

Katalysator „Hopcalit“, ein Gemisch von Oxyden des Kupfers, Mangans, Kobalts und Silber, oxydiert. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, ob in dieser Weise mit solchen Mischkatalysatoren Formaldehydbildung zu erreichen sein würde.

Zunächst wurde ein Eisen-Palladium-Katalysator durch Tränken von Silica-Gel mit den Nitraten hergestellt. Nach dem Trocknen und Glühen wurde bei 300° die Masse mit Wasserstoff reduziert. Bei den Versuchen mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch wurde in den Reaktionsgasen die Bildung von Kohlensäure und geringen Mengen Methan beobachtet; Formaldehyd fand sich nicht. Ein Nickel-Eisen-Palladium-Katalysator, in der gleichen Weise auf Bimsstein aufgebracht, ergab ebenfalls keinen Formaldehyd, dagegen fanden sich neben 12 bzw. 27% Kohlensäure bedeutende Mengen (22 bzw. 37%) Methan bei 255 bzw. 310°. Die Neigung des Nickels, die Methanbildung zu fördern, tritt hier wieder deutlich zutage. Es wurden weiter noch Mischungen aus Eisen-Kobalt, Mangan-Kobalt, auch mit Kupfer, auf Magnesiascherben, Ton, Bimsstein niedergeschlagen, und auch Oxyde als Katalysatoren verwendet. Auch hierbei wurde kein Formaldehyd erhalten, sondern die Umsetzung geht damit in der Richtung der Bildung benzinartiger Kohlenwasserstoffe, die in letzter Zeit von Franz Fischer<sup>37)</sup> und seinen Mitarbeitern

<sup>37)</sup> Brennstoff-Chem. 1926/27.

zum Gegenstand besonderer Forschung gemacht worden sind. Wir haben auch noch eine Reihe anderer Versuche mit verschiedenen Metallen unter Zusatz von mancherlei Oxyden angestellt, jedoch ohne Erfolg; die Versuche sollen deshalb hier gar nicht erst angeführt werden.

#### Zusammenfassung.

Die theoretischen Betrachtungen haben erwiesen, daß in Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemengen Formaldehyd nur in Spuren im Gleichgewicht zu erhalten ist. Damit im Einklang stehen die Ergebnisse unserer Versuche und die anderer Autoren, durch die bewiesen wird, daß beim Experiment trotz aller Bemühungen nicht mehr als 1% Formaldehyd auszubringen ist. Die von einigen Autoren behaupteten hohen Ausbeuten beruhen also auf Irrtum. Auch alle Versuche, die darauf abzielten, durch Störung der Gleichgewichtsverhältnisse bessere Ergebnisse zu erzielen, sei es durch Wegfangen der Formaldehyd-Komponente im Status naszens aus dem Gasgleichgewicht, sei es durch „Einfrieren“ des Gleichgewichtes bei hoher Temperatur, oder durch Verlangsamung des Wiederzerfalls des gebildeten Formaldehyds, haben zu keiner Besserung geführt.

Die synthetische Herstellung des Formaldehyds aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen mit Hilfe von Katalysatoren muß damit wohl endgültig als aussichtslos aufgegeben werden. [A. 91.]

### Beschleunigung der Indigoreduktion durch Pyridin.

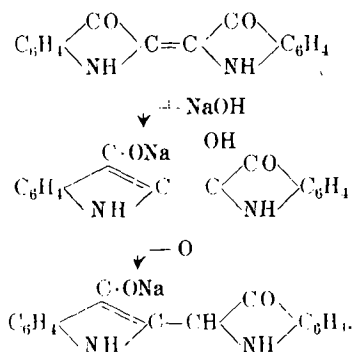
Von Prof. Dr. A. BINZ und Dr. G. PRANGE.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(24. Mitteilung über Indigoreduktion).<sup>1)</sup>

(Eingeg. 10. September 1927.)

Die Rolle des Alkali in der Indigoküpe faßte man früher so auf, als sei es lediglich ein Lösungsmittel für das durch Reduktion entstandene Indigweiß. Nach A. Binz ist der Vorgang ein anderer, indem das Alkali an Indigo addiert, und dem entstandenen Additionsprodukt Sauerstoff entzogen wird.



<sup>1)</sup> 23. Mitteilung s. Binz u. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1691 [1913]. — Wie aus dem Franz. Pat. 518 833 (Chem. Ztrbl. 1921 IV, 518, vgl. D. R. P. 393 781) hervorgeht, beginnt man in neuerer Zeit eine Verwendung des Pyridins beim Färben in Betracht zu ziehen, obzwar nach dem betreffenden Patent (Freiberger) nur zur Erleichterung des Benetzens von Geweben. Da ich indessen mit der Möglichkeit rechne, daß die Beschleunigung der Indigoreduktion durch Pyridin in neueren Patentanmeldungen eine Rolle spielt, so stelle ich fest, daß ich die merkwürdige Wirkung des Pyridins bei der Reduktion von Indigo einerseits mit Schwefelwasserstoff, andererseits mit Diformaldehyd-sulfoxylsäure bereits vor vielen Jahren gefunden und darüber am 3. Mai 1913 und am 2. Juli 1916 der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik Mitteilung gemacht habe. Äußere Gründe verzögerten die Veröffentlichung.  
A. Binz.

Das saure Indigweißnatrium kann man sich in der Keto- oder in der Enolformel vorstellen; mit mehr Alkali entsteht das schwerer lösliche Indigweißsalz.

Diese Auffassung<sup>2)</sup> vom Wesen der Verküpfung hat sich durch ein erneutes Studium der altbekannten Reaktion zwischen Indigcarmin (indigo-disulfosaures Natrium) und Schwefelwasserstoff bestärken lassen. Letzteres Agens wirkt auf Indigcarmin sehr träge ein. Man muß erwärmen<sup>3)</sup>, um indigweiß-disulfosaures Natrium zu bekommen; dagegen fanden wir, daß Schwefelwasserstoff sofort schon in der Kälte zu vollkommener Reduktion führt, wenn Spuren einer Base hinzugefügt werden. Da indigweiß-disulfosaures Natrium in Wasser löslich ist, also nicht wie Indigweiß die Anwesenheit von Alkali zur Löslichmachung erfordert, so spricht die Beschleunigung der Reduktion von Indigcarmin durch Basen für die oben mitgeteilte Theorie.

Durch diese Beobachtung wird auch die von Binz und Marx mitgeteilte<sup>4)</sup> Beschleunigung verständlich, welche die Reduktion von Indigcarmin durch Formaldehyd-sulfoxylat bei Gegenwart von Cyankalium erfährt. Offenbar liegt hier nichts anderes vor als der Einfluß des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis.

<sup>2)</sup> Binz u. Walter, Chemische Ind. 26, 248 [1903]. — Eine Zusammenstellung der übrigen Arbeiten von Binz und Mitarbeitern s. im Ergänzungswerk zu Muspratts Chemie in dem Aufsatz „Küpenfärberei“. Vgl. ferner P. Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1035 [1908] und D. R. P. 158 625, 219 732 [1903], B. A. S. F.

<sup>3)</sup> Schützenberger, Traité de matières colorantes I, 531 [1867].

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2350 [1910].

Welche Base man bei der Reduktion von Indigocarmin durch Schwefelwasserstoff zusetzt, ob Natronlauge oder Ammoniak oder Anilin oder Pyridin usw., ist qualitativ gleichgültig. Überträgt man dagegen die Reaktion auf Indigo, so erscheinen Pyridin und Piperidin in einer Sonderstellung.

Indigo, in Wasser aufgeschlämmt, wird von Schwefelwasserstoff nicht reduziert. In verdünnter Natronlauge geht die Reduktion sehr langsam vonstatten, rasch in alkoholischer Natronlauge<sup>5)</sup>, sehr rasch aber wird Indigo in Pyridin von Schwefelwasserstoff reduziert und am raschesten in Piperidin. Die entsprechende Erscheinung beobachtet man mit Thiolen bei Gegenwart von Pyridin oder Piperidin. Besonders glatt wird Indigo bei Gegenwart von Pyridin und Pyridinchlorhydrat durch Einrühren von festem Hydrosulfit umgesetzt.

Man könnte denken, die genannten Amine beschleunigten die Indigoweißbildung deshalb, weil sie den Indigo spurenweise lösen. Wenn das so wäre, so könnte man vom Anilin die gleiche Wirkung erwarten, denn es löst Indigo spurenweise und beschleunigt die Reduktion von Indigocarmin durch Schwefelwasserstoff. Indigo in Anilin wird aber durch Schwefelwasserstoff und durch Thiole gar nicht verändert. Vor allem aber ist die Beschleunigung durch Lösung deshalb unwahrscheinlich, weil Pyridin in kleinen Mengen auch in der gewöhnlichen wässrigen alkalischen Küpe die Reduktion befördert, also unter Umständen, wo Pyridin als Lösungsmittel weder für Indigo noch — im Sinne der alten Auffassung — für Indigoweiß in Betracht kommt, da ja verdünnte Natronlauge zugegen ist, welche das Indigoweiß löst. Die betreffenden Versuche wurden mit Hydrosulfit, Natriumsulfid, Formaldehydsulfoxylat, Glucose in verdünnter Natronlauge durchgeführt. Stets verursachte Zusatz kleiner Pyridinmengen raschere Reduktion.

Ein Gegenstück zu dieser sonderbaren Pyridinwirkung ist die von W. Schneider beschriebene<sup>6)</sup> Bildung von Thio-hexosen bei der Behandlung von Monosacchariden in Pyridin mit Schwefelwasserstoff. Vielleicht liegt eine katalytische Erscheinung vor.

#### Experimenteller Teil.

Alle Reduktionsversuche wurden in schmalen zylindrischen Gefäßen gemacht, so daß die reoxydierende Wirkung der Luft wenig zur Geltung kam.

##### 1. Reduktion von Indigocarmin unter Zusatz von Basen.

0,02 g Indigocarmin (techn.) in 10 ccm Wasser werden im Verlauf von 20 Minuten nicht sichtbar reduziert, wenn man in der Kälte Schwefelwasserstoff einleitet. Dagegen findet binnen  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute vollkommene Entfärbung statt, wenn man unter Einleiten von Schwefelwasserstoff je 0,005 g von einer der folgenden Basen hinzufügt: Natriumhydroxyd, Ammoniumhydroxyd, Pyridin, Piperidin, Collidin, Chinolin, Anilin, und Dimethylanilin.

Ermäßigt man die Mengen der Basen auf 0,0025 g; so werden Chinolin und Dimethylanilin unwirksam, Anilin wirkt noch nach etwa 4 Minuten.

Bei einer weiteren Ermäßigung auf 0,001 g hört auch der Einfluß von Piperidin, Pyridin und Collidin auf. Dagegen führten Natriumhydroxyd und Ammoniak auch

noch in dieser Verdünnung zu vollkommener Entfärbung durch Schwefelwasserstoff.

Die Zugabe der Basen erfolgte durch Hineinpipettieren von je 1 ccm entsprechend verdünnter Lösungen.

##### 2. Reduktion von Indigo mit Schwefelwasserstoff und Thiolen bei Gegenwart von Basen.

1 g Indigo mit 1,5 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser wird durch Schwefelwasserstoff nur langsam und unvollkommen reduziert. Vollkommene, wenn auch langsame Reduktion findet statt, wenn an Stelle des Wassers Methylalkohol genommen wird; es entsteht eine braune Lösung von Indigoweiß gemischt mit Schwefel. Besser als Methylalkohol ist Pyridin, und noch besser Piperidin: 1 g Indigo, in 20 ccm Pyridin aufgeschlämmt, wird durch Schwefelwasserstoff in 10 Minuten quantitativ reduziert; in der gleichen Menge Piperidin dauert es nur 5 Minuten. Dagegen führen Chinolin, Anilin, wässriges und alkoholisches Ammoniak zusammen mit Schwefelwasserstoff nicht zur Indigoweißbildung.

1 g Indigo in 20 ccm Piperidin wird durch 6 ccm Thio-essigsäure sofort reduziert, desgleichen durch 8 ccm Thiophenol. Es entsteht unter Erwärmung eine braune Lösung, aus der sich beim Erkalten Indigoweiß ausscheidet. Pyridin und Collidin an Stelle des Piperidins führen erst nach etwa 22 Stunden zu dem gleichen Ergebnis, Äthylmercaptan nach etwa 80 Stunden. Chinolin und Anilin sind wirkungslos. Natriumhydroxyd (14 g in 48 ccm Wasser und 20 ccm Äthylalkohol) mit 6 g Thio-essigsäure und 1 g Indigo geben nach 22 Stunden eine starke Küpe, mit Thio-phenol dagegen gar keine. Ammoniak in derselben Konzentration erweist sich noch nach 48 Stunden als fast (mit Thio-essigsäure) oder ganz (mit Thio-phenol) unwirksam.

Bei der Reduktion von Indigo mit Schwefelwasserstoff oder Thiolen wird die Wirkung des Pyridins stark beeinträchtigt, wenn man die dem Pyridin gleiche Menge Wasser zusetzt. Bei 3 Teilen Wasser auf 1 Teil Pyridin tritt keine Reduktion mehr ein.

##### 3. Reduktion mit Hydrosulfit, Pyridin und Salzsäure.

Rasch und einfach läßt sich Indigo folgendermaßen reduzieren: 1 g Indigo wird mit einem erkalteten Gemisch von 15 ccm Pyridin und 5 ccm rauchender Salzsäure unter Zusatz von 1 g Hydrosulfit in einem Reagenzglas verrührt. Nach etwa 15 Minuten ist der Farbstoff in Indigoweiß übergegangen, welches etwa zur Hälfte in Lösung bleibt. Stellt man das Reagenzglas ins Wasserbad, so entsteht eine braune Lösung von Indigoweiß. Dieses kommt in schönen weißen Flocken zum Vorschein, wenn man das Reaktionsgemisch in etwa 500 ccm Wasser gießt, welches man vorher von Sauerstoff befreit hat. Es geschieht dies mit einigen Tropfen Indigocarminlösung als Indikator und dann durch Zugabe von wenig Hydrosulfitpulver bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Dieser Versuch dürfte sich für die Vorlesung oder das Praktikum eignen und hat den Vorteil, daß Indigoweiß in reiner Form sichtbar wird, während man beim Ansäuern einer Küpe meistens mißfarbene grüne Flocken erhält.

Ebenso leicht wird Indigo reduziert, wenn man eine ätherisch-alkoholische Lösung von Diformaldehydsulfoxylsäure<sup>7)</sup> mit Pyridin ausschüttelt und die Pyridinschicht mit dem Farbstoff verrührt.

<sup>5)</sup> Vgl. Binz, Ztschr. angew. Chem. 19, 1415 [1906].

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1639 [1916]; 52, 2131 [1919].

<sup>7)</sup> Bereitet nach Binz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 1274 [1917].

## 4. Küpenansätze mit Pyridin.

Bei Gegenwart von Natronlauge wie bei der gewöhnlichen Verküpfung wurden folgende Versuche angestellt:

Je 1,0 g Indigo mit je 2,0 g Hydrosulfit und 4 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser mit wechselnden Mengen Pyridin (s. u.) gaben nach einstündigem Stehen in der Kälte Küpen, aus denen oberhalb des Bodensatzes je 10 ccm unter Leuchtgas mit der Pipette<sup>\*)</sup> klar entnommen wurden. Oxydieren und Filtrieren auf gewogenem Filter ergaben:

Pyridin im ganzen ccm	reduzierter Indigo in 10 ccm g
4	0,0946
2	0,0584
0	0,0070

Die hieraus ersichtliche beschleunigende Wirkung des Pyridins äußert sich auch bei solchen Reduktionsmitteln, die sonst unter den in der Küpe herrschenden Arbeitsbedingungen unbrauchbar sind:

Je 1 g Indigo mit 3,6 g Formaldehydsulfoxylat (techn.) und 5,2 g Natriumhydroxyd mit Wasser in 100 ccm mit wechselnden Mengen Pyridin

<sup>\*)</sup> Vgl. Knudsen, Chem.-Ztg. 1897, 637. -- Binz u. Rung, Ztschr. angew. Chem. 1899, Heft 21.

gaben nach zweistündigem Stehen bei 70° und dann 24stündigem Stehen in der Kälte:

Pyridin im ganzen ccm	reduzierter Indigo in 10 ccm g
4	0,0320
2	0,0319
0	0,0052

Je 1,9 g Indigo mit 4,5 g Natriumhydroxyd und 5,7 g Glucose mit Wasser in 100 ccm und mit wechselnden Pyridinmengen 10 Minuten auf 65–80° erwärmt ergaben:

Pyridin im ganzen ccm	reduzierter Indigo in 10 ccm g
4	0,0304
2	0,0146
0	0,0026

Je 1 g Indigo mit 4,5 g Natriumhydroxyd und 5,7 g Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) mit Wasser in 50 ccm und mit wechselnden Pyridinmengen zwei Stunden bei 80° erwärmt ergaben:

Pyridin im ganzen ccm	reduzierter Indigo in 10 ccm g
3,6	0,0203
1,9	0,0102
0	—

[A. 129.]

## Die Bildung von „Oxycellulose“ neben Kohlensäure aus Cellulose.

Von Prof. Dr. Hugo Ditz.

Deutsche Technische Hochschule Prag.

(Eingeg. am 21. Oktober 1927.)

Die kürzlich in dieser Zeitschrift von W. Scharwin und A. Pakschwer<sup>1)</sup> veröffentlichten Versuche über die Einwirkung des Sonnenlichtes und des Lichtes einer Quecksilberquarzlampe auf Cellulose (Baumwollgewebe oder Filtrierpapier) in Sauerstoffatmosphäre ergaben, daß das Gewebe dabei eine bedeutende Verminderung seiner mechanischen Reißfestigkeit erfährt, alle Reaktionen der Oxycellulose zeigt und daß als gasförmiges Produkt der stattfindenden Lichtoxydation Kohlensäure entsteht. Er wird darauf hingewiesen, daß man die entstehende Kohlensäure als Resultat des Zerfalls der zuerst entstandenen Oxycellulose ansehen könne, es aber auch möglich sei, „daß das Entstehen der Oxycellulose selbst (und nicht nur in unseren Versuchen) das Resultat der Oxydation der Cellulose ist, welche mit Abspalten von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure vor sich geht.“

Die Bildung von Kohlensäure als Oxydationsprodukt der Cellulose unter gleichzeitiger Bildung von Oxycellulose ist bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, unabhängig von der Lichteinwirkung, schon vor längerer Zeit festgestellt worden. Vor etwa 20 Jahren habe ich<sup>2)</sup> bei Versuchen über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose unter den auftretenden Reaktionsprodukten neben Oxycellulose Kohlensäure nachgewiesen. Wurde, wie angegeben<sup>3)</sup>, z. B. eine 20%ige Ammoniumpersulfatlösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Filtrierpapier erhitzt, so entstand

beim Einleiten der dabei entwickelten Gase in frisch filtriertes Barytwasser sofort eine starke Trübung, und nach kurzer Zeit ein beträchtlicher Niederschlag von Bariumcarbonat. Ebenso war beim Erhitzen von 10%iger Persulfatlösung mit Filtrierpapier (mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure) in den fortgehenden Gasen Kohlensäure nachweisbar. Ähnlich wie Filtrierpapier verhielten sich Verbandwatte, Sulfitcellulose und Leinwand, wenn auch der Grad der Kohlensäurebildung nicht in allen Fällen gleich und anscheinend auch von der physikalischen Beschaffenheit der Cellulose abhängig war.

Die bei der Einwirkung von schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung (bei 60–80°) erhaltene oxydierte Cellulose gab nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser die Reaktionen der Oxycellulose, enthielt eine wasserunlösliche Säure, nachweisbar durch den Farbumschlag der mit Methylorange versetzten wässrigen Suspension bei Zusatz von Neutralsalzen starker Säuren (Chlorid, Bromid usw.<sup>4)</sup>), und gab mit Jodkaliumstärkelösung eine Blaufärbung, was auf die Gegenwart eines Peroxydes hinwies. In den fortgehenden Gasen wurde, wie erwähnt, Kohlensäure nachgewiesen, und diese enthielten außerdem, da sie aus Kaliumjodidlösung Jod zur Ausscheidung brachten, merkliche Mengen aktivierten Sauerstoff, was sich auch aus dem Geruch erkennen ließ. Bei der Oxydation von Cellulose durch Ammoniumpersulfatlösung tritt also auch unter den Oxydations-

<sup>1)</sup> W. Scharwin u. A. Pakschwer, Beiträge zur Oxydation der organischen Farbstoffe und der Cellulose unter der Einwirkung des Lichtes, Ztschr. angew. Chem. 40, 1008 [1927].

<sup>2)</sup> H. Ditz, Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose I., Chem.-Ztg. 31, 833, 844, 857 [1907]; Journ. prakt. Chem., Neue Folge, 78, 343 [1908].

<sup>3)</sup> Vgl. Journ. prakt. Chem. 78, 352 ff. [1908].

<sup>4)</sup> Von Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 545 [1921], wurde dieser von mir angegebene Säurenachweis zur Unterscheidung von Oxycellulose und Hydrocellulose empfohlen. Bald nach Erscheinen dieser Abhandlung habe ich gemeinschaftlich mit Rudolf May auch einige quantitative Versuche über diese „Neutralsalzwirkung“ bei oxydierter, oxycellulosehaltiger Cellulose durchgeführt, deren Ergebnisse bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden sollen.