren war. Dann wurde der Kork durch einen Draht gesichert und der Kolben während der Versuchsdauer von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Nach Beendigung des Erhitzens wurden Lösung und Rückstand durch Absaugen (noch heiß!) getrennt und dreimal mit zirka je 10 ccm heißen Wassers nachgewaschen. Ein noch weiter fortgesetztes Waschen hat keinen Zweck, da das Wasser dann keine Spur von reduzierenden Substanzen mehr aufnimmt, wie wiederholt durch Prüfung mit Fehling'scher Lösung nachgeprüft wurde.

Das Reduktionsvermögen des Rückstandes wurde sofort bestimmt und zwar ebenso, wie oben beim Ausgangsmaterial angegeben ist. (R. in den folgenden Tabellen.)

Die Lösung wurde unverzüglich mit fester Soda neutralisiert zum Sieden erhitzt und mit einer ebenfalls siedenden Fehling'schen Lösung versetzt, auf 100 ccm der neutralisierten Lösung mit je 20 ccm der beiden getrennt aufbewahrten Lösungen nach Fehling. Nach genau zwei Minuten langem Kochen wurde rasch unter der Wasserleitung abgekühlt und durch ein Allihn'sches Asbestfilter abgesaugt. Nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser und Alkohol wurde das Rohr bei 100° getrocknet, unter Hindurchsaugen von Luft geblüht, dann in der üblichen Weise im Wasserstoffstrom zu Kupfer reduziert und nach dem Erkalten gewogen. (L. in folgender Tabelle.)

Die angegebenen Reduktionswerte für Lösung und Rückstand sind Gramme Kupfer auf 100 g vollständig trocknen Ausgangsmaterials; es wurden so erhalten:

Zeit	1/2%ige HCl		1%ige HCl		3%ige HCl	
	R.	L.	R.	L.	R.	L.
15 Min.	2,20	—, —	2,78	—, —	—, —	—, —
	2,47					
1 Std.	4,10	—, —	—, —	—, —	5,49	3,10
2 "	4,59	1,54	4,99	—, —	5,94	6,67
4 "	—, —	—, —	—, —	—, —	5,82	7,02
					5,48	9,47
					—, — ¹¹⁾	9,66
6 "	5,36	2,76	5,95	7,69	5,14 ¹⁰⁾	10,91
	5,60				5,46	10,81
12 "	6,28	5,04	—, —	—, —	5,32	15,0
20 "	6,72	9,51	—, —	—, —	5,73	13,90 ¹²⁾
	—, — ⁹⁾	9,46				
			R.	L.	R.	L.
0,66%ige HCl 15 Min.	2,87	—	0,1%ige HCl 20 Std.	4,82	2,77	
				4,96	2,74	

⁶⁾ Herr Dr. Blumrich war 1912/13 Assistent am organ.-chem. Laborat.

⁷⁾ Kurzfaserige Baumwolle.

⁸⁾ S. Schwalbe: Chemie der Cellulose, S. 625.

Anm. Es wurde jedoch keine Kieselgur zugesetzt, da Cu_2O niemals durch das obere Filter ging (das untere Filter war stets ungefärbt). Elektrolysiert wurde in schwefelsaurer Lösung ohne zu rühren. Die Zahlen sind auf trocknes Material berechnet.

⁹⁾ Der Rückstand wurde mit 1%iger HCl weiter behandelt: s. u.

¹⁰⁾ Dieser Wert ist unsicher, weil das Material vor der Bestimmung über Nacht an der Luft gelegen hatte.

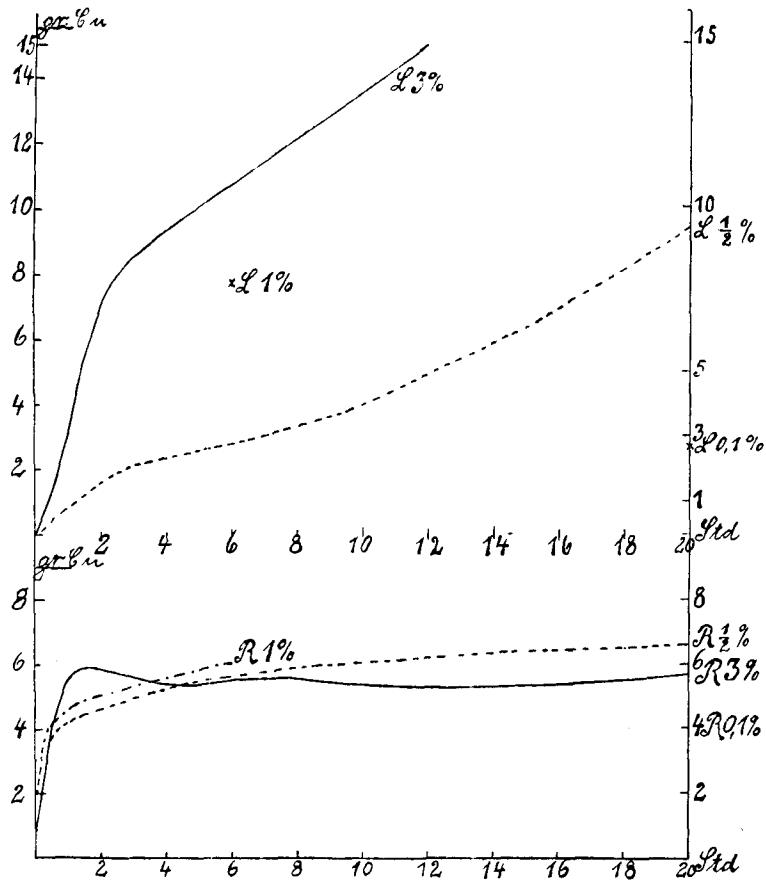
¹¹⁾ Der Rückstand wurde mit 1%iger Säure weiter behandelt: s. u.

¹²⁾ Der Wert ist auffallend niedrig und vielleicht dadurch beeinflußt, weil die Lösung ausnahmsweise vor der Bestimmung über Nacht gestanden hatte.

¹⁾ A. Wohl, Ber. d. D. chem. Ges. **23** 2097 (1890).
²⁾ I. c. S. 2099. ³⁾ I. c. S. 2105. ⁴⁾ I. c. S. 2105.
⁵⁾ Vgl. Schwalbe Chemie der Cellulose S. 221.

Die getrockneten Rückstände nach den Bestimmungen wogen 0,98 bis 0,83 g.

Die Ergebnisse dieser Versuche¹³⁾ werden durch die folgenden Kurven veranschaulicht:



Die unteren Kurven geben die Kupferzahlen für die Rückstände (R), die oberen für die Lösungen (L). Mit 3%iger Salzsäure sind nach 12 Stunden rund 7½% der Cellulose als Zucker gelöst, das Reduktionsvermögen des Rückstandes aber hat nach raschem Anstieg innerhalb der ersten Stunde sich bei weiterem Erhitzen bis zu 20 Stunden kaum mehr verändert. Das Gleichgewicht im Rückstande stellt sich auf ein Reduktionsvermögen entsprechend etwa 2½–3% Zucker auf Cellulose ein, während mit 1½%iger Salzsäure ein langsamerer Anstieg aber eine etwas höhere Lage des Gleichgewichts erzielt wird. Schon diese Beobachtung spricht dafür, daß auch im Rückstand neben der Hydrolyse die Reversion zur Wirkung kommt, da diese ja bei langer Einwirkungsdauer mit der stärkeren Säurekonzentration stärker zunimmt. Aber man könnte immerhin auch einwenden, daß die Vermehrung des gelösten Zuckers und die entsprechende Verminderung der Rückstandsmenge, die bei 3% Salzsäure größer ist als bei 1½%, dabei mit zur Geltung kommt. Dann aber müßten, wenn aus der Cellulose nur hydrolytische Bruchstücke abgespalten würden, ohne daß sich der Rückstand darüber hinaus weiter verändert, doch Hydrocellulosen, die aus derselben Baumwolle unter Abspaltung gleicher Zuckermengen erhalten sind, auch dasselbe Verhalten zeigen, gleichgültig ob sie durch Hydrocellulose mit stärkeren oder schwächeren Säuren entstanden sind. Das aber ist nicht der Fall. Nach zwanzigstündigem Kochen mit 3%iger Salzsäure (I) und nach vierstündigem Kochen mit 3%iger Salzsäure (II) waren die Kupferzahlen der Lösung, wie die Kurve zeigt, jeweils 9,46 und 9,66 g, die Kupferzahlen der Rückstände 6,72 und 5,48, also für die mit stärkerer Säure erhaltenen Hydrocellulose geringer. Wurden die Hydrocellulosen I und II jetzt je eine Stunde mit 1%iger Salzsäure weiter erhitzt, so wurden die Kupferzahlen der Rückstände selbst dabei nur wenig verändert, sie waren 6,75 und 5,26 geworden, aber es lieferte die mit 1½%iger Säure erhaltene Hydrocellulose eine Kupferzahl der Lösung von 1,56, die mit 3%iger Säure erhaltene nur noch 0,24. Diese Ver-

¹³⁾ Gelegentlich wurden auch Versuche mit verdünnter Schwefelsäure angestellt. Die Neutralisation geschah dann mit BaCO_3 : 5%ige H_2SO_4 , 100°, 1/4 Stunde lang; Rückstand 5,18, Lösung 1,22. Der folgende Versuch wurde in einem auf 100° erhitzten U-Rohr ausgeführt, das das Material enthielt und durch welches 3%ige H_2SO_4 ganz langsam floß.

3%ige H_2SO_4 , 100°, 20 Stunden (in Bewegung)

R. 4,84 g L. 7,13 g

Diese Arbeitsbedingungen führten also zu nicht wesentlich verschiedenen Ergebnissen.

schiedenheit der Angreifbarkeit nach Abspaltung gleicher Zuckermengen erweist die stärkere Reversion im letzteren Falle.

Es ist dann die Frage geprüft worden, ob der einmal abgespaltene Zucker in der Lösung sich wieder an der Bildung von Reversionsprodukten in der Kolloidphase beteiligt oder nicht. Im letzteren Falle müßten unter gleichen hydrolytischen Bedingungen gleiche Zuckermengen in Lösung gehen, unabhängig davon ob die weitere Kochung mit der zuckerhaltigen Lösung oder mit einer frischen zuckerfreien Säurelösung von gleicher Stärke erfolgt. Natürlich müßten dabei aber etwaige Änderungen des Reduktionsvermögens berücksichtigt werden, die durch das Kochen der sauren, zuckerhaltigen, von der Hydrocellulose getrennten Lösungen für sich eintreten.

Nach einer bestimmten Dauer der Hydrolyse sind für die Kupferzahl von Rückstand und Lösung R_1 und L_1 gefunden. Der Rückstand wurde nun nochmals bestimmte Zeit der Einwirkung einer frischen gleichkonzentrierten Säure unterworfen und dann für den so erhaltenen Rückstand und für den von neuem in Lösung gegangenen Zucker die Werte R_2 und L_2 festgestellt.

Andererseits wurde die vom Rückstand getrennte Lösung, die den Wert L_1 ergeben hatte, für sich die gleiche Zeit hindurch auf 100° erwärmt, und dann ihr Reduktionsvermögen zu L_3 bestimmt.

a) 3%ige HCl, 2 Stunden 100° laut Tabelle (s. o.): $R_1 = 5,9$, $L_1 = 7,0$. 2 Stunden weiter behandelt und gefunden: $R_2 = 5,52$; $L_2 = 2,36$; $L_3 = 7,57$. Zum Vergleich (laut Tabelle): 3%ige HCl 4 Stunden: $R = 5,48$; $L = 9,55$.

b) Versuche mit 1½%iger HCl 2 Stunden 100° laut Tabelle (s. o.): $R_1 = 4,6$; $L_1 = 1,54$. 4 Stunden weiter behandelt und gefunden: $R_2 = 5,30$; $L_2 = 1,52$; $L_3 = 1,91$. Zum Vergleich (laut Tabelle): 1½%ige HCl, 6 Stunden: $R = 5,5$; $L = 2,76$;

$$L_1 - L_1 = 1,22 \text{ gegen } L_2 = 1,52.$$

Für die Kupferzahl des Rückstandes bedingt dies Kochen mit zuckerhaltiger oder frischer Säurelösung keinen merklichen Unterschied, wohl aber für die Zuckermenge, die in Lösung geht; das war zu erwarten, wenn diese Vermehrung des Zuckers die Differenz einer hydrolytischen und einer Reversionswirkung darstellt. Bei 3%iger Salzsäure ist $L_1 = 7,0$ und steigt durch zweistündiges Kochen für sich auf $L_3 = 7,57$; durch frische Säure wird aus dem Rückstande Zucker entsprechend $L_2 = 2,36$ abgespalten, zusammen beträgt dann die Kupfermenge $L_3 + L_2 = 9,93$. Der Tabellenwert für gleichlange Gesamtkochdauer der zuckerhaltigen Lösung ist 9,55, also die Zunahme aus neu gelöstem Zucker ist im letzteren Falle um 0,38 oder um $\frac{0,38}{2,36} = 16\%$ ge-

ringert. Da die Reversion in der Lösung selbst wegen der starken Verdünnung bei 100° noch keine Rolle spielt, entspricht das einer Hemmung der Spaltung durch den gelösten Zucker, die nur durch Beteiligung derselben an den Reversionsvorgängen in der Kolloidphase (im Rückstande) erkläbarlich ist.

Bei 1½%iger Salzsäure betragen die entsprechenden Werte $L_3 + L_2 = 3,43$ gegen $L = 2,76$; die Zunahme in vier Stunden ist hier für zuckerhaltige Lösung um 0,67 oder um $\frac{0,67}{1,52} = 44\%$ geringer. Da der Reversionsgrad, der mit 3%iger Salzsäure erhaltenen Hydrocellulose bereits erheblich größer war, als der mit 1½%iger Salzsäure hergestellten, so mußte nun beim Kochen mit 1%iger Salzsäure die weitere Reversion im letzteren Falle um so mehr zur Geltung kommen und damit auch der Einfluß des Zuckergehalts der Lösung auf die Reversion im Rückstande.

Die vorstehenden Versuche bestätigen zugleich, daß auch bei der langsam Hydrolyse durch Kochen mit verdünnter Säure aus der Cellulose, ebenso wie es für die Stärke bekannt ist, nicht nur Glykosemoleküle abgespalten werden, sondern auch Kohlehydrate von höherem Mol Gewicht, die dann in Lösung der weiteren Hydrolyse unterliegen¹⁴⁾. Das zeigt die Zunahme der Werte L_3 gegenüber L_1 . Bei zweistündigem Weiterkochen der Lösung für sich steigt die Kupferzahl bei 3% Salzsäure um $\frac{0,57}{7} = 8\%$; in vier Stunden mit 1½%iger Salzsäure um $\frac{0,37}{1,54} = 24\%$. Im ersten Falle ist also die Spaltung schon zuvor weiter verlaufen.

Damit steht das Ergebnis von Polarisation und Glukosazonbestimmung im Einklang. Ein Hydrolysierversuch mit 100 g Ausgangsmaterial und 2 Litern 3%iger Salzsäure 1 Stunde bei 100° lieferte eine Zuckerlösung, die neutralisiert, im Vakuum eingedampft und mit Alkohol kalt extrahiert wurde. Die Polarisation ergab 0,58 g Zucker (auf reine Glukose berechnet) während sich aus dem Reduktionsvermögen nur ein Wert von 0,42 g Glukose ergab. Bei einem weiteren Versuch konnten aus einer ähnlichen Zuckerlösung nur 0,19 g reines Glukosazon erhalten werden, trotzdem sich aus den Kupferwerten 0,35 g Glukose ergaben.

[A. 236.]

¹⁴⁾ I. c. S. 2104.