

269. Wilhelm Traube und Albert Funk: Über die bei der Auflösung der Cellulose im Schweizerschen Reagens sich abspielenden chemischen Umsetzungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Untersuchungen, die vor längerer Zeit¹⁾ über den Chemismus der Entstehung und über die Konstitution der sog. alkalischen Kupferlösungen ausgeführt worden waren, hatten in ihrem Verlauf zur Aufklärung auch der chemischen Prozesse geführt, die mit dem Inlösengehen der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak, der sog. Schweizerschen Lösung, und in der der letzteren sehr ähnlichen Kupferhydroxyd-*en*²⁾-Lösung verknüpft sind.

Die Fähigkeit, in Gegenwart von Alkalien Kupferhydroxyd unter Komplexbildung aufzulösen, kommt einerseits den aliphatischen Polyoxyverbindungen, andererseits den die Biuretreaktion zeigenden Verbindungen zu, für welche beide Körperklassen — um für sie bezüglich dieser charakteristischen gemeinsamen Eigenschaft eine kurze Kennzeichnung zur Verfügung zu haben — die Bezeichnung als „cupriphile Verbindungen“³⁾ eingeführt wurde. Beim Zusammentreffen derartiger Verbindungen mit Kupferhydroxyd in wäßrig alkalischem Medium spielen sich spontan in rascher Folge und unter erheblicher Wärmeentwicklung die folgenden Reaktionen ab: Die cupriphile Verbindung, die immer den Charakter einer sehr schwachen Säure zeigt, reagiert zu einem Bruchteil mit dem Alkali unter Salzbildung und das so entstehende Anion der cupriphilen Verbindung nimmt Kupferhydroxyd in komplexer Bindung auf, worauf, gemäß dem Massenwirkungsgesetz, die cupriphile Verbindung mehr oder weniger vollständig in diese Reaktionsfolge einbezogen wird. Nach Ablauf der letzteren enthält die Lösung das teilweise in seine Ionen gespaltene Alkalisalz der durch Kupfer substituierten cupriphilen Verbindung im Gleichgewicht mit dem überschüssigen Alkalihydroxyd. Durch den Eintritt von Kupfer in ihr Anion erfährt die Acidität der cupriphilen Verbindung eine Steigerung, so daß die Alkalisalze der kupfer-substituierten Verbindungen erhebliche Stabilität besitzen⁴⁾. Die am längsten bekannten salzartigen Verbindungen dieses Typus sind die Bullnheimerschen Alkali-Kupfer-glycerate und die Schiffschen Alkali-Kupfer-biurete, z. B. $[(C_3H_6O_3)_2Cu]Na_2$ bzw. $[(C_2O_2N_3H_3)_2Cu]K_2$.

Im Verfolg der Untersuchungen ergab sich weiter, daß für das Zustandekommen der alkalischen Kupferlösungen an Stelle der Alkalihydroxyde auch Tetraalkyl-ammonium- und phosphonium-hydroxyde sowie Metallamin- und *en*-Hydroxyde wie z. B. Cupri-tetrammin- bzw. *en*-Hydroxyd, Silber-diammin-hydroxyd u. a. m. treten können, die alle bekanntlich auch in anderen Fällen die Funktionen der fixen Alkalihydroxyde zu übernehmen vermögen. Auch aus den mit Hilfe dieser alkalihydroxyd-ähnlichen Verbindungen hergestellten alkalischen Kupferlösungen konnten die entstandenen salzartigen Verbindungen isoliert werden. Sie gehören dem Typus der Salze Bullnheimers und Schiffs an und enthalten wie diese ein kupfer-substituiertes Anion und als Kation an Stelle des Alkali-Ions

¹⁾ B. 54, 3220 [1921]; 55, 1899 [1922] u. a. m.

²⁾ *en* = Äthylendiamin.

³⁾ B. 68, 1399 [1935].

⁴⁾ B. 63, 2094 [1930].

die Kationen der oben genannten alkaliartigen Hydroxyde. Als Beispiele solcher Verbindungen seien angeführt der Cupri-*en*-Cupri-dulcit $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cu}][\text{Cu}(\text{en})_2]$, das Cupri-*en*-Cupri-glycerat $[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2\text{Cu}][\text{Cu}(\text{en})_2]$, das Cupri-tetrammin-Cupri-biuret $[(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ und das Silber-diammin-Cupri-biuret $[(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2$. Das charakteristische der ersten 3 Salze ist, daß sie im Molekül 2 auf verschiedene Weise gebundene Kupferatome enthalten. Die Existenz derartig konstituierter Salze eröffnete nun einen Einblick auch in die Umsetzungen, die mit der Auflösung der Cellulose in Schweizerschem und dem Kupferhydroxyd-*en*-Reagens verbunden sind, denn die zu den Polyoxy-Verbindungen gehörende Cellulose reagiert mit dem Schweizerschen und dem Kupferhydroxyd-*en*-Reagens offenbar wie die anderen Verbindungen dieser Klasse, nämlich als cupriphile Verbindung: es entsteht ein kupferhaltiges Cellulose-Anion verbunden mit dem Kation des Cupri-tetrammin- bzw. Cupri-*en*-hydroxyds. Die im Schweizerschen Reagens entstehende Cellulose-Verbindung zu isolieren, gelang wegen deren Unbeständigkeit nicht; wohl aber konnte die im Cupri-*en*-Reagens sich bildende beständigere Verbindung aus der Lösung in annähernd reinem Zustande abgeschieden werden⁵⁾. Die Zusammensetzung dieser als Cupri-*en*-Cupri-cellulose zu bezeichnenden Verbindung entspricht der Formel: $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Cu}][\text{Cu}(\text{en})_2]$. Nachdem die Existenz dieser Verbindung sichergestellt ist, kann nicht wohl bezweifelt werden, daß auch die Auflösung der Cellulose im Schweizerschen Reagens mit der Entstehung einer analog zusammengesetzten Verbindung, der Cupri-tetrammin-Cupri-cellulose, verknüpft ist, die sich von der obigen Verbindung nur dadurch unterscheidet, daß sie an Stelle von zwei *en*-Molekülen 4 Ammoniak-Moleküle enthält. Bezüglich dieser Formeln ist aber noch zu bemerken, daß, wie noch weiterhin gezeigt werden wird, sowohl bei den beiden oben erwähnten, wie bei den später zu erwähnenden ähnlichen, salzartigen, kupferhaltigen Cellulose-Derivaten auf eine 12-C-Gruppe der Cellulose wohl immer ein Atom Kupfer im Anion komplex gebunden ist, daß die Wertigkeit dieses kupferhaltigen Cellulose-Anions aber zwischen Ein- und Zweiwertigkeit schwankt. Die oben gegebene Formel drückt demzufolge nicht ganz exakt die Zusammensetzung der Cupri-*en*-Cupri-cellulose aus, insofern diese den Analysen zufolge auf eine 12-C-Gruppe immer etwas weniger als einen ganzen $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Komplex als Kation, nämlich nur etwa 0.9 desselben, enthält. Daß die beim Auflösen der Cellulose in Schweizerschem und im *Cu-en*-Reagens entstehenden salzartigen Verbindungen ein $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ - bzw. ein $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Kation enthalten, ist ohne weiteres verständlich. Zur Erklärung aber der Tatsache, daß bei der Auflösung der Cellulose Kupferhydroxyd aus dem $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ - bzw. $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Komplex herausgenommen und vom Anion des entstehenden Salzes gebunden wird, ist die Annahme erforderlich, daß das Kupfer im Anion einer cupriphilen Verbindung fester gebunden ist als im Tetrammin- oder *en*-Komplex bzw., daß die Tendenz einer cupriphilen Verbindung, Kupfer in ihr Anion aufzunehmen, die Bindungskräfte zu überwinden vermag, die den Zusammenhalt der Cupri-Ammin- oder Cupri-*en*-Komplexe bedingen. Folgende Tatsachen zeigen, daß diese Annahme gemacht werden muß: Wäßrige *en*-Lösungen lösen, wie früher⁶⁾ gezeigt wurde, unabhängig von ihrer Konzentration, Kupferhydroxyd in bestimmtem stöchiometrischem Verhältnis,

*) B. 68, 2083 [1930].

*) B. 44, 3319 [1911].

indem soviel Metallhydroxyd aufgenommen wird, bis das Verhältnis $\text{Cu} : \text{en} = 1 : 2$ geworden ist. In der an Kupfer gesättigten Lösung ist dieses also ausschließlich in Gestalt des aus vielen Salzen bekannten $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Komplexes enthalten. Bringt man nun in eine solche, blau-violett gefärbte Lösung Biuret, so nimmt sie sofort eine rot-violette Farbe an und es kann aus ihr rotviolett Cupri-en-Cupri-biuret isoliert werden. Die aus Blau und Rot gemischte Farbe des letzteren wie der obigen Lösung setzt sich zusammen aus dem Blauviolett des Cu-en -Komplexes und dem reinen Rot, das charakteristisch für das im Biuret-Anion gebundene Kupfer ist. Wenn die Cu-en -Lösung diese Mischfarbe sofort nach Einbringen von Biuret annimmt, so beweist dies, was zu beweisen war, daß die Verwandtschaft des Kupferhydroxyds zum Anion des cupriphilen Biurets größer ist als zum en . Das gleiche ist der Tatsache zu entnehmen, daß man aus Schweizerscher Lösung und Biuret das oben schon erwähnte rotviolette Cupri-tetrammin-Cupri-biuret erhält.

Die Cupri-tetrammin- wie die Cupri-en-Cupri-cellulose zeigen in ihren Lösungen, wie wir jetzt fanden, den Charakter von Salzen auch insofern, als sie der sog. doppelten Umsetzung fähig sind. Setzt man zu einer Cellulose-Lösung im Schweizerschen oder Cu-en -Reagens Auflösungen von Thallium(1)-, Barium-, Strontium- oder Calciumsalzen, so werden die Erdalkalisalze und das Thallium(1)-salz der Cupri-cellulose als Niederschläge gefällt. Die Zufügung auch nur eines Tropfens von Thallium(1)-nitrat-Lösung bewirkt sogleich Ausscheidung der Thallium(1)-Cupri-cellulose. Die als Niederschläge entstehenden Calcium- und Strontiumsalze der Cupri-cellulose sind immer durch mehr oder weniger der schwer löslichen Erdalkalihydroxyde verunreinigt, sowohl das Barium- wie das Thallium(1)-Salz fallen aber frei von solchen Beimengungen aus und können auf folgendem Wege in annähernd reinem Zustand gewonnen werden.

Versuch 1: 5 g entfettete Watte werden mit 150 ccm 25-proz. Ammoniak übergossen und dem Gemisch nach 10 Min. nochmals 150 ccm des gleichen Ammoniaks sowie 4.0 g Cuprihydroxyd zugefügt. Das Ganze wird bis zur Auflösung der Cellulose geschüttelt. Die vom nicht gelösten Metallhydroxyd getrennte Lösung wird in einen großen Mörser gegossen und ihr, während sie kräftig durchgerührt wird, in kleinen Anteilen eine verdünnte wäbr. Auflösung von 7.0 bis 8.0 g Thallonitrat zugefügt. Da von dem teilweise in zähen Häuten sich ausscheidenden Niederschlag Teile der Lösung eingeschlossen werden, so müssen diese Gebilde für eine möglichst gleichmäßige Vermischung der Lösungen mit dem Pistill zerdrückt werden. Hat die Fällung ein einheitliches Aussehen angenommen, so wird sie mit Hilfe einer Handpresse vom größten Teil der Flüssigkeit befreit und dann unter die hydraulische Presse gebracht. Das so entstehende bröcklige Produkt wird mit möglichst wenig Wasser bis zum Verschwinden der Nitrat-Ionen ausgewaschen und unter hohem Druck von flüssigen Anteilen möglichst befreit und dann zerrieben. Das hellblaue Pulver wird darauf, um anhaftendes Ammoniak zu entfernen, ins Hochvakuum über 50-proz. Schwefelsäure gebracht. Das hiernach anfallende Salz, von dem man 8.0 bis 8.7 g enthält, ist noch wasserhaltig.

Für die Analyse wurde eine gewogene Menge mit warmer verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Menge der abgeschiedenen Cellulose bestimmt; das Kupfer wurde als

Sulfid und das Thallium als Thallium(1)-jodid gefällt. 0.5791 g Sbst.: 0.2920 g Cellulose = 50.42%; 0.0738 g Cu_2S = 10.18% Cu; 0.2943 g TIJ = 31.36% TI. Hieraus ergibt sich das Verhältnis von Cellulose (als $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ berechnet): Cu:TI = 1.0:1.0:1.0. Ähnliche Analysenergebnisse wurden von Präparaten anderer Herstellungen erhalten.

Versuch 2: Die Herstellung der Barium-Cupri-cellulose gleicht der des Thalliumsalzes; nur daß an Stelle des Thallium(1)-nitrates die äquivalente Menge Bariumchlorid tritt. Auch die Verarbeitung der ausgefallenen Barium-Cupri-cellulose ist die gleiche. Das lufttrockne, noch wasserhaltige Bariumsalz ist ebenfalls ein hellblaues Pulver.

0.2121 g Sbst.: 0.1264 g Cellulose = 59.60%; 0.0481 g BaSO_4 = 13.34% Ba. — 0.1616 g Sbst.: 0.0204 g Cu (elektrolytisch) = 12.62% Cu. Verhältnis Cellulose:Cu:Ba = 1.00:1.08:0.54.

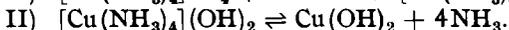
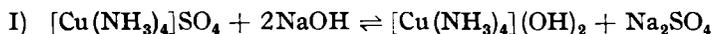
Das Natriumsalz der Cupri-cellulose ist eine schon seit langer Zeit bekannte Verbindung. Es kann nicht, wie die oben erwähnten Erdalkalisalze und das Thalliumsalz der Cupri-cellulose durch doppelte Umsetzung aus dem Cupri-tetramminsalz erhalten werden; denn eine Cellulose-Lösung in Schweizerischem Reagens bleibt auf Zusatz von Natriumsalz-Lösungen klar. Normann zeigte aber bereits 1906, daß, wenn man der Lösung starke Natronlauge zufügt, dann Natrium-Cupri-cellulose als Niederschlag sofort ausfällt. Ihre Zusammensetzung entspricht etwa der Formel $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Cu}]\text{Na}_2$. Hess und Trogus zeigten später, daß man aber auch Salze erhalten kann, die weniger Natrium enthalten. Dies steht in Übereinstimmung mit der schon erwähnten Tatsache, daß die Wertigkeit des Cupri-cellulose-Anions schwankt. Die Tatsache, daß in der von Normann erhaltenen Natrium-Cupri-cellulose das Anion annähernd zweiwertig ist und ebenso in der aus einer Cellulose-Lösung im Cu-en-Reagens gefällten Cupri-en-Cupri-cellulose, während es in dem oben beschriebenen Barium- und Thalliumsalz nur einwertig ist, hängt wahrscheinlich mit der Hydroxylionen-Konzentration der Lösungen zusammen, aus denen die Salze gefällt werden. Es scheint, daß in Gegenwart von viel Alkali das Cupri-cellulose-Anion Zweiwertigkeit annehmen kann — indem gewissermaßen basische Salze entstehen — während es in weniger stark alkalischen Lösungen einwertig ist. Wegen der Unbeständigkeit des Cupri-tetramminhydroxyds ist in der Auflösung der Cellulose im Schweizerischen Reagens die Konzentration der Hydroxylionen verhältnismäßig nur gering und demzufolge scheiden sich aus solcher Lösung auf Zusatz neutraler Barium- und Thalliumsalze Salze mit nur einwertigem Anion ab. Wird die Hydroxylionen-Konzentration in solcher Lösung durch Zufügung von Natronlauge stark erhöht, so scheidet sich die Natrium-Cupri-cellulose aus, in der das Anion höher als einwertig, bisweilen fast zweiwertig ist. Die Auflösung der Cellulose in Cupri-en-Hydroxyd ist wegen der größeren Beständigkeit des letzteren reich an OH-Ionen und wahrscheinlich im Zusammenhang hiermit zeigt das Cupri-cellulose-Anion in der aus solcher Lösung gefällten Cupri-en-Cupri-cellulose angenähert Zweiwertigkeit. Diese Verhältnisse erinnern an einen ganz ähnlichen Wechsel der Wertigkeit bei den Ferri-Komplexsalzen der aliphatischen Polyoxy-Verbindungen⁷⁾. Z. B. bilden der Ferri-mannit wie der Ferri-sorbit und die Ferri-gluconsäure Salze sowohl mit einem wie zwei Äquivalenten Alkali- bzw. Erdalkalimetall, die als basische und neutrale unterschieden wurden.

⁷⁾ W. Traube u. F. Kuhbier, B. **65**, 187 [1933]; **66**, 1553 [1933].

Die Auflösung der Cellulose im Schweizerschen Reagens ist, wie aus den voranstehenden Ausführungen hervorgeht, geknüpft an den Gehalt des letzteren an Cupri-tetrammin-hydroxyd. Dieses liefert nicht nur das Kation der entstehenden salzartigen Cellulose-Verbindung, sondern auch das Kupfer für deren Anion. Nach dem oben Gesagten ist hierbei für eine 12-C-Gruppe der Cellulose jedenfalls mehr als ein Atom, wahrscheinlich aber etwas weniger als zwei Atome Kupfer also auch weniger als zwei Moleküle der Kupferbase erforderlich. Da das Gleichgewicht $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ sehr zu Ungunsten der letzteren liegt, so enthält eine auch aus konzentriertem Ammoniak hergestellte Schweizersche Lösung immer nur verhältnismäßig wenige Prozente Cupri-tetrammin-hydroxyd und vermag infolgedessen für sich allein nur verhältnismäßig wenig Cellulose aufzulösen. Erst, wenn man zusammen mit der Cellulose noch überschüssiges festes Kupferhydroxyd in die Schweizersche Lösung bringt, lösen sich — gleichzeitig mit weiterem Metallhydroxyd — reichlichere Mengen Cellulose auf. Das beim Inlösungsgehen der Cellulose verbrauchte Cupri-tetrammin-hydroxyd bildet sich aus dem festen Kupferhydroxyd immer von neuem nach. In Gegenwart von festem überschüssigem Metallhydroxyd kann man mit Hilfe von 8—10-proz. Ammoniak reichliche Mengen Cellulose auflösen. Geht man aber mit der Konzentration des Ammoniaks auf 5—6% herunter, so nehmen solche Lösungen auch in Gegenwart von festem Kupferhydroxyd nur minimale Mengen Cellulose auf, weil hier offenbar die Anfangskonzentration der Kupferbase zu gering ist.

Wir fanden nun, daß man auf indirektem Wege auch mit Hilfe von nur 5—6-proz. Ammoniak zu Kupferoxyd-Ammoniak-Lösungen kommen kann, die eine zur Auflösung erheblicher Cellulosemengen erforderliche Konzentration an Cupri-tetrammin-hydroxyd besitzen.

Während, wie erwähnt, 5-proz. Ammoniak mit dem Hydroxyd des Kupfers sich nur zu einem sehr geringen Betrage zu Cupri-tetrammin-hydroxyd umsetzt, werden Salze des Kupfers auch durch derartig verdünntes Ammoniak etwa quantitativ in die entsprechenden, durch ihre dunkelblaue Farbe charakterisierten Salze eben dieser Kupferbase übergeführt. Eine solche ammoniakalische Kupfersalz-Lösung, z. B. ammoniakalische Kupfersulfat-Lösung, nimmt nun bekanntlich Cellulose nicht auf; sie gewinnt die Fähigkeit aber, wie aus der älteren Patentliteratur zu entnehmen ist, sobald man ihr Natronlauge zufügt; denn hierdurch wird das zur Auflösung der Cellulose notwendige Kupfer-tetrammin-hydroxyd aus dem Sulfat in Freiheit gesetzt. Aber auch für dieses Verfahren erweisen sich nur solche ammoniakalische Kupfersalz-Lösungen geeignet, die mit konzentrierterem Ammoniak hergestellt sind. Bei Verwendung nur 5- bis 6-proz. Ammoniaks gelingen die Versuche nicht ohne weiteres, sondern nur unter ganz bestimmten, weiter unten beschriebenen Bedingungen; und zwar aus folgendem Grunde: In einer mit Hilfe so verdünnten Ammoniaks hergestellten Kupferamminsalz-Lösung spielen sich nach Zufügung der den Säure-Ionen äquivalenten Menge Alkali-hydroxyd die folgenden beiden miteinander verknüpften Gleichgewichtsreaktionen ab:



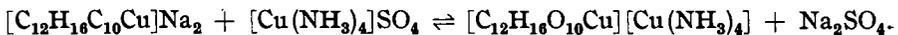
Überschreitet beim Ablauf der Reaktion I die Menge des frei werdenden Cupri-tetrammin-hydroxyds einen bestimmten, ziemlich niedrigen Betrag, so

setzt schon nach sehr kurzer Zeit die Reaktion II ein und bei dieser verschiebt sich in Gegenwart des nur 5-proz. Ammoniaks das Gleichgewicht sehr rasch nach der rechten Seite, d. h. die Kupferbase zerfällt zum größten Teil sehr bald unter Abscheidung von Kupferhydroxyd. Nur ein sehr geringer Rest des letzteren bleibt im Ammoniak gelöst. Es ist nun aber möglich, den Eintritt bzw. den Ablauf der Reaktion II dadurch zu verhindern, daß man die nach I allmählich entstehende freie Kupferbase gewissermaßen im Entstehungszustande abfängt und zwar durch sofortiges Zufügen von Cellulose, die als cupriphile Verbindung wie alle anderen Verbindungen dieses Typus mit dem Cupri-tetrammin-hydroxyd äußerst prompt und energisch reagiert. Setzt man also der mit Hilfe 5-proz. Ammoniaks hergestellten ammoniakalischen Kupfersalz-Lösung, nachdem man ihr die nötige Menge Natronlauge zugefügt hat, sofort — d. h., bevor die Abscheidung von Kupferhydroxyd einsetzt — Cellulose unter kräftigem Durchmischen des Ganzen zu, so kommt es überhaupt nicht mehr zur Abscheidung des Metallhydroxyds und die Cellulose löst sich rasch und in erheblicher Menge auf. Der Ablauf der obigen beiden Gleichgewichtsreaktionen wird durch Abkühlung der Lösungen verzögert. Der eben beschriebene Versuch gelingt deshalb noch besser, d. h. die Cellulose braucht nicht mit solcher Beschleunigung in jene Lösung gebracht zu werden, wenn man alle Flüssigkeiten von vornherein auf 0° oder noch tiefer abkühlt. Die Versuche gelingen sowohl mit Zellstoff, wie mit Linters oder Ramie, sie zeigen besonders klar, daß, in Übereinstimmung mit den früher entwickelten Anschauungen, beim Inlösengehen der Cellulose im Schweizerschen Reagens allein das Cupri-tetrammin-hydroxyd das chemische Agens ist und daß daneben die Konzentration des Ammoniaks keine Rolle spielt. In der eben beschriebenen Versuchsanordnung ist in der gewissermaßen auf indirektem Wege hergestellten Schweizerschen Lösung die Konzentration der die Auflösung der Cellulose bewirkenden Kupferbase trotz der geringen Ammoniak-Konzentration eine so hohe, wie man sie bei direkter Herstellung von Schweizerischer Lösung nur durch Verwendung viel konzentrierteren Ammoniaks erreichen kann.

Versuch 3: Man löst einerseits 8.0 g krystallisiertes Kupferchlorid in 92 ccm 5-proz. Ammoniak, andererseits 3.6 g Natriumhydroxyd in 7 ccm Wasser und kühlt beide Lösungen auf 0° ab. Darauf vermischt man beide Lösungen und trägt in die Mischung 5.9 g zerzupfte Linters ein, die rasch mit der Flüssigkeit zu durchtränken sind. Hierbei sollen zwischen dem Vermischen der Lösungen und dem völligen Durchtränken der Linters mit der Mischung nur etwa 1 bis 2 Min. vergehen. Die Linters werden sehr bald schlüpfzig und lösen sich beim ständigen Durchrühren des Ganzen innerhalb von 30 bis 60 Min. klar auf. Während des Auflösungsprozesses ist Kühlung nicht unbedingt erforderlich. Die fertige Lösung enthält etwa 5.0% Cellulose und 4.0% Ammoniak.

Man kann dem eben beschriebenen Versuch insofern noch eine andere Ausführungsform geben, als man zuerst die Cellulose in der mit 5-proz. Ammoniak hergestellten Kupferamminsalz-Lösung suspendiert und dann diesem Gemisch in kleinen Anteilen Alkali zufügt. Derartige Versuche gelingen wohl bei Verwendung von Zellstoff, nicht aber mit den schwerer angreifbaren Linters. Das Lösungsvermögen der hier nach und nach in immer nur kleinen Beträgen in Freiheit gesetzten Kupferbase reicht dann nicht aus. Es bedarf

aber nur einer weiteren kleinen Abänderung der Versuchsanordnung, nämlich einer gewissen Erhöhung der Menge des zuzufügenden Alkalis, um auch hier zum Ziele zu kommen. Setzt man der ammoniakalischen Kupfersalz-Lösung, in der die Linters suspendiert sind, zunächst nur die dem Kupfersalz äquivalente Menge Alkali zu, so bleiben, wie oben angedeutet, Reste der Linters ungelöst. Fügt man dieser trüben Lösung nun nochmals in kleinen Anteilen eine nicht sehr erhebliche Menge starker Natronlauge zu, so ruft jeder Tropfen der letzteren die Abscheidung eines klumpigen Niederschlages hervor, der zweifellos aus Natrium-Cupri-cellulose besteht. Beim kräftigen Umrühren gehen diese Klumpen aber wieder in Lösung, wobei deren Viscosität zusehends steigt. Nach hinreichendem Zusatz dieses gewissermaßen überschüssigen Alkalis nimmt die Cellulose-Lösung, indem sie sich gleichzeitig unter Verschwinden der Faserreste klärt, eine fast gallertartige Beschaffenheit an. Diese Erscheinungen sind in folgender Weise zu deuten: Die aus der noch trüben Cellulose-Lösung durch die Lauge gefällte Natrium-Cupri-cellulose entsteht aus zuvor gelöster Cupri-tetrammin-Cupri-cellulose unter Freiwerden von Cupri-tetrammin-hydroxyd, das auf die im Reaktionsgemisch enthaltene, noch nicht gelöste Cellulose lösend einwirkt. Die Natrium-Cupri-cellulose scheidet sich, wie erwähnt, an den Eintropfstellen der Lauge in Klumpen aus, die beim guten Durchrühren von der Flüssigkeit wieder aufgenommen werden. Die Mengen der überschüssigen Lauge, die für die nachfolgend beschriebenen Versuche vorgeschrieben sind, sind nicht so erheblich, daß es zu einer bleibenden, d. h. von der Flüssigkeit nicht mehr absorbierbaren Ausfällung von Natrium-Cupri-cellulose kommt. Dem Gehalt an dieser letzteren verdankt aber offenbar die schließlich entstehende Cellulose-Lösung ihre gallertartige Konsistenz. Will man eine derartige Lösung in eine solche normaler Viscosität überführen, so fügt man ihr ein Salz wie Kupfer-tetrammin-sulfat zu in einer Menge, die dem überschüssig zugefügten Alkali äquivalent ist. Es erfolgt dann offenbar Umsetzung im Sinne der Gleichung



Versuch 4: Man löst 9.4 g Kupferchlorid in 94 ccm 6-proz. Ammoniak, bringt dazu 6.8 g Linters und fügt unter ständigem Durcharbeiten des Ganzen diesem innerhalb von 20 bis 30 Min. in kleinen Anteilen eine Auflösung von 4.4 g NaOH in 8 ccm Wasser zu. Der hiernach entstandenen trüben Cellulose-Lösung werden jetzt nochmals, am besten tropfenweise, 3 ccm einer 16-proz. Natronlauge unter weiterem ständigem Durcharbeiten des Reaktionsgemisches zugesetzt. Nach völliger Auflösung der intermediär entstehenden klumpigen Ausscheidungen verrührt man das hochviscose, klar durchsichtige Endprodukt mit 1.5 g fein gepulvertem Cupri-tetrammin-sulfat. In der hiernach entstehenden gleichmäßig fließenden Lösung sind etwa 5.3% Cellulose und 5.0% Ammoniak enthalten. Will man, im Verhältnis zu ihrem Ammoniakgehalt, noch konzentriertere Cellulose-Lösungen herstellen, so kombiniert man die Vorschriften der beiden letzten Beispiele.

Versuch 5: Man löst einerseits 9.0 g Kupferchlorid in 94 ccm 5-proz. Ammoniak, andererseits 4.1 g NaOH in 8 ccm Wasser, vermischt, wie im Versuch 3 angegeben, die beiden auf mindestens 0° abgekühlten Lösungen miteinander und versenkt in die Mischung 7.1 g Linters, worauf das Ganze 30 bis 50 Min. durchgerührt wird. Der noch nicht klaren Lösung fügt man

dann, wie in Versuch 4 vorgeschrieben, tropfenweise etwa 3 ccm einer 16-proz. Natronlauge zu und verrührt schließlich in der entstandenen gallertartigen klaren Lösung 1.5 g fein gepulvertes Cupri-tetrammin-sulfat. Die hochviscose, gleichmäßig fließende Endlösung enthält etwa 4.1% Ammoniak und 5.4% Cellulose.

Nach der im voranstehenden Beispiel gegebenen Vorschrift gelingt es sogar mit Hilfe eines nur 3.5-proz. Ammoniaks eine, wenn auch nur verdünnte Auflösung von Linters herzustellen.

Versuch 6: Man löst 2.0 g Kupferchlorid in 36 ccm 3.5-proz., auf 0° abgekühltem Ammoniak und trägt in die fortdauernd gekühlte Lösung 1.4 g Linters ein. Dem ständig kräftig durchgearbeiteten Gemisch fügt man in kleinen Anteilen eine konzentrierte Lösung von 0.9 g NaOH und darauf unter weiterer Kühlung 1 ccm einer 16-proz. Natronlauge zu. Die nach dem Zusatz der ersten Natronlauge noch unvollkommene Cellulose-Lösung wird dann klar und zähflüssig. Um sie auf normale Viscosität zu bringen, verrührt man sie mit 0.5 g Kupfer-tetrammin-sulfat.

270. Wilhelm Traube, Richard Piwonka und Albert Funk: Über das Verhalten der Salze der Cupri-cellulose zu Alkylierungs- mitteln (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Seit den Arbeiten von O. Leuchs und von L. Lilienfeld, die erstmalig die Alkylierung der Cellulose durchführten, ging man für die Herstellung von Cellulose-äthern immer von der Natron-Cellulose aus, die man mit Alkylierungsmitteln behandelte. Nach allgemeiner Annahme ist die Natron-Cellulose ein Anlagerungsprodukt von Natriumhydroxyd an Cellulose und sie enthält höchstens Spuren einer alkoholat-ähnlichen Natrium-Verbindung der Cellulose. Bei der Einwirkung der Alkylierungsmittel auf die Natron-Cellulose entstehen zunächst unvollständig alkylierte Cellulosen; nach mehrfacher Wiederholung des Alkylierungsprozesses werden sämtliche Hydroxylwasserstoffatome durch Alkyle ersetzt. Wenn in der Natron-Cellulose, zufolge ihrer Natur als Anlagerungsprodukt, keines der Cellulose-Hydroxyle in nennenswertem Betrage durch Alkalimetall substituiert ist, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die 3 Hydroxyle, die jeder Glucose-Rest der Cellulose aufweist, in etwa gleicher Weise der Alkylierung zugänglich sind und daß infolgedessen der Eintritt der Alkyle im ersten Stadium des Alkylierungsprozesses bis zu einem gewissen Grade regellos erfolgen wird.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf die Normannsche Natrium-Cupri-cellulose und auf die in der voranstehenden Abhandlung von W. Traube und A. Funk beschriebene Thallium(1)-Cupri-cellulose. Diese beiden Verbindungen sind im Gegensatz zur Natron-Cellulose zweifellos Verbindungen von salzartigem Charakter. Wie früher¹⁾ gezeigt wurde, wird die für sich geringe Acidität einer Polyoxy-Verbindung durch den Eintritt komplex gebundenen Kupfers

¹⁾ B. 68, 2095 [1930].