

188. E. C. C. Baly und J. C. Chorley: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die Lignocellulosen.

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Aus den Untersuchungen von Cross und Bevan, deren Resultate kürzlich in einer Monographie (»Cellulose«, Longmans, London 1895) zusammengefasst sind, geht hervor, dass die Lignocellulosen nicht Gemische von Cellulose und »incrustirenden Substanzen« sind, sondern vielmehr esterartige Verbindungen von Cellulose mit dem Complex von Gruppen, welchen man zweckmässig unter der Bezeichnung »Nichtcellulose« zusammenfassen kann. (loc. cit. S. 155—161.)

Die Reaction zwischen den Lignocellulosen und verdünnter Salpetersäure, welche von den genannten Chemikern untersucht worden ist¹⁾, verläuft, wie sich herausstellte, in der Hauptsache zwischen der Säure und dem letzterwähnten Complex, indem die Cellulose lediglich als unveränderter Rückstand abgetrennt wird. Die hervorstechendste Seite der Reaction ist diese scharfe Trennung der beiden Gruppen von Bestandtheilen, das grössere Interesse aber richtet sich auf die Aufklärung der complicirten Reactionen, durch welche die Nichtcellulosegruppen oxydirt und zum grössten Theil zu löslichen Abkömmlingen hydrolysirt werden. Wir haben diese Aufgabe unternommen und unsere Untersuchungen waren hauptsächlich auf eine quantitative Bestimmung der gasförmigen Producte gerichtet.

Es ist früher festgestellt worden (loc. cit.) 1) dass die charakteristischeren von den gasförmigen Producten salpetrige Säure und Cyanwasserstoffsäure sind, wodurch also eine directe Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff angezeigt wird; 2) dass die specifische Zersetzung abhängig ist von der Gegenwart von salpetriger Säure und dass sie durch Zusatz von Harnstoff vollkommen zum Stillstand gebracht wird; 3) dass die zerstörende Oxydation der Nichtcellulose sich auf einen kleinen Theil ihrer constituirenden Gruppen beschränkt, denn die Reaction wird durch eine verhältnissmässig geringe Säuremenge bei beträchtlichen Verdünnungen (3 bis 5 pCt. HNO_3) und niederen Temperaturen vollendet; ferner ist auch die Quantität der bei der Reaction sich bildenden gasförmigen Kohlenstoffverbindungen verhältnissmässig gering; 4) endlich, dass die mit den Nichtcellulosegruppen verbundene Stickstoffmenge in jedem Stadium der Zersetzung verhältnissmässig gering ist.

Wir haben zu unseren Versuchen Buchenholz angewandt, da dasselbe einen Repräsentanten der Klasse der vollkommen verholzten Fasern darstellt. Die Menge der Salpetersäure betrug in der Regel 33 pCt. (HNO_3) von dem Gewicht des Holzes in 10 procentiger wäss-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1772. Proc. Chem. Soc. 96, 61.

riger Lösung und die Reactionsbedingungen waren 4 bis 5stündiges Erhitzen im Wasserbade, wodurch die Zersetzung bis zur äussersten Grenze geführt wird, d. h. bis zur fast vollkommenen Elimination des Stickstoffs in Gestalt gasförmiger Producte.

Die gasförmigen Zersetzungsproducte waren Kohlenoxyd, Kohlen-säure, Stickstoffdioxyd (N_2O_4), Stickoxyd (N_2O_2), Stickoxydul (N_2O), Stickstoff und Cyanwasserstoffsäure. Ihre gesonderte Bestimmung bot nicht geringe analytische Schwierigkeiten.

Im Folgenden geben wir einen kurzen Umriss der angewandten Methoden. Die Reaction wurde in einem Glaskolben vorgenommen und die Producte in der folgenden Reihenfolge durch Absorptionsgefässe geleitet:

a) Verdünnte Schwefelsäure, welcher eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali zugesetzt war, stets in geringem Ueberschuss (Gemeinsame Bestimmung von N_2O_4 und HCN)¹⁾.

b) Die Gase werden darauf über Chlorcalcium getrocknet und passirten dann

c) gewogene Röhren, welche Natronkalk enthielten (Bestimmung der Kohlensäure).

d) Die übrig bleibenden Gase wurden über Quecksilber aufgefangen und nach der folgenden Methode analysirt:

1. Stickoxyd, nach Hinzufügung von Sauerstoff und Absorption des Stickstoffdioxyds.

2. Kohlenoxyd; ein bekanntes Volum Wasserstoff wurde hinzugefügt und nach der Explosion und Absorption durch Kalilauge wurde das Kohlenoxyd aus der gesammten Contraction berechnet. Es wurde angenommen, dass Wasserstoff und Sauerstoff sich mit einander unter Anschluss des Stickoxyduls verbinden.

3. Stickoxydul; eine zweite Explosion lieferte die Daten zur Berechnung des Gehalts an diesem Gase.

4. Stickstoff wurde aus dem ursprünglichen Gas berechnet.

Es erscheint uns unnöthig, alle Einzelheiten dieser analytischen Methoden aufzuführen; dieselben sind in einer Abhandlung enthalten, welche gleichzeitig den »Chemical News« eingesandt worden ist.

Die Zusammensetzung des über Quecksilber aufgefangenen und in der beschriebenen Weise analysirten Gasgemenges war die folgende:

$$\begin{array}{r} N_2 = 46.36 \text{ pCt.} \\ N_2O = 21.87 \text{ } \text{ } \\ N_2O_2 = 21.69 \text{ } \text{ } \\ CO = 9.87 \text{ } \text{ } \\ \hline 99.79 \text{ pCt.} \end{array}$$

¹⁾ Die Blausäure wurde in unabhängigen Versuchen gesondert als Cyan-silber bestimmt; aus 9 g Holz und 35 ccm 10procentiger Salpetersäure betrug die erhaltene Menge 0.58 g = 0.116 g HCN.

Bei Berechnung der Resultate auf die ursprünglichen Gewichtsmengen der reagirenden Substanzen — Holz und Salpetersäure — musste das in den Absorptionsgefässen und in den Reaktionskolben zurückbleibende Volum in Rechnung gezogen werden und zwar unter der Annahme einer mehr oder weniger gleichartigen Zusammensetzung. Die Einzelheiten dieser Berechnungen sind in unserer zweiten Mittheilung (s. o.) vollständig wiedergegeben und lassen wir dieselben daher hier aus. Wir gehen sogleich zur Aufstellung der vollständigen Resultate über:

Quantität des Buchenholzes: 9 g (bei 100° getrocknet).

» der Salpetersäure: 35 g von 9.64 pCt. HNO_3 .

Reactionsbedingungen: Vierstündiges Erhitzen bei 95—100°.

Bestimmung der gasförmigen Producte:

	ccm	Procente	Gewicht	Stickstoff- gehalt	Kohlenstoff- gehalt
N_2 . . .	212	18.3	0.266	0.266	—
N_2O . . .	109	9.4	0.215	0.137	—
N_2O_2 . . .	108	9.3	0.144	0.067	—
N_2O_4 . . .	383	33.2	0.789	0.240	—
1) HCN . . .	96	8.3	0.116	0.060	0.051
CO_2 . . .	199	17.2	0.393	—	0.107
CO . . .	49	4.3	0.061	—	0.026
	1156	100.0	1.984	0.770	0.184

In Betreff der Genauigkeit der in der obigen Tabelle enthaltenen Resultate ist das Folgende zu bemerken. Da die Verbindungen CO_2 , HCN und N_2O_4 direct bestimmt wurden, so kann man diese Resultate als innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen genau ansehen. Bei Berechnung des Restes war es nothwendig, wie bereits erwähnt, gewisse Annahmen zu machen, welche grössere Fehler im Gefolge haben. Der Annäherungswerth lässt sich schätzen, wenn man die Daten für den Stickstoff in Rechnung zieht. Der in Gestalt von Salpetersäure angewandte Stickstoff betrug 0.750 g, die aus dem bestimmten entwickelten Volum Stickstoff und stickstoffhaltiger Verbindungen sich berechnende Stickstoffmenge beträgt 0.770 g. Wenn man die ungewöhnlichen Complicationen, welche hier auftreten, sowie den Zweck dieses Theils unserer Beobachtungen in Betracht zieht, so sind die Resultate genau genug, um das hauptsächlichliche Wesen der Zersetzung festzustellen.

1. Da die Verbindungen N_2O_4 und N_2O_2 zusammen 52.4 pCt. des Stickstoffs der angewandten Salpetersäure darstellen, so geht

1) Jedes dieser drei Gase wurde für sich in der oben beschriebenen Weise bestimmt, die übrigbleibenden Gase waren die Bestandtheile des Gemenges (d), welches über Quecksilber aufgefangen wurde.

daraus hervor, dass derjenige Theil der Salpetersäure, welcher einer vollständigen Desoxydation unterliegt, 20 pCt. vom angewandten Holz beträgt.

2. Man kann annehmen, dass die Holzsubstanz annähernd 50 pCt. Kohlenstoff enthält. Von 4.5 g Kohlenstoff in 9 g Holz werden also 0.138 g durch Zersetzung zu gasförmigen Producten oxydirt, d. h. nur 2.95 pCt.

Bevor wir endgültige Schlussfolgerungen betreffs des Mechanismus der Reaction ziehen, haben wir uns mit den rückständigen Producten zu beschäftigen.

Bei dem oben beschriebenen Versuch wurden die folgenden bestimmt:

a) Faseriger Rückstand: Die am Ende übrigbleibende Faser des Holzes im Zustand annähernd reiner Cellulose	48.00 pCt.
b) Flüchtige Säure: Hauptsächlich Essigsäure, berechnet auf Essigsäure	11.80 »
c) Oxalsäure: Als Calciumsalz in essigsaurer Lösung gefällt	3.84 »
d) Lösliche Abkömmlinge der Nichtcellulose	26.16 »
	<hr/>
	89.80 pCt.

a) Ueber diesen »Cellulose«-Rückstand braucht nur wenig gesagt zu werden. Er enthält Oxycellulosegruppen, denn er liefert bei der Destillation mit Salzsäure (spec. Gew. 1.06) 4.5 pCt. Furfurol. Bei der Behandlung mit Nitrirungssäure wurde ein hoch nitrites Product erhalten. Es mag hier der folgende Versuch, der in Vergleich mit Baumwolle ausgeführt wurde, angeführt werden.

	Ausbeute in Procenten der Cellulose	Stickstoffgehalt des Products
Buchenholzcellulose . . .	170.4	12.91 pCt.
Baumwollcellulose . . .	174.0	12.96 »

Beim kurzen Behandeln (3 Minuten) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 allein, und darauffolgendes Eintauchen in kaltes Wasser:

Ausbeute an Nitroproduct 140.3 pCt. enthaltend 11.0 pCt. N.

b) Die flüchtige Säure. Es wurde eine grössere Anzahl von Bestimmungen dieser Producte ausgeführt, wobei sowohl das Verhältniss der Säuremenge zu der des Holzes als auch die Dauer der Digestion variirt wurde. In den Fällen, wo die löslichen Producte Stickoxydrückstände enthielten, wurden die Lösungen mit Eisen (Draht) bei Gegenwart von Schwefelsäure behandelt und destillirt. Das von Stickstoffsäuren freie Destillat wurde mit Normalsodalösung titirt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 8 und 12 pCt., auf Essigsäure

berechnet. In einigen Fällen wurden die Lösungen vor der Destillation mit Permanganat oxydirt; doch wurden dadurch die Ausbeuten an flüchtiger Säure nicht beeinflusst.

Es wurden auch vergleichende Versuche mit anderen typischen Lignocellulosen ausgeführt. Jute, welche dieselben allgemeinen Eigenschaften hat wie Buchenholz, gab ebenso hohe Ausbeuten (12 pCt.), Fichtenholz dagegen, welches einen vollkommen andern Typus der Verholzung darstellt, ergab niedrige Ausbeuten (3 — 4 pCt.). Diese Resultate stimmen mit denjenigen überein, welche bei der trockenen Destillation erhalten wurden.

c) Die Oxalsäure ist nur in geringer Menge vorhanden — 3 — 4 pCt. des Holzes. Wenn man diese Menge zu derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenoxyds hinzurechnet, welche zusammen die Producte der zerstörenden Oxydation darstellen, so lässt sich der Theil der Lignocellulose, welcher dieser vollständigen Auflösung anheimfällt, zu 10 pCt. annehmen.

d) Beim Verdampfen der Lösung der löslichen Nebenproducte der Reaction erhält man einen gelben gummiartigen Rückstand, ein Gemenge schlecht definirter Körper von ausgesprochen saurem Charakter. Alle Versuche, diesen Complex in die gut definirten zweibasischen Säuren mit sechs oder fünf Kohlenstoffatomen überzuführen, schlugen fehl. Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure unter sorgfältig geleiteten Bedingungen findet eine weitere beträchtliche Bildung von Oxalsäure neben flüchtigen Säuren und Oxyden des Kohlenstoffs statt.

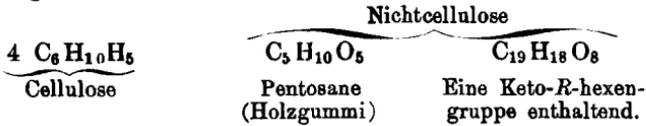
Beim Schmelzen mit Alkalihydraten bei 250° wird der Complex in Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure aufgespalten. Aromatische Producte werden nicht gebildet.

Die bei der ursprünglichen Reaction direct erhaltenen Producte zeigen noch viele von den wesentlichen Merkmalen der als Nicht-cellulose bezeichneten Bestandtheile des ursprünglichen Holzes, insbesondere die Eigenschaft, zu Furfurol condensirt zu werden.

Es scheint daher, dass im Allgemeinen die ersten Gruppen, welche bei der ursprünglichen Reaction angegriffen werden, die Keto-*B*-hexenmoleküle der Lignocellulose sind; diese fallen schliesslich der zerstörenden Oxydation anheim. Darauf werden zunächst die Pentosane und die β -Cellulosen angegriffen und unter gleichzeitiger, je nach der Dauer und Temperatur der Reaction grösserer oder geringerer Oxydation aufgelöst.

Ohne zu versuchen, eine exacte Formulirung der Reactionen zu geben, wollen wir die so festgestellten numerischen Beziehungen in angenäherten Molecularverhältnissen folgendermaassen zusammenstellen.

Die Lignocellulose lässt sich auffassen als:



Wenn man nur denjenigen Theil der Salpetersäure in Rechnung zieht, welcher zu Stickoxydul und Stickstoff desoxydirt wird, so ist das Molecularverhältniss 4 HNO_3 .

Die Reaction besteht also in der Hauptsache in der zerstörenden Oxydation der einen Ketohexengruppe des Nichtcellulosecomplexes. Die Essigsäure bildet sich zum Theil aus dieser Gruppe im Verein mit Methylrückständen, welche aus den damit verbundenen Gruppen stammen.

Die Salpetersäure wird in folgender Weise umgesetzt:



Wenn man für die Hexengruppe die angenäherte Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8$ annimmt und in Betracht zieht, dass der Kohlenstoffsechsering unter gleichzeitiger Vereinigung von COOH und CH_3 zersetzend oxydirt wird, so stellt sich das moleculare Verhältniss dieser charakteristischen Producte wie folgt:



d. h. von den 6 Kohlenstoffatomen werden zwei als Essigsäure abgespalten. Der Rest wird in gleicher Weise oxydirt und nach der Oxydation werden zwei Kohlenstoffatome als CO und CO_2 in Freiheit gesetzt und zwei bleiben als Oxalsäure zurück.

Die übrigen Gruppen der complexen Lignocellulosen, welche oben formulirt sind, werden in folgender Weise aufgelöst.

Die Cellulose wird unlöslich abgeschieden und zwar in dem ungefähren Verhältniss ¹⁾ $4 \text{ C}_6 \text{ H}_{10} \text{ O}_5$, das Pentosan wird gelöst und der Rückstand des Lignosecomplexes wird gleichfalls hydrolysiert und gelöst.

Unter den oben beschriebenen Reactionsbedingungen ist die Auflösung der Nichtcellulose eine vollständige. Die Reaction kann andererseits leicht bis zu jedem beliebigen Grenzstadium geführt und die Isolirung der Cellulose durch Behandlung mit alkalischen Lösungen vervollständigt werden.

Die Reactionen behalten jedoch ihre specifischen Merkmale selbst bei sehr weitgehenden Veränderungen der Versuchsbedingungen bei; in allen Fällen sind es die für die verholzten Cellulosen speciell charakteristischen ungesättigten Gruppen, welche für sich allein und in specifischer Weise angegriffen werden.

Laboratorium der Herren Cross und Bevan, London W. C.

¹⁾ Die Cellulose unterscheidet sich, wie nochmals erwähnt werden mag, von der typischen Cellulose von dieser Formel dadurch, dass sie nur 43 pCt. Kohlenstoff enthält und beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure 4 — 5 pCt. Furfurol liefert.