

**115. Wilhelm Traube, Bruno Blaser und Carl Grunert:  
Über Cellulose-Schwefelsäure-ester.**

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

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. Februar von Hrn. W. Traube;  
eingegangen am 14. Februar 1928.)

Bringt man wohlgetrocknete Cellulose irgendwelcher Herkunft in eine schwach mit Dämpfen von Schwefelsäure-anhydrid beladene Atmosphäre, so verbindet sie sich, ohne daß Verkohlung eintritt, mit dem Anhydrid, und zwar in der Weise, daß von einer  $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe drei Mol.  $SO_3$  aufgenommen werden. Es entsteht so nach der Gleichung:  $[C_6H_{10}O_5] + [3 SO_3] = [C_6H_7O_5(SO_3H)_3]$  das bisher noch nicht dargestellte saure Trisulfat der Cellulose, das in Gestalt gut charakterisierter, luft-beständiger Salze ohne Schwierigkeit in analysen-reinem Zustande isoliert werden kann.

Die Entstehung nachweisbarer Mengen saurer Cellulose-mono- oder -disulfate findet auch dann nicht statt, wenn die Menge des von der Cellulose aufgenommenen Schwefelsäure-anhydrids die von obiger Gleichung geforderte bei weitem nicht erreicht. Die nicht in Trisulfat übergeführte Cellulose wird in solchen Fällen unverändert zurückgewonnen. Auch wenn man umgekehrt mehr Schwefeltrioxyd auf Cellulose wirken läßt, als der Gleichung entspricht, entsteht zunächst immer nur das saure Trisulfat, an welches sich dann noch Anhydrid anlagert. Diese Anlagerung erfolgt vermutlich in analoger Weise wie diejenige des Schwefeltrioxyds an Schwefelsäure, die zur Pyro-schwefelsäure führt. Die aus Cellulose und überschüssigem Schwefeltrioxyd entstandenen Produkte werden dementsprechend wenigstens zum Teil aus Cellulose-pyrosulfaten bestehen. Verarbeitet man derartige Produkte alsbald nach ihrer Darstellung, so geht, falls die Verarbeitung in wäßriger Lösung erfolgt, das überschüssige, d. h. in pyrosulfat-artiger Bindung aufgenommene Schwefeltrioxyd quantitativ als Schwefelsäure in Lösung über.

Versuche zur Gewinnung von Schwefelsäure-estern der Cellulose sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Am eingehendsten ist der Gegenstand von Hönig und Schubert<sup>1)</sup> bearbeitet worden, die zur Darstellung von Cellulose-sulfaten nach dem Vorgange von Blondeau de Carolles<sup>2)</sup> Cellulose mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur völligen Auflösung digerierten und aus der erhaltenen und mit Wasser verd. Lösung nach Entfernung der nicht in Reaktion getretenen Schwefelsäure durch Bariumcarbonat die entstandenen sauren Ester als Bariumsalze isolierten. Bei der Untersuchung der letzteren ergab sich, daß ihr Reduktionsvermögen gegenüber der Fehlingschen Lösung, sowie der Drehwert ihrer wäßrigen Lösung um so größer war, je länger und bei je höherer Temperatur die Schwefelsäure auf die Cellulose eingewirkt hatte. Die einzelnen Bariumsalze wurden von Hönig und Schubert nie durchanalysiert, sondern es wurde zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung lediglich ihr Barium-Gehalt — in manchen Fällen gleichzeitig auch ihr Schwefel-Gehalt — bestimmt. Aus den Analysen-Werten ergab sich, daß es sich bei den Verbindungen

1) Monatsh. Chem. 8, 708 [1885]; vergl. auch Stern, C. 1895, I 29.

2) Journ. prakt. Chem. [2] 32, 427 [1884].

um Bariumsalze saurer Cellulose-Schwefelsäure-ester handelt, die auf sechs Kohlenstoffatome höchstens  $1\frac{1}{2}$  Schwefelsäure-Gruppen, in vielen Fällen noch weniger, enthielten. Mit den jetzt von uns dargestellten Cellulose-sulfaten, in denen auf sechs Kohlenstoffatome drei Schwefelsäure-Gruppen kommen, sind demnach die von Hönig und Schubert und von anderen Chemikern aus Cellulose und konz. Schwefelsäure dargestellten Cellulose-Schwefelsäuren nicht identisch.

### Beschreibung der Versuche.

Über die Salze des Cellulose-trisulfates.

Zur Darstellung des Cellulose-trisulfates aus Cellulose und Schwefelsäure-anhydrid bedienen wir uns folgender Versuchs-Anordnung:

Ein aus einem Gasometer unter dem nötigen Druck austretender Luftstrom passierte zum Zwecke möglichst vollkommener Trocknung eine Anzahl von Flaschen und Türmen, die mit alkalischen bzw. sauren, teils festen, teils flüssigen und stets wirksam erhaltenen Trocknungsmitteln beschickt waren, und trat darauf in eine rauchende Schwefelsäure von 60—70% Anhydrid-Gehalt enthaltende Waschflasche ein, wobei er sich mit den Dämpfen des Anhydrids belud. Der Gasstrom verzweigte sich dann, um gleichzeitig drei nebeneinander geschaltete Rohre zu durchstreichen, die mit Cellulose — in der Mehrzahl der Fälle mit kleingeschnittenem, bei  $100^{\circ}$  im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Filtrierpapier — gefüllt waren. Es bot keine Schwierigkeit, den Gasstrom schon vor der Beladung mit Schwefeltrioxyd-Dämpfen erstmalig zu verzweigen und ihn statt nur eines zwei nebeneinander geschaltete, mit rauchender Schwefelsäure beschickte Gefäße durchstreichen zu lassen. Es konnten so in einem Versuch sechs mit Cellulose gefüllte Rohre von einem Gasometer aus bedient werden. Die die Cellulose enthaltenden Rohre besaßen bei 1.8 cm lichter Weite eine Länge von etwa 20 cm. Die Papierstückchen<sup>3)</sup> waren im Durchschnitt etwa 25 qmm groß und erfüllten die Rohre in loser Schüttung derart, daß jedes Rohr etwa 1.2—1.5 g Cellulose einschloß.

Die Teile der Apparatur, die mit dem schwefeltrioxyd-haltigen Gas in Berührung kamen, waren durchweg durch Glasschliffe verbunden und an den erforderlichen Stellen durch Glashähne verschließbar. Die Apparatur war ferner so konstruiert, daß der Gasstrom die die Cellulose enthaltenden Rohre bald in einer, bald in entgegengesetzter Richtung durchstreichen konnte, ohne daß sie auseinandergenommen zu werden brauchte. Das Einschalten des anhydrid-haltigen Luftstroms erfolgte bei den Versuchen immer erst dann, wenn zur Entfernung jeglicher Feuchtigkeit während längerer Zeit trockne Luft durch die Absorptionsrohre geleitet worden war. In der Apparatur herrschte, da der Luftstrom durch sie nicht gesaugt, sondern gedrückt wurde, stets ein gewisser Überdruck, und ein Eindringen feuchter Außenluft war deshalb bei etwaigen geringen Undichtigkeiten ausgeschlossen. Jedes das Gelingen des Versuches in Frage stellende Vorhandensein von Feuchtigkeit in den Absorptionsrohren macht sich nach Einschaltung des anhydrid-haltigen Luftstromes durch Nebelbildung sofort bemerkbar<sup>4)</sup>.

Die Cellulose nimmt das Schwefeltrioxyd aus dem Gasstrom so begierig und prompt heraus, daß selbst bei raschem Durchleiten der aus der Apparatur tretende Gasstrom lange Zeit freibleibt von Anhydrid. Es gelingt deshalb zunächst auch nicht, den am Ende eines Rohres liegenden Papierstückchen das Schwefelsäure-anhydrid zuzuführen, was daran kenntlich

<sup>3)</sup> Es wurde stets ein Filtrierpapier verwendet, das bei seiner Darstellung eine Behandlung weder mit Salzsäure, noch mit Flußsäure erfahren hatte.

<sup>4)</sup> Feuchtigkeit in den Rohren führt zu Temperatur-Steigerung und diese dann fast stets zur Verkohlung der organischen Substanz.

ist, daß sie zum Unterschiede von den vorn im Rohr befindlichen, von  $\text{SO}_3$  getroffenen Teilchen ein unverändertes Aussehen bewahren. Nur durch Richtungswechsel des Gasstroms ist es bei der angegebenen Rohrlänge möglich, die ganze Menge der angewendeten Cellulose in angemessener Zeit einigermaßen gleichmäßig mit Schwefelsäure-anhydrid in Berührung zu bringen bzw. zu beladen. Es ist aber auch so nicht zu vermeiden, daß einzelne Anteile des verwendeten Cellulose-Präparats unangegriffen bleiben, während andere mehr als das zum Übergange in das Trisulfat nötige Anhydrid an sich ziehen. Bei der Verarbeitung auch von Cellulose-Präparaten, die im Versuch mehr  $\text{SO}_3$  aufgenommen haben, als der obigen Gleichung entspricht, wird man dementsprechend immer einen mehr oder weniger großen Teil der angewendeten Cellulose unverändert wiedererhalten. Eine Kühlung der Absorptionsrohre durch Wasser-Berieselung hat sich als vorteilhaft, aber nur bei hoher Außen-Temperatur als unbedingt notwendig erwiesen. Die die Cellulose enthaltenden Rohre wurden vor Beginn des Versuches gewogen, und es wurde die durch Bindung von Schwefelsäure-anhydrid bedingte Gewichtszunahme bei Beendigung der Versuche durch eine zweite Wägung festgestellt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte fast immer in der Weise, daß das entstandene saure Cellulose-trisulfat in sein neutrales Kaliumsalz übergeführt und dieses isoliert wurde. Je nachdem die von der Cellulose aufgenommene Schwefeltrioxyd-Menge geringer oder größer war, verfuhr man bei der Aufarbeitung in verschiedener Weise.

Der Theorie nach ist zur quantitativen Überführung der Cellulose in ihr saures Trisulfat etwa das  $1\frac{1}{2}$ -fache ihres Eigengewichtes an Schwefelsäure-anhydrid erforderlich. Hatte in einem Versuch die Cellulose nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  ihres Gewichtes an Schwefeltrioxyd absorbiert, so wurde das Reaktionsprodukt direkt vorsichtig in stark gekühlte Kalilauge eingetragen, deren Menge nach dem Gewicht des zur Absorption gelangten Anhydrids annähernd berechnet werden konnte. Die geringen Mengen Alkalisulfat, die die Lösung dann enthielt, störten die Gewinnung reinen Kalium-cellulose-trisulfates nicht. Verarbeitet man Cellulose-Präparate, die sich reichlicher mit Schwefeltrioxyd beladen haben, auf gleiche Weise, so enthält das resultierende Kalium-cellulose-trisulfat immer Kaliumsulfat, von dem es nur mit großen Verlusten zu trennen ist. Für die Verarbeitung derartiger Reaktionsprodukte verfährt man deshalb so, daß man sie, statt in Kalilauge, in Wasser einträgt und die so erhaltene und von nicht angegriffener Cellulose getrennte Lösung zur Entfernung der Hauptmenge der freien Schwefelsäure mit Bleihydroxyd oder Bleicarbonat behandelt. Die Menge der zugesetzten Bleiverbindung soll hierbei nur eben so groß sein, daß gerade eine geringe Menge Blei — als Bleisalz der Cellulose-Schwefelsäure — in Lösung übergeht. Nach Entfernung dieses Bleies durch Schwefelwasserstoff wird dann die Lösung mit Kalilauge neutralisiert. Sind die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Lösungen des Cellulose-sulfates nicht zu verdünnt, so beginnt bereits, bevor noch die Neutralisierung zu Ende geführt ist, die Abscheidung eines äußerst feinen, flockigen, beim Abkühlen der Flüssigkeit sich rasch vermehrenden Niederschlages, der nicht durch Filtrieren, sondern nur durch Zentrifugieren von der Lösung zu trennen ist. Zur Reinigung wird die Verbindung in wenig warmem Wasser gelöst und aus der evtl. mit Tierkohle behandelten Lösung durch Abkühlung auf  $0^\circ$  wieder abgeschieden. Die so gewonnenen Präparate enthalten durchschnittlich

12—14% Wasser und können von diesem durch Erhitzen auf 100° im Hochvakuum befreit werden, ohne daß sonst Zersetzung eintritt. Das Verhältnis von C:S:K ist in so dargestellten Salzen stets gleich 2:1:1 bzw. wie 6:3:3, so daß sie also der Formel  $C_6H_7O_5(SO_3K)_3$  eines neutralen Kaliumcellulose-trisulfates entsprechen. Es gelang uns, die Ausbeuten an dem Salz so zu steigern, daß sie bei unseren letzten Versuchen immer etwa 65% d. Th. betragen, berechnet auf die in Reaktion getretene Cellulose. In unseren ersten Versuchen waren nur 30—40% erhalten worden.

Das Salz, das im Folgenden als „Kalium-cellulose-sulfat A“ bezeichnet werden soll, ist gänzlich geschmacklos und ist in heißem Wasser reichlich, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich; 1 Tl. erfordert etwa 20 Tle. Wasser von 0° zur Lösung. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet es sich aus seiner wäßrigen Lösung als stark gequollener Niederschlag aus. In Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Unter dem Ultramikroskop zeigen die wäßrigen Lösungen die charakteristischen Merkmale einer kolloiden Lösung. Das Salz ist ferner vollkommen amorph, wie nicht nur sein Aussehen unter dem Mikroskop, sondern auch die röntgenographische Untersuchung ergab. Die letztere wurde im Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie, A.-G., Ludwigs-hafen, von Hrn. Dr. R. Brill ausgeführt, dem wir hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen. Das Reduktionsvermögen des Salzes gegenüber der Fehlingschen Lösung ist gering; seine Kupferzahl<sup>5)</sup> wurde zu 2.5—4.0 festgestellt. Dieser Wert ergab sich bei Anwendung der Methode von Schwalbe beim 5 Min. währenden Kochen des Salzes mit Fehlingscher Lösung und Bestimmung des abgeschiedenen Kupferoxydul nach dem titrimetrischen Verfahren von Bertrand. Wir kontrollierten die hierbei erhaltenen Werte noch dadurch, daß wir nach der Methode von Pavy in passender Apparatur unter Luft-Abschluß zu einer siedenden ammoniakalischen und während des Siedens ammoniakalisch erhaltenen Fehlingschen Lösung aus einer Bürette eine verd. Lösung von bekanntem Gehalt an Kalium-cellulose-sulfat hinzutropfen ließen. Da ein ganz scharfer Farbumschlag hierbei wegen der sich allmählich vertiefenden Eigenfarbe der Lösung nicht zu beobachten war, so wurde das Zufließenlassen der zu prüfenden Lösung unterbrochen bzw. der Versuch als beendet angesehen, bevor die Kupfer-Farbe der Lösung vollständig verschwunden war. Auf diese Weise ergab sich mit Sicherheit eine obere Grenze für die Kupferzahl, und es wurde durch zahlreiche untereinander übereinstimmende Versuche festgestellt, daß dieselbe jedenfalls kleiner ist als 6. Damit stimmt die direkte Bestimmung der Zahl nach Schwalbe-Bertrand gut überein.

In wäßriger Lösung zeigt das Kalium-cellulose-sulfat schwache Linksdrehung;  $[\alpha]_D - 5.5^0$  bis höchstens  $-6.5^0$ . Die Lösungen des Salzes reagieren

<sup>5)</sup> Als „Kupferzahl“ wird hier die Zahl verstanden, die angibt, wie viel Gramm Kupfer von 319 g wasser-freiem Kalium-cellulose-sulfat — es ist dies die 100 g Cellulose entsprechende Menge — aus alkalischer Kupfer-Lösung beim Kochen in Form von Kupferoxydul ausgefällt wird. Hierbei ist jedoch nicht außer Acht zu lassen, daß beim Kochen des Salzes mit Fehlingscher Lösung dasselbe infolge seiner großen, weiter unten näher geschilderten Beständigkeit gegen Alkalien so gut wie vollständig erhalten bleibt. Es handelt sich also hier nicht etwa um die Bestimmung des Reduktionsvermögens von aus dem Cellulose-sulfat abgespaltener Cellulose, sondern um die Reduktionswirkung, die von dem Salz selbst ausgeht.

neutral und können längere Zeit im Sieden erhalten werden, ohne daß sie, was auf ihre Zersetzung hindeuten würde, sauer werden. Erhitzt man sie aber längere Zeit in wäßriger Lösung unter Zusatz von Salzsäure, so spaltet das Cellulose-sulfat allmählich quantitativ Schwefelsäure ab, und es entstehen dunkle Lösungen von starkem Reduktionsvermögen. Das letztere entspricht nach quantitativen Bestimmungen demjenigen von Glucose-Lösungen. Sehr beständig ist das Cellulose-sulfat, wie in Anm. 5 schon erwähnt wurde, gegen Alkalien. Selbst beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° wird Schwefelsäure nur in sehr geringer Menge abgespalten.

Die Lösungen des Salzes werden durch Silbernitrat gar nicht, durch Bleiacetat schwach, durch Bleiessig aber reichlich gefällt. Bariumchlorid gibt einen in verd. Salzsäure löslichen Niederschlag. Ein schwer in Wasser lösliches Salz bildet das Cellulose-sulfat auch mit Nitron. Erhitzt man das Kalium-cellulose-sulfat trocken, so zersetzt es sich unter Entstehung einer äußerst voluminösen Kohle. Das freie Cellulose-trisulfat liegt, wenn auch nicht in reinem Zustande, in den mit genügend Schwefeltrioxyd beladenen Cellulose-Präparaten vor. Bei dieser Verwandlung in die Ester-säure färbt sich die Cellulose gelblich bis bräunlich, ohne aber ihre äußere Form merklich zu ändern. Nimmt man derartige Präparate aus dem Rohr, in dem sie entstanden waren, so fühlen sie sich klebrig an und werden, der Zimmer-Luft ausgesetzt, mehr oder weniger feucht. Zersetzt man das oben erwähnte, mit Hilfe von Bleiessig als Niederschlag erhaltene Blei-cellulose-sulfat in wäßriger Suspension durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Eindampfen der resultierenden sauren Lösung im Hochvakuum das Cellulose-sulfat als Sirup.

Engt man die nach Abscheidung des Salzes A verbleibende Lösung des mit Kalilauge neutralisierten Reaktionsproduktes aus Cellulose und Schwefeltrioxyd ein, so scheidet sich in stark wechselnden Ausbeuten beim Abkühlen ein der Analyse nach ebenfalls nach der Formel  $C_6H_7O_5(SO_3K)_3$  zusammengesetztes Salz aus, das hier als „Salz B“ bezeichnet werden soll und das sich von „A“ durch seine größere Löslichkeit und seine Rechtsdrehung in wäßriger Lösung deutlich unterscheidet. Wie A ist auch „Salz B“ nach der mikroskopischen wie röntgenographischen Prüfung amorph.

Es darf als sicher angenommen werden, daß Salz A einheitlich und nicht durch B verunreinigt ist. Hierfür spricht einmal der Löslichkeits-Unterschied beider Salze, der so groß ist, daß aus der erst erhaltenen verd. Lösung beider Salze A allein sich ausscheiden kann. Etwa mitgerissene geringe Anteile von B werden durch das darauffolgende Umlösen des Präparates mit Sicherheit in der Mutterlauge zurückbleiben. Für die Einheitlichkeit von A spricht ferner das optische Verhalten seiner Lösungen. Bei den in zahlreichen Versuchen gewonnenen Präparaten schwankte der Wert  $[\alpha]_D$  innerhalb nur enger Grenzen. Andererseits sind wir aber der Meinung, daß das Salz B nicht einheitlich ist, sondern ein mehr oder weniger durch A verunreinigtes, von letzterem aber deutlich verschiedenes Kaliumsalz darstellt. Da die Abscheidung von A bei der oben geschilderten Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus Cellulose und Schwefeltrioxyd jedenfalls nicht quantitativ erfolgt, so werden sich die in Lösung verbleibenden Teile dem erst beim Einengen der Lösung sich ausscheidenden Salz B immer beimischen. Die bei der Untersuchung des Drehwertes wäßriger Lösungen von B gefundenen

Werte schwanken erheblich;  $[\alpha]_D = +1^0$  bis  $+7^0$ . Die Größe der beobachteten Rechtsdrehung hängt offenbar von dem größeren oder geringeren Gehalt an linksdrehendem Salz A ab. Die Kupferzahl des Salzes B wurde zu 8—9 gefunden, also etwa doppelt bis dreifach so hoch wie diejenige von A.

Wirft man die Frage auf, ob man in dem vorstehend beschriebenen wasser-löslichen Cellulose-trisulfat und seinen Kaliumsalzen wahre Abkömmlinge der Cellulose zu erblicken hat, so ist dies unserer Ansicht nach, zunächst bezüglich des Salzes A, sowohl in Anbetracht seiner Entstehung wie seiner Eigenschaften zu bejahen. Es ist nicht einzusehen, inwiefern die bei gewöhnlicher Temperatur ruhig und ohne Überhitzung verlaufende Einwirkung des Schwefeltrioxyds auf Cellulose, die zu einer Fixierung desselben an den Hydroxylgruppen der Cellulose führt, außerdem auf den Zusammenhalt des assoziierten Cellulose-Moleküls einwirken sollte. Bei dieser gewissermaßen „trocken“ verlaufenden Reaktion wird das gewiß nicht mehr der Fall sein, als bei der in Gegenwart von Lösungsmitteln und zum Teil bei erhöhter Temperatur vor sich gehenden Nitrierung oder Acetylierung der Cellulose. Wir glauben demgemäß, das hier beschriebene Cellulose-trisulfat als einen Ester ansprechen zu dürfen, der sich von der Cellulose in derselben Weise ableitet wie die bekannten Cellulose-ester anderer anorganischer und organischer Säuren. Es liegt wohl auch kein Grund zu der Annahme vor, daß die Aufnahme von Schwefelsäure-Resten in den Grundkörper der Cellulose den Grad der Assoziation stärker beeinflussen bzw. herabsetzen sollte als die Aufnahme der gleichen Zahl von Nitro- oder Acetylgruppen. Unsere Auffassung findet jedenfalls eine starke Stütze in den Eigenschaften der Ester-säure bzw. ihres Kaliumsalzes, welche, wie sein geringes Reduktionsvermögen, sein amorpher Zustand, der geringe Drehwert und die kolloiden, gleich noch näher zu beschreibenden Eigenschaften seiner wäßrigen Lösungen, derartige sind, wie sie wohl von einem echten Cellulose-sulfat erwartet werden können. Vielleicht wird es möglich sein, durch eingehenderes Studium der Gefrierpunkts-Depressionen, Siedepunkts-Erhöhungen, sowie der Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen des Salzes etwas Genaueres über seine Molekulargröße und über den Assoziationsgrad seiner Moleküle zu erfahren. Zunächst wurden in dieser Hinsicht nur einige orientierende Versuche angestellt.

Über die von ihm im Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, untersuchte Leitfähigkeit des Salzes teilt uns Hr. Dr. E. Büttgenbach, dem wir für diese Untersuchung bestens danken, das Folgende mit: „1.2091 g wasserhaltiges Salz = 1.076 g wasser-frei in 200 ccm Leitfähigkeits-Wasser =  $\frac{1}{3}$  Mol: 32 =  $\frac{1}{3}$ -n. Kalium-Ion gelöst.

v	m. 10 <sup>-6</sup>	L. v
32	1300.0	41.6
64	705.7	45.2
128	386.8	49.5
512	123.2	61.6
1024	69.1	70.7
2048	39.2	80.2

$$m. H_2O = 3.99 \times 10^{-6}$$

$L_{V_{1024}} - L_{V_{32}} = 30.1$ . Säure 3.01-basisch.

Kurve gekrümmt: demnach  $L_0$  bzw.  $a$  nicht zu ermitteln. Verdünnungsgesetz nicht streng erfüllt. Dispersitätsgrad steigt daher mit Verdünnung. In Lösung neben Dissoziations-Vergrößerung auch eine Disaggregations-Vergrößerung: in Lösung müssen Kolloide sein.“

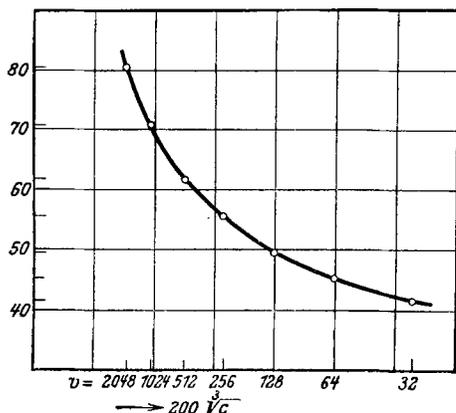


Fig. 1.

Für die systematische Untersuchung der Gefrierpunkts-Depressionen und der Leitfähigkeit der Lösungen der Cellulose-sulfate dürfte allerdings das Kaliumsalz seiner Schwerlöslichkeit wegen vielleicht weniger geeignet sein als das viel leichter lösliche und ebenfalls luftbeständige Natriumsalz.

Am einfachsten wäre die Frage nach dem Zusammenhange des Salzes mit der Cellulose natürlich dann zu beantworten, wenn es gelänge, Cellulose aus demselben wiederzugewinnen. Dahingehende Versuche haben bisher aber nicht zu einem Er-

folge geführt. Alkalien wirken, wie erwähnt, nur wenig ein, und Säuren spalten, allerdings auch erst beim Erhitzen und auch dann nur sehr allmählich, die Schwefelsäure wohl vollständig aus dem Ester ab, wirken hierbei aber, wie nicht anders zu erwarten ist, gleichzeitig tiefgreifend auch auf die kohlenstoff-haltige Gruppe desselben ein, indem sie diese, die im Ester so gut wie keine Reduktionswirkung zeigt, unter Sprengung des oxydischen Ringes im Molekül des Anhydro-zuckers in Glucose überführen.

Das vorstehend über die Entstehung und die Eigenschaften des Cellulose-trisulfates und seiner Salze Mitgeteilte ist einem großen Beobachtungsmaterial entnommen. Die Versuche zur Gewinnung der Cellulose-Schwefelsäure aus Cellulose und Schwefeltrioxyd sind unter möglichster Variierung der Bedingungen sehr viele Male wiederholt worden. Die Beladung der Cellulose wurde bald rascher, bald langsamer durchgeführt, indem einmal die Geschwindigkeit des durch die Apparatur getriebenen Luftstromes, ein anderes Mal dessen Gehalt an Schwefeltrioxyd erhöht oder herabgesetzt wurde. Ferner wurden die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Salze fast jedesmal vollständig durchanalysiert. Dies erwies sich als notwendig wegen der im Folgenden näher gekennzeichneten fällungs-verhindernden Eigenschaften des Cellulose-sulfates. Erst die jedesmal ausgeführte Bestimmung sowohl der C- wie der S- und K-Werte konnte sichere Gewähr dafür bieten, daß ein Salz wirklich keinen Gehalt an schwefelsaurem Salz besaß, bzw. daß in ihm, wie es für ein neutrales Alkalisalz eines sauren Schwefelsäure-esters erforderlich ist, das Verhältnis von Metall zu Schwefel wie 1:1 war. Immer wurde auch das optische Drehungsvermögen der einzelnen, durch die Analysen als einheitlich erkannten Präparate bestimmt.

Unsere Versuche über die Überführung von Cellulose in ihr Trisulfat lassen sich in zwei Reihen einteilen, je nachdem man die Cellulose mehr oder weniger als die zur Bildung des Trisulfates nötige Menge  $SO_3$  hatte

aufnehmen lassen. Aus jeder Reihe seien hier einige wenige Beispiele angeführt.

#### Versuchsreihe 1.

a) Angewandt 6.6 g zerschnittenes Filtrierpapier, das auf 6 Rohre verteilt war. Durch die Apparatur wurden innerhalb von 5 Stdn. 40 l Luft geleitet, die durchschnittlich 10 Vol.-%  $\text{SO}_3$ -Dämpfe enthielten. Die Gewichtszunahme der Cellulose durch Aufnahme von  $\text{SO}_3$  betrug etwa 15 g. Während der Dauer des Versuches wurden die Absorptionsrohre mit Leitungswasser berieselt. Das an der Luft schwach rauchende Reaktionsprodukt wurde sofort in kleinen Anteilen in 100 ccm auf  $0^\circ$  abgekühltes und durch stetes Turbinieren in lebhaftester Bewegung gehaltenes Wasser eingetragen. Sehr energisches Turbinieren hat sich als unbedingt notwendig erwiesen, um eine infolge lokaler Überhitzung sonst leicht eintretende Verkohlung einzelner Teile des Reaktionsproduktes bei der Berührung mit Wasser zu vermeiden<sup>6)</sup>. Beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser blieben 2.5 g Cellulose zurück, die abfiltriert wurden.

Das saure Filtrat wurde nunmehr mit 33 g Bleicarbonat behandelt, wobei eine gewisse Menge Blei-Ionen in Lösung übergangen. Nach Fällung dieses Bleies durch Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des Bleisulfides wurde die Lösung mit 2-n. KOH neutralisiert, wofür 32.7 ccm verbraucht wurden. Das Gesamtvolumen der Lösung betrug nunmehr etwa 150 ccm. Die durch Ausscheidung des Kalium-cellulose-sulfates bereits getrübe Flüssigkeit verblieb einige Stunden im Eisschrank, worauf der Niederschlag des Salzes abzentrifugiert wurde. Das Salz wurde im Zentrifugen-Gefäß darauf noch einmal mit Alkohol und zweimal mit Aceton durchgearbeitet und das hierbei resultierende, sehr voluminöse Produkt auf Ton an der Luft getrocknet, wobei es sich in ein lockeres, nicht-hygroscopisches Pulver verwandelte. Die Ausbeute betrug 4.8 g. Das Filtrat von diesem Salz engte man darauf im Hochvakuum auf 35 ccm ein und kühlte die Lösung wieder auf  $0^\circ$  ab, wobei sich 4.5 g Kalium-cellulose-sulfat B abschieden. Das Filtrat von letzterem lieferte beim völligen Eindunsten im Exsiccator einen Rückstand leicht löslicher, stark gefärbter, nicht weiter untersuchter Salze im Gewicht von 2.3 g. Auf die in Reaktion getretene Cellulose berechnet sich die Ausbeute an Salz A auf etwa 32 %, auf Salz B auf etwa 30 % der Theorie.

Analyse von A: Die Gesamtmenge von Salz A wurde in 20 ccm warmem Wasser gelöst und das beim Abkühlen der Lösung auf  $0^\circ$  sich ausscheidende Produkt, wie oben angegeben, mit Alkohol und Aceton unter Abschleudern weiterbehandelt. Es wurden so 3.8 g farblose Analysensubstanz erhalten.

0.2382 g Sbst.: 0.1040 g  $\text{CO}_2$ , 0.0506 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2138 g Sbst.: 0.0924 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
— 0.2213 g Sbst.: 0.2532 g  $\text{BaSO}_4$ .

Gef. C 11.91, H 2.38, K 19.39, S 15.71.

woraus sich das Verhältnis C:S:K wie 6.00:3.00:2.96 berechnet.

0.3201 g Sbst. verloren ferner beim 5-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  im Hochvakuum 0.0400 g Wasser, d. h. 12.50 %, entspr. 4.1 Mol. Wasser. Für die Formel  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{SO}_3\text{K})_3 + 4.1 \text{H}_2\text{O}$  berechnen sich C 12.00, H 2.62, K 19.87, S 16.29, womit die obigen gefundenen Werte befriedigend übereinstimmen.

<sup>6)</sup> Wird bei dieser Operation die rasche Bewegung der Flüssigkeit durch größere Mengen sich ausscheidender, während des Versuches unangegriffen gebliebener Cellulose gehindert, so tut man gut, das Eintragen des Reaktionsproduktes zu unterbrechen und erst fortzusetzen, nachdem man die Flüssigkeit durch Absaugen von dieser Cellulose befreit hat.

Analyse von B: Aus den erhaltenen 4.5 g Rohprodukt wurden durch Umlösen aus 15 ccm Wasser und Durcharbeiten und Zentrifugieren des wieder abgeschiedenen Salzes unter Zusatz von Alkohol und Aceton 3.3 g Analysensubstanz erhalten.

0.3164 g Sbst.: 0.1393 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O. — 0.1985 g Sbst.: 0.0860 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2978 g Sbst.: 0.3392 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. C 12.01, H 2.45, K 19.44, S 15.64,

woraus sich das Verhältnis C : S : K wie 6 : 2.98 : 2.93 ergibt. Der Wasser-Gehalt ergibt sich zu 4.61 Mol. Die danach berechneten Prozentzahlen sind: C 12.01, H 2.72, K 19.56, S 16.04, womit die gefundenen Prozentzahlen im Einklang stehen.

b) Angewandt 9.7 g Filtrierpapier, verteilt auf 6 Rohre. Während 3½ Stdn. durch die Apparatur geleitete Luftmenge: 60 l mit einem durchschnittlichen Gehalt von 6.5 Vol.-% SO<sub>3</sub>. Aufgenommenes SO<sub>3</sub>: 15.2 g. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser eingetragen, wobei 4.3 g Papier zurückblieben. Die erhaltene Lösung verbrauchte, nachdem sie mit 25 g PbCO<sub>3</sub> behandelt und von den unlöslichen Bleiverbindungen getrennt worden war, 29.6 ccm 3-n. KOH zur Neutralisation. Zur möglichst vollkommenen Abscheidung des Kalium-cellulose-sulfates A wurde der etwa 150 ccm betragenden und auf 0° abgekühlten Flüssigkeit noch ein Überschuß (3 ccm) der gleichen Kalilauge zugefügt. Ausbeute an Salz A 13.0 g, entspr. 65% d. Th. Nach dem Umlösen aus 60 ccm Wasser verblieben 10.7 g Analysensubstanz. An Salz B wurden durch Einengen der Mutterlauge von A 1.8 g erhalten = 9% der Theorie.

Analyse von A: 0.2618 g Sbst.: 0.1180 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O. — 0.2255 g Sbst.: 0.1019 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2195 g Sbst.: 0.2652 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3553 g Sbst.: 0.0451 g H<sub>2</sub>O (beim Erhitzen auf 100° im Hochvakuum).

Verhältnis: C : S : K = 6.00 : 3.04 : 3.03. Aus dem 12.69% betragenden Wasser-Gehalt ergibt sich die Anzahl der im Molekül vorhandenen Wasser-Moleküle zu 4.17.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub> + 4.17 H<sub>2</sub>O. Ber. C 12.17, H 2.61, K 19.82, S 16.26.

Gef. „ 12.28, „ 2.53, „ 20.28, „ 16.59.

### Versuchsreihe 2.

Angewandt 9.6 g Filtrierpapier, verteilt auf 6 Rohre. Durch die Apparatur wurden innerhalb von 2 Stdn. 20 l Luft mit einem durchschnittlichen Gehalt von 5 Vol.-% SO<sub>3</sub> geleitet. Hierbei wurden die Absorptionsrohre durch dauernde Wasser-Berieselung gekühlt. Die Gewichtszunahme der Cellulose betrug 3.8 g. Das Reaktionsprodukt wurde darauf in 34 ccm 2-n. KOH eingetragen, die man mit 100 ccm Wasser verdünnt hatte, und die während des Eintragens lebhaft bewegt und stets auf einer mehrere Grade unter 0° liegenden Temperatur erhalten wurden. Die Flüssigkeit wurde darauf zur Wiederauflösung des teilweise schon ausgeschiedenen, schwer löslichen Kalium-cellulose-sulfates A auf 40° erwärmt und von nicht angegriffener Cellulose getrennt. Die Menge der letzteren betrug 6.6 g. Daß es sich hierbei tatsächlich um unveränderte Cellulose handelte und nicht etwa um ein schwächer sulfoniertes, vielleicht schwerer lösliches Produkt, wurde besonders festgestellt. Das Präparat erwies sich als frei von Schwefelverbindungen. Die von der Cellulose getrennte Lösung schied beim Abkühlen auf 0° das Salz A ab, das, wie bei Versuchsreihe 1 beschrieben, weiterbehandelt wurde. Aus der ca. 150 ccm betragenden Flüssigkeit wurden so 5.3 g Salz erhalten und aus diesem nach erfolgtem Umlösen aus 20 ccm Wasser und Weiterbehandlung in der oben geschilderten Weise 4.0 g Analysensubstanz. Das Filtrat von A gab beim Eindampfen auf 20 ccm und

darauflfolgendem Abkühlen 2.4 g Salz B und das Filtrat hiervon beim völligen Eindampfen 3.0 g stark gefärbte, leicht lösliche Salze.

Analyse von Salz A: 0.1970 g Sbst.: 0.0824 g CO<sub>2</sub>, 0.0473 g H<sub>2</sub>O. — 0.1958 g Sbst.: 0.0817 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2107 g Sbst.: 0.2353 g BaSO<sub>4</sub>.

Verhältnis C : S : K = 6.00 : 3.02 : 3.03. Der Wasser-Gehalt betrug 6.36 Mol.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub> + 6.36 H<sub>2</sub>O. Ber. C 11.41, H 3.14, K 18.58, S 15.24.

Gef. „ 11.41, „ 2.67, „ 18.72, „ 15.39.

Analyse von B: 0.2641 g Sbst.: 0.1201 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.2110 g Sbst.: 0.0926 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2268 g Sbst.: 0.2608 g BaSO<sub>4</sub>.

C : S : K = 6.00 : 2.93 : 2.86.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub> + 3.55 H<sub>2</sub>O. Ber. C 12.40, H 2.45, K 20.20, S 16.60.

Gef. „ 12.40, „ 2.57, „ 19.69, „ 15.79.

### Über die fällungs-verhindernden Eigenschaften des Cellulose-trisulfates.

Bei der analytischen Untersuchung der Kalium-cellulose-sulfate wurde die Beobachtung gemacht, daß Präparate, die der Totalanalyse zufolge Kaliumsulfat enthalten mußten, bei der üblichen Prüfung auf Schwefelsäure-Ionen, d. h. beim Versetzen ihrer sauren Lösung mit Bariumchlorid, keinen Niederschlag von Bariumsulfat abschieden. Selbst bei Präparaten, die etwa 7% Kaliumsulfat enthielten, verlief die übliche Prüfung auf Schwefelsäure negativ. In Verfolgung dieser Beobachtung konnte die bemerkenswerte Tatsache festgestellt werden, daß die Abscheidung von Bariumsulfat aus der salzsauren Lösung schwefelsaurer Salze durch Bariumchlorid innerhalb gewisser Grenzen durch einen vorherigen Zusatz von Cellulose-sulfat zur Lösung unterdrückt werden kann. So blieben 20 ccm  $n/_{100}$ -Schwefelsäure, die einen Zusatz von 0.2 g Kalium-cellulose-sulfat A und von 2 ccm 12-proz. Salzsäure erhalten hatten, völlig klar, nachdem man ihnen 8 ccm  $n/_{10}$ -Bariumchlorid-Lösung zugefügt hatte<sup>7)</sup>. Auch innerhalb mehrerer Tage trat Abscheidung eines Bariumsulfat-Niederschlags nicht ein. Der Versuch gelang auch bei Verwendung von Lösungen von vierfach höherer Konzentration. So blieb auch, als 10 ccm  $n/_{25}$ -Schwefelsäure mit 0.1 g Salz A und 1 ccm 12-proz. Salzsäure und darauf mit 8 ccm  $n/_{10}$ -BaCl<sub>2</sub> versetzt worden waren, die Lösung ungefällt, und erst nach 36 Stdn. war das Auftreten einer geringen Trübung zu konstatieren.

Daß Casein das Ausfallen des Bariumsulfates aus alkalischer Lösung verhindert, ist von Feilmann<sup>8)</sup> festgestellt worden, und Neuberger und Neimann<sup>9)</sup> haben beobachtet, daß Bariumsulfat sich aus einer methylalkoholischen Lösung von Bariumoxyd auf Zusatz von Schwefelsäure nicht in der gewöhnlichen, sondern in gelatinöser Form ausscheidet. Ob es sich in unseren Versuchen, bei denen die Ausfällung des Bariumsulfates aus saurer wäßriger Lösung unterdrückt wird, um die Entstehung einer kolloidalen Lösung von Bariumsulfat handelt, oder ob Komplexbildung

7) Bei Verwendung mancher Präparate von Kalium-cellulose-sulfat war in diesen Versuchen nach Zusatz des Bariumchlorids in der Flüssigkeit das Auftreten einer Trübung zu beobachten. Dieselbe verschwand aber beim gelinden Erwärmen und dürfte deshalb und auch schon ihres Aussehens wegen keinesfalls durch sich ausscheidendes Bariumsulfat bedingt gewesen sein.

8) Chem. News 98, 310 [1908].

9) Biochem. Ztschr. 1, 166 [1906].

in Frage kommt, muß die weitere Untersuchung lehren. Da das Cellulose-sulfat zur Komplexbildung geeignete Gruppen eigentlich nicht enthält, scheint uns die Entstehung einer Komplexverbindung nicht sehr wahrscheinlich.

Kalium-cellulose-sulfat verhindert, wie weiterhin festgestellt wurde — natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration —, die Ausscheidung auch zahlreicher anderer, schwer löslicher Niederschläge aus wäßrigen Lösungen, wie z. B. diejenige des Bleijodids, des Silberchromats und Mercurchromats.

Bemißt man bei der Abscheidung ausgesprochen krystallinischer, nicht sehr schwer löslicher Niederschläge den Zusatz von Kalium-cellulose-sulfat so, daß keine völlige Unterdrückung der Ausscheidung, sondern nur eine Verzögerung stattfindet, so kann man häufig, wie z. B. beim Weinstein und beim Kaliumperchlorat, beobachten, daß der Habitus der Ausscheidungen gegenüber der normalen Fällung verändert ist. Wurde z. B. 1 ccm einer 5-proz. Lösung von Kalium-cellulose-sulfat nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser mit 1 ccm einer 22-proz. Lösung von Perchlorsäure versetzt, so blieb die Lösung während zweier Tage völlig klar und fing dann erst, und zwar durch die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages, an, sich zu trüben. Eine Lösung von Kaliumsulfat, die in Bezug auf Konzentration und Kalium-Gehalt der ersten völlig entsprach, schied auf Zusatz von 1 ccm der gleichen Perchlorsäure-Lösung sofort einen reichlichen krystallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat ab.

Auf das Zustandekommen vieler anderer Fällungen hat dagegen nach vorläufigen Versuchen die Anwesenheit des Cellulose-sulfates keinen Einfluß. Sehr geeignet erwiesen sich die Lösungen des Cellulose-sulfates als Schutzkolloid für die Herstellung kolloider Metall- und Metallsulfid-Lösungen. Schon Anwendung verhältnismäßig geringer Mengen des Salzes führt hier zur Gewinnung beständiger kolloider Lösungen.

#### Über das Endprodukt der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Cellulose.

Wie aus den oben angeführten Versuchen ersichtlich ist, erhält man auch bei Verarbeitung von Cellulose-Präparaten, die erheblich mehr als 3 Mol. Schwefeltrioxyd auf eine  $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe aufgenommen haben, die also zum Teil aus Pyro-schwefelsäure-estern bestehen, ausschließlich Cellulose-trisulfat, sofern mit der Verarbeitung des Reaktionsproduktes nicht gewartet wird. Überläßt man jedoch ein mit viel überschüssigem Anhydrid beladenes Cellulose-Präparat — natürlich geschützt vor Feuchtigkeit — sich selbst, so tritt allmählich eine sichtbare Veränderung desselben ein. Die Papierblättchen, die auch nach Aufnahme eines großen Überschusses des Anhydrids ihre äußere Form zunächst beibehalten, verlieren diese im Laufe eines oder mehrerer Tage, indem sie durchscheinend werden und schließlich miteinander zu einer homogenen, braunen, durchscheinenden, zähen Masse verschmelzen, die in Wasser wie in Alkohol sich restlos auflöst. Behandelt man die wäßrige Lösung eines solchen Produktes in der Weise mit Bleihydroxyd oder -carbonat, wie es bei der Versuchsreihe 1 angegeben ist, so erhält man eine Lösung, die beim Neutralisieren mit Kalilauge entweder völlig klar bleibt oder nur sehr wenig des schwer löslichen Kalium-cellulose-sulfates A abscheidet. Wird die evtl. von letzterem ge-

trennte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft, so scheidet sich beim Abkühlen ein sehr leicht lösliches Kaliumsalz ab. Es wurden auf diese Weise in zahlreichen Fällen Salze erhalten, in denen der Analyse nach das Verhältnis C : S : K genau wie 6:4:4 war. In vielen Fällen erhielt man aber auch Salze, in denen dieses Verhältnis nicht ganz erreicht war, sondern sich wie 6.0:3.7:3.7, mitunter etwas höher oder niedriger, ergab. Nach Beseitigung des, wie erwähnt, in manchen Versuchen zuerst in geringer Menge sich ausscheidenden Salzes A wurden bei der Verarbeitung von Cellulose-Präparaten, die einige Tage lang der Einwirkung eines großen Überschusses von Schwefeltrioxyd ausgesetzt waren, niemals mehr Salze erhalten, in denen das Verhältnis C : S : K wie 6:3:3 war. Andererseits wurde aber das Verhältnis S : K auch bei diesen Salzen — der Zusammensetzung neutraler Alkalisalze saurer Schwefelsäure-ester entsprechend — immer wie 1:1 gefunden.

### Versuchsreihe 3.

a) Angewandt 6.7 g Filtrierpapier, verteilt auf 6 Rohre. Innerhalb von ca. 10 Stdn. aufgenommenes  $\text{SO}_3$ : 20.5 g. Das Reaktionsprodukt hatte nach Verlauf von 2 Tagen seine Blättchenform vollkommen verloren und war homogen geworden. Es wurde unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln in 200 ccm Wasser eingetragen und löste sich in diesem restlos auf. Die Lösung wurde darauf mit 32 g  $\text{PbCO}_3$  digeriert und in Lösung gegangenes Blei durch  $\text{H}_2\text{S}$  ausgefällt. Zur Neutralisation des Filtrats vom Bleisulfid waren 49.5 ccm 2-n. KOH erforderlich. Aus der neutralen Lösung schied sich beim Abkühlen 0.5 g Kalium-cellulose-trisulfat A ab und aus dem Filtrat, nachdem es auf 30 ccm eingeengt worden war, 3.5 g eines Kaliumsalzes, aus dem beim Umlösen aus 10 ccm Wasser 1.8 g Analysensubstanz erhalten wurden.

0.1316 g Stbst.: 0.0472 g  $\text{CO}_2$ , 0.0210 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1316 g Stbst.: 0.0643 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1278 g Stbst.: 0.1631 g  $\text{BaSO}_4$ .

Gef. C 9.78, H 1.79, K 21.92, S 17.53.

Daraus berechnet sich das Verhältnis C : S : K = 6.00 : 4.13 : 4.02 und der Wassergehalt zu 5.63 Mol.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5(\text{SO}_3\text{K})_4 + 5.6 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 9.78, H 2.36, K 21.25, S 17.42.

b) Angewandt 4.6 g Filtrierpapier, die innerhalb von 12 Stdn. mit 9.4 g  $\text{SO}_3$  beladen wurden. Die wäßrige Lösung des erst am dritten Tage verarbeiteten Reaktionsproduktes wurde durch  $\text{PbCO}_3$  von der Hauptmenge der freien Schwefelsäure befreit und nach Entfernung des in Lösung gegangenen Bleies auf 25 ccm eingedampft. Beim Umlösen des hierbei sich ausscheidenden Kaliumsalzes wurden 1.3 g Analysensubstanz erhalten.

0.3113 g Stbst.: 0.1240 g  $\text{CO}_2$ , 0.0590 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2895 g Stbst.: 0.1365 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1925 g Stbst.: 0.2383 g  $\text{BaSO}_4$ .

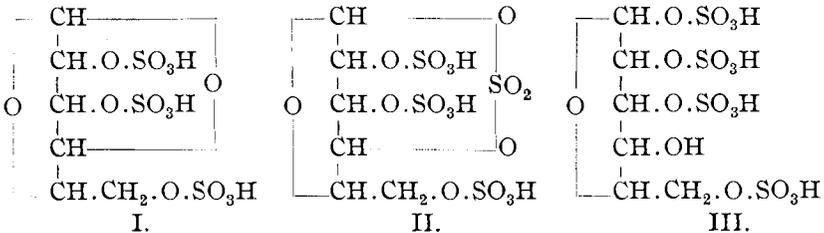
Gef. C 10.86, H 2.12, K 21.16, S 17.02.

Daraus ergibt sich das Verhältnis C : S : K = 6.00 : 3.52 : 3.59.

Nach den hier mitgeteilten Analysen ist an der Existenz eines Salzes der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5(\text{SO}_3\text{K})_4$  nicht zu zweifeln, wenn es auch nicht bei allen Versuchen in völlig reinem Zustande erhalten wird. In Präparaten, in denen das Verhältnis C : S : K nicht scharf dieser Formel entspricht, liegen offenbar Mischungen des Kaliumsalzes dieses Tetrasulfates mit den Salzen des Cellulose-trisulfates vor, insbesondere mit Salz B. In einem nach der obigen Formel zusammengesetzten Salz hat man, wie nicht zu bezweifeln

ist, kein Derivat der Cellulose mehr vor sich. Bei seiner Entstehung ist unter Neubildung einer Hydroxylgruppe der eine Ring im Molekül des Anhydro-zuckers gesprengt und gleichzeitig damit jedenfalls der Grad der Assoziation zwischen den ursprünglichen Molekülen des Cellulose-Grundkörpers wenn nicht ganz aufgehoben, so doch gewiß stark herabgemindert worden.

Wie man sich etwa die Entstehung eines Tetrasulfates bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf einen Anhydro-zucker vorstellen kann, sei hier am Beispiel einer Anhydro-glucose gezeigt: Durch Aufnahme von 3 Mol. Schwefelsäure-anhydrid wird der Anhydrozucker zunächst in sein saures Trisulfat (I) übergeführt, das sich durch Aufnahme von mehr Anhydrid mehr oder weniger vollständig in Cellulose-tripyrosulfat verwandelt. Ein Molekül des in pyrosulfat-artiger Bindung angelagerten Schwefelsäure-anhydrids tritt nun in einer zweiten Phase allmählich mit der Ester-säure in der Weise in weitere Reaktion, daß es sich in den einen Ring einschleibt unter Bildung einer Verbindung, die die Konstitution eines cyclischen neutralen Schwefelsäure-esters (II) zeigt. Der schwefel-haltige Ring dieser letzteren Verbindung öffnet sich bei der darauffolgenden Verarbeitung des Reaktionsproduktes, die in wäßriger Lösung erfolgt, und es entsteht, indem 1 Mol. Wasser aufgenommen wird, ein Tetrasulfat, dem die Formel III zuzuschreiben wäre. Das Kaliumsalz dieses Tetrasulfates, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, zeigt erhebliches Reduktionsvermögen; seine Kupferzahl ergab sich zu etwa 30.



Nachdem es gelungen ist, die Cellulose durch gemäßigte Einwirkung von Schwefeltrioxyd in ein durch seine Salze gut charakterisiertes saures Trisulfat überzuführen, liegt es nahe, das Verfahren auf andere Polysaccharide anzuwenden. Es hat sich ferner gezeigt, daß man für die Darstellung des Schwefelsäure-esters unter Verwendung von Schwefeltrioxyd nicht von reiner Cellulose auszugehen braucht. Denn auch z. B. Holz reagiert, wenn es in Gestalt von gut getrockneter Holzwohle oder Hobelspänen der Einwirkung des Schwefeltrioxydes ausgesetzt wird, mit diesem, ohne zu verkohlen. Durch nicht zu starke Beladung erhält man Produkte, aus denen bei sofortiger Verarbeitung nach dem in Versuchsreihe 1 angegebenen Verfahren ebenfalls das oben beschriebene Kalium-cellulose-sulfat A gewonnen werden kann. Setzt man aber Holz, wie in Versuchsreihe 3 geschildert wird, während einiger Tage der Einwirkung stark überschüssigen Schwefelsäure-anhydrids aus, so wird es ebenso wie reine Cellulose in eine in Wasser so gut wie restlos lösliche Masse verwandelt<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> Da bei diesen Versuchen der in Wasser nicht lösliche Rest des Reaktionsproduktes seiner Menge nach auch nicht annähernd dem im Holz enthaltenen Lignin gleichkommt, so hat es den Anschein, als ob auch dieses letztere mit dem in geeigneter Form dargebotenen Schwefelsäure-anhydrid in Reaktion zu treten vermag unter Übergang in wasser-lösliche Verbindungen.

Hrn. Dr. Erich Lindemann, der uns bei der Ausführung eines großen Teiles der hier beschriebenen Versuche aufs wirksamste und eifrigste unterstützte, sagen wir hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns zur Durchführung der Versuche Mittel und Apparate zur Verfügung stellte, fühlen wir uns zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Nachschrift: Wie Hr. Otto Gerngroß uns mitteilt, wird nach seinen, bisher noch nicht veröffentlichten Beobachtungen die Fällung des Bariumsulfats aus saurer Lösung auch durch die von ihm dargestellte Dikresyl-methan-disulfonsäure, sowie durch eine dieser letzteren Säure chemisch nahestehende, von ihm aus Neradol D isolierte Sulfonsäure verhindert. Eine von uns vorgenommene, vergleichende Prüfung ergab, daß die beiden eben genannten, uns von Hrn. Gerngroß freundlichst zur Verfügung gestellten Sulfonsäuren in etwa gleicher Weise wie das Cellulose-trisulfat die Ausscheidung des Bariumsulfats aus sauren Lösungen innerhalb gewisser Grenzen zu unterdrücken vermögen.

---

## 116. F. Henrich und W. Herold: Zur Kenntnis orcein-artiger Farbstoffe.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. in Erlangen.]

(Eingegangen am 3. März 1928.)

Amino-orcin (2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol) ist besonders in alkalischer Lösung ein sehr leicht autoxydabler Körper. Schon vor längerer Zeit fand F. Henrich<sup>1)</sup>, daß bei der Selbstoxydation in schwach-alkalischer Lösung ein Gemisch von Farbstoffen entsteht, die nach allen Reaktionen und Derivaten den Orcein- und Lackmus-Farbstoffen sehr nahe stehen, vermutlich sogar in ihnen enthalten sind. Die Aufklärung dieser Farbstoffe war aber bisher mit Schwierigkeiten verknüpft, die durch die Zersetzlichkeit der Körper bei der Bildung und Reinigung bedingt wurden. Solange mit wäßrigen Lösungen gearbeitet wurde, konnten Analysen, die auf mögliche Körper stimmten, nicht erhalten werden. Erst als wir fanden, daß freies Amino-orcin darstellbar ist und sich auch in manchen organischen Lösungsmitteln beim Durchleiten von trockner Luft oxydiert, erhielten wir genügend reine Produkte.

Als trockne Luft längere Zeit durch Lösungen von Amino-orcin in Äther, Benzol, Xylol geleitet wurde, fand weder bei Zimmer-Temperatur noch in der Siedehitze eine Oxydation statt und das Amino-orcin konnte aus den Lösungsmitteln wiedergewonnen werden. Dagegen fand bei der gleichen Behandlung von Amino-orcin in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol in der Wärme sehr bald eine Einwirkung von Sauerstoff statt. Diese Oxydation verläuft in Lösung von Amylalkohol anscheinend anders als in der von Methyl- und Äthylalkohol. Bei Abwesenheit von Sauerstoff aber blieb auch unter diesen Verhältnissen das Amino-orcin unverändert.

Nach einigen Versuchen fanden wir, daß bei folgender Versuchsanordnung das Hauptprodukt in guter Ausbeute entsteht: 5 g Amino-orcin werden in

---

<sup>1)</sup> B. 30, 1104 [1897]; Monatsh. Chem. 9, 493 [1898]; Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1, 595, 599 [1902].