

61. R. O. Herzog und G. Lundberg: Über Veresterung und Mercerisation der Cellulose. (Ein Beitrag zur Kenntnis topochemischer Reaktionen.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 19. November 1923; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar 1924.)

1. Seitdem Groß und Beyan¹⁾ ein Monoacetat und -benzoat der Cellulose beschrieben haben, ist in der Literatur wiederholt von solchen Produkten die Rede, wobei gemäß den Angaben der englischen Autoren folgende Eigenschaften als Charakteristika angeführt werden: In den Estern ist die ursprüngliche Struktur der Fasern erhalten geblieben; meist wird die Faser-**masse** als brüchig bezeichnet; das Reaktionsprodukt ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in den cellulose-lösenden Agenzien.

Es wurde eine Anzahl systematischer Versuche mit Variation der Bedingungen angestellt, sowohl mit Anhydriden, als auch mit Chloriden aliphatischer und aromatischer Säuren, mit verschiedenen Kontaktsubstanzen und Zusätzen (H_2SO_4 , $ZnCl_2$, Kontaktpalter²⁾), organischen Basen usw.). Als Ausgangsmaterial diente natürliche Faser, evtl. nach Mercerisation, oder Kunstfaser. Wiederholt gelang es, Produkte herzustellen, deren Analysenwerte die Zusammensetzung von Monoestern zu errechnen gestattete, und zu deren Beschreibung die oben angegebene Charakteristika verwendbar waren. Genauere Prüfung lehrte aber, daß nur mehr oder weniger tief die Oberflächenschicht der Faser umgesetzt, der Kern unangegriffen geblieben war.

So ließ sich z. B. beim Acetat die umgesetzte Außenschicht mittels Nitro-benzols ablösen, zurück blieben von der ursprünglichen Cellulose nicht unterscheidbare unveresterte Fasern. Ein Teil des Reaktionsproduktes war im Veresterungsreagens gelöst. Die Röntgen-Aufnahme eines Benzozates ergab das Bild unveränderter Cellulose. Die Analyseergebnisse kamen also durch Summierung der Werte für die weitergehend veresterte Oberflächenschicht und den unveränderten Cellulosekern zu Stande. Die Esterbildung findet von der Oberfläche in die Tiefe schichtenweise mit der fortschreitenden Veresterung, unter Auflösung des gebildeten Celluloseesters, statt, wie in einem heterogenen System³⁾.

Ein Vergleich (Acetylierung mittels Chlorids bei Gegenwart von Eisessig und Pyridin, bei 80° im geschlossenen Gefäß 40 Stdn. geschüttelt). zwischen Ramiefasern und verschiedenen Arten Kunstseide, die Röntgenspektrographisch untersucht waren, lehrte, daß für den Reaktionsfortschritt nicht der Grad der Ordnung der Krystalliten, sondern die chemische und physikalische Vorgeschichte (Dispergierung) der Cellulose maßgeblich ist.

¹⁾ Cell., S. 32; Research I, 34, 35.

²⁾ vergl. R. Escalès und H. Levy, Kunststoffe 13, 25 [1923].

³⁾ vergl. auch E. Grün und F. Wittka, Z. Ang. 34, 645 [1921]. — Der Fortschritt der Reaktion hängt von den Geschwindigkeiten der Diffusion (des Reagens in die Faser), der Esterbildung und der Auflösung des löslichen Esteranteils ab, die Diffusionsgeschwindigkeit von der Quellbarkeit der Cellulose und der Ester im Veresterungsreagens, vorausgesetzt natürlich, daß keine sekundären Einflüsse mitwirken, wie es aber gerade hier der Fall ist.

Tabelle.

Faser	Ramie	Vistra	Vicose	Kupferseide	Nitroseite
Röntgen-Befund	Punkt-diagramm	Debye-Scherrer-Kreise mit Richtungseffekt	Debye-Scherrer-Kreise ohne Richtungseffekt	Punktogramm teilweise zu Streifen degeneriert	Debye-Scherrer-Diagramm, wenig ausgeprägt
Acetylierte Cellulose i. %	14.6	27	28	33	44

Ähnliche Resultate wurden auch bei anderen Versuchen erhalten. Versuche mit Vistra haben Unabhängigkeit der Acetylierungsgeschwindigkeit von der Dicke der Einzelfaser ergeben.

2. Es ist seit langem bekannt, daß die Nitrat-Bildung der Cellulose unter Erhaltung der äußeren Form der Faser stattfindet. H. Ambronn⁴⁾ hat die vorsichtig durchgeführte Nitrierung und Denitrierung unter Erhaltung der Form mikroskopisch unter gekreuztem Nicol verfolgt und gefunden, daß bei der Nitrierung die positive Doppelbrechung schwächer wird, durch Null geht und dann negativ wird. Die Denitrierung verläuft umgekehrt.

Wir haben in gleicher Weise Ramiefasern 20 Min. mit einem Gemisch von gleichen Teilen H_2SO_4 (D.1.84) und HNO_3 (D.1.44) bei einer 4° nicht übersteigenden Temperatur nitriert und wieder denitriert und das Röntgen-Bild der denitrierten Faser mit der ursprünglichen Faser verglichen. Es konnte kein Unterschied zwischen beiden Punktogrammen festgestellt werden. Der Umsatz erfolgt also, ohne daß die Krystalliten ihre gegenseitige Lage und die Fasern ihre mikroskopische Struktur ändern.

Ebenfalls nur durch die Erhaltung der Lagerung der Krystalliten gegeneinander trotz chemischen Umsatzes lassen sich Versuche deuten, die Hr. Brandenburger auf Veranlassung des einen von uns ausgeführt hat. Kunstfasern wurden im nitrierten Zustande durch Belastung gedehnt, dabei wurde Erhöhung der Reißfestigkeit auch der denitrierten Faser im Vergleich zu mechanisch nicht beanspruchter (denitrierter) Faser gefunden (um 18%). Da mit der Verfestigung eine Ordnung der Krystalliten im Sinne einer Parallelrichtung Hand in Hand geht, müssen die als Nitrate parallel gerückten Cellulose-Krystalliten bei der Denitrierung in dieser Ordnung zueinander geblieben sein.

Wurde native Faser, z. B. Ramie, vorsichtig nitriert und wieder denitriert, so hatten sich weder die mechanischen Eigenschaften, noch die Quellbarkeit innerhalb der Fehlergrenze geändert.

Offensichtlich verläuft sowohl die Nitrierung der Cellulosefaser, als auch die Diniterung der Nitro-cellulose anders, als es bei den unter 1. angeführten Beispielen der Veresterung in der Regel der Fall ist. Die Nitrierung spielt sich in der gequollenen Faser⁵⁾ wie in einem homogenen

⁴⁾ Kolloid-Ztschr. 13, 200 [1913]; schon Ambronn bezeichnet die Cellulose-Nitrierung als Pseudomorphose.

⁵⁾ wenigstens bei den Dimensionen des Fasergutes. Bei nicht sehr dünnen Films aus Nitro-cellulose gelingt, wie bekannt, die gleichmäßige Denitrierung bis in die

System ab. Die Geschwindigkeit der destruierenden Vorgänge bei der Nitrierung ist gegen diese gering, dasselbe gilt für den milden Denitrierungsvorgang (keine Nebenreaktion).

3. Die unter 2. angeführte Umsetzung ist, wie der beschriebene Kreisprozeß zeigt, ein Beispiel einer idealen Pseudomorphose oder allgemeiner: topochemischen⁶⁾ Reaktion, während sich unter 1. Übergänge von normalen heterogenen Vorgängen, die 2. nahe stehen (oder auch unter Versuchsbedingungen, wie wir sie evtl. nicht angewandt haben, gleichen mögen⁷⁾), finden.

Durchleuchtet man ein parallel geordnetes Bündel Ramie- oder Hanffasern (von deren Krystallit-Anordnung auch das oben von der Ramie Gesagte gilt) mit Röntgen-Strahlen, nachdem man sie ohne Spannung mit etwa 17-proz. Natronlauge mercerisiert und danach wieder alkali-frei gewaschen hat, so erhält man an Stelle des ursprünglichen Punktdiagrammes Debye-Scherrer-Ringe. Hieraus ist zu schließen, daß Krystalliten alle möglichen Lagen einnehmen.

Mercerisiert man unter Spannung, so daß die Länge der Fasern ungeändert bleibt, dann liefert die Röntgen-Aufnahme wieder ein Punktdiagramm, dessen Diskussion ergibt:

1. Die Krystalliten liegen, wie ursprünglich, mit derselben Achse in der Faserrichtung.
2. Die Krystalle der mercerisierten Cellulose haben dieselben Achsenverhältnisse und Winkel, wie die Krystalle der ursprünglichen Cellulose.
3. Das Molekül der mercerisierten Cellulose unterscheidet sich ein wenig von dem Molekül der ursprünglichen Cellulose, etwa so, daß z. B. eine Wanderung einer O-Bindung eingetreten ist⁸⁾.

Der zuletzt beschriebene Vorgang ist ein Beispiel für einen weniger idealen topochemischen Kreisprozeß als die Nitrierung der Cellulose. Bei der Mercerisation ohne Spannung, die auch äußerlich durch die Kräuselung

Tiefe nicht. — Betreffs der quellenden Eigenschaften der Nitriersäure ist von Interesse, daß V. Kohlschütter und P. Haenni, Z. a. Ch. 105, 125 [1919], auf die besondere Rolle der Salpetersäure bei der Herstellung von Graphitsäure hinweisen, die »in hervorragender Weise das Eindringen des Reagens in die Graphitsubstanz befördert«,

⁶⁾ V. Kohlschütter, Z. a. Ch. 105, 2 [1919], bezeichnet so »die örtliche Festlegung des chemischen Prozesses«. Er hat auch bereits darauf hingewiesen, »daß sich chemische Reaktionen an Molekülen abspielen können, ohne daß diese sich aus einem Teilchenverbande, in dem sie sich durch den kolloiden Zustand befinden, lösen«, ebenda, S. 141. Ebenso hat er die Bedeutung der Quellung für diese Vorgänge erkannt, ebenda 111, 234 [1920]; Helv. 6, 341 [1923]; vergl. die zusammenfassende Darstellung in Naturwissenschaften 11, 865 [1923].

⁷⁾ vergl. z. B. D. R. P. 184 201, Franz. P. 347 906, D. R. P. 200 916, Franz. P. 374 370, Am. P. 854 474, D. R. P. 258 879, Am. P. 10311 u. a.

⁸⁾ Z. Ang. 34, 386 [1921] Anm. 20. Diese Reaktion findet auch statt, wenn die Mercerisation z. B. durch 5 $\frac{1}{2}$ -proz. Natronlauge bei -9° innerhalb einiger Minuten erzielt worden ist. — Die Diskussion darüber, inwieferne das verschiedene Verhalten der nativen und der mercerisierten Faser gegenüber Farbstoffen und Wasser auf die Veränderung im Molekül oder auf die räumliche Verwerfung der Krystalliten zurückzuführen ist, soll in einer besonderen Mitteilung erfolgen.

der Faser sinnfällig wird, ist die »örtliche Festlegung« nur noch dadurch gekennzeichnet, daß die Krystalliten im Verbands der Faser bleiben⁹⁾.

4. Die topochemischen Substitutionen sind an den krystallisierten Zustand geknüpft; sie lassen sich definieren als chemische Vorgänge in Krystallen und Krystallitgefügen, bei denen im größten Fall nur die äußere Form, evtl. der Zusammenhang der Krystalliten, im idealen die ganze Feinstruktur mit Ausnahme der Struktur des Moleküls gewahrt bleibt.

Der im Vorstehenden als Beispiel gewählten Cellulose sind in der mikrokristallinen Feinstruktur die Fibrillen im tierischen Organismus ähnlich, die Bindegewebe, Muskel, Sehne, Nerv aufbauen¹⁰⁾. In ihnen vollziehen sich topochemische Vorgänge wie unter 2. und 3. beschrieben, besonders bei der Entwicklung¹¹⁾.

Der Krystallit-Aufbau der faserigen Strukturelemente hat für den Organismus eine dreifache Bedeutung: Zu den Oberflächenkräften, die der flüssigen Zelle die Form vorschreiben, tritt Krystallisation des festen Körpers und damit ein zweites formbildendes Prinzip. An die Faserstruktur ist die Festigkeit, der Widerstand gegen Zug und Druck geknüpft. Zum dritten ermöglicht der Aufbau aus Krystalliten die Pseudomorphose im Organismus, die chemische Umwandlung unter Erhaltung der Struktur.

62. Erich Benary und Günther Schwoch¹⁾: Über Oxy-pyrrol-Derivate (IV) und einige Reaktionen von Chloracetyl-dinitrilen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1923.)

Wie früher erwähnt²⁾, läßt sich aus Chloracetyl-diacetonitril das Pyrrol gewinnen. Seine Bildung verläuft bei Anwendung von alkohol. Ammoniak fast quantitativ, trotzdem ist es nicht gelungen, das Pyrrol, offenbar wegen seiner Veränderlichkeit, in fester Form zu isolieren. Zum Nachweis diente das Benzolazoderivat bzw. das Formaldehyd-Kondensationsprodukt. — Um zu prüfen, ob die merkwürdige Farbstoffbildung aus Chloracetyl-benzoacetodinitril allgemein bei Halogenacylverbindungen aromatisch substituierter Dinitrile erfolgt, wurden *p*-Toluacetodinitril und das noch unbekanntes *p*-Anisylacetodinitril in

⁹⁾ Es ist naheliegend, daß auch an ultra- oder mikroskopischen Kolloidteilchen sich die chemischen Umsetzungen in derselben Weise als mikroheterogene oder als quasihomogene Reaktionen, jenes im allgemeinen bei lyophoben, dieses bei lyophilen Kolloiden, abspielen. Dabei kommen dieselben Momente, die oben (Anm. 3) angedeutet wurden, in Betracht, nur werden sich ihnen Einflüsse der größeren Oberflächen-Entwicklung oftmals überlagern können. Wie Hr. Prof. H. Freundlich dem einen von uns mitgeteilt hat, ist Hr. Dipl.-Ing. H. Szegvari kürzlich zu einer ähnlichen Auffassung gelangt.

¹⁰⁾ Festschr. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 1921, 62. Aus noch nicht veröffentlichten Versuchen von Hrn. W. Jancke geht hervor, daß sich die oben genannten Gewebe im magnetischen und elektrischen Felde den Cellulosefasern qualitativ und quantitativ durchaus ähnlich verhalten.

¹¹⁾ Im embryonalen Zustand schafft der Organismus mit einem Minimum von chemischer Differenzierung die Form, bei der weiteren Entwicklung setzt die feinere chemische Differenzierung ein.

¹⁾ Günther Schwoch, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923.

²⁾ B. 56, 591 [1923].