

17. Kurt Hess und Max Ulmann: Über Reaktionen im System Cellulose - Chlorwasserstoff - Wasser. I. Mittel.: Einwirkung von flüssigem HCl auf Fasern bei An- und Abwesenheit von H₂O.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

[Eingegangen am 5. Dezember 1940.]

Für die Reaktionen zwischen konzentrierten Säuren und Cellulose nimmt man im allgemeinen einen ähnlichen Mechanismus wie bei der Hydrolyse von Oligosacchariden durch verdünnte Säuren an, d. h., das Kettenmolekül der Cellulose wird unter Aufnahme von Wasser im Sinne einer durch die Säure katalytisch beschleunigten Reaktion zu Glucose gespalten. Als Zwischenprodukte hält man die Bildung von Oligosacchariden verschiedener Kettenlänge für erwiesen, deren Entstehung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer etwa nach den von W. Kuhn und K. Freudenberg¹⁾ sowie Fr. Klages²⁾ und anderen³⁾ erörterten Spaltungsmechanismen gegeben ist.

R. Willstätter und L. Zechmeister⁴⁾ glauben bei der Einwirkung von 40—41-proz. Salzsäure, durch die die Cellulose schnell aufgelöst wird, eine vollständige Umwandlung der Cellulose in Glucose erreicht zu haben, eine Angabe, die wesentlich dazu beigetragen hat, der klassischen Auffassung über die Wirkung konzentrierter Säure auf Cellulose bis in die neueste Zeit Geltung zu verschaffen.

Es ist seit langem bekannt⁵⁾, daß konzentrierte Säuren auf die Abbauprodukte der Polysaccharide in Abhängigkeit von der Kohlenhydratkonzentration auch kondensierend wirken (Reversion), so daß eine Abgrenzung der in der Reaktionslösung der Cellulosehydrolyse auftretenden primären Spaltprodukte gegenüber den daraus sich bildenden Reversionsprodukten besondere Schwierigkeiten macht.

Nach H. Ost⁶⁾ ist es zur Gewinnung von Glucose aus Polysacchariden durch konzentrierte Schwefelsäure notwendig, die gewonnenen Hydrolyselösungen nach starker Verdünnung der Säure bei höherer Temperatur einer Nachhydrolyse zu unterwerfen, um die in der konzentrierten Säure vorliegenden sekundären Kondensationsprodukte zu Glucose aufzuspalten. H. Ost vermutet daher, daß auch beim Abbau der Cellulose durch konzentrierte Salzsäure Reversionsprodukte eine wichtige Rolle spielen und weist darauf hin, daß die Annahme von Willstätter und Zechmeister über eine Abwesenheit von Reversionsprodukten in ihren Celluloselösungen noch nicht bewiesen ist.

A. Wohl und H. Krull⁷⁾ bestätigen die große Neigung der bei der Hydrolyse der Cellulose in konzentrierter Salzsäure entstehenden Zucker zur Reversion: „Jede Hydrolyse ist von einer Reversion begleitet, und die Verlustquelle der Reversion ist bekanntermaßen um so größer, je höher

¹⁾ W. Kuhn, B. **63**, 1503 [1930]; K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. **63**, 1510 [1930]; W. Kuhn, Ztschr. physik. Chem. Abt. A. **159**, 368 [1932]; K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. **65**, 484 [1932].

²⁾ B. **65**, 302 [1932]; Ztschr. physik. Chem. Abt. A. **159**, 357 [1932].

³⁾ Vergl. A. af Ekenstam, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936.

⁴⁾ B. **46**, 2401 [1913].

⁵⁾ A. Wohl, B. **23**, 2104 [1890]; H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1507 [1895].

⁶⁾ Chem.-Ztg. **19**, 1507 [1895]; H. Ost u. L. Wilkening, Chem.-Ztg. **34**, 461 [1910]; H. Ost, B. **46**, 2995, 2997 [1913]; vergl. ferner A. Wohl, B. **23**, 2104 [1890]

⁷⁾ Cellulosechem. **2**, 1 [1921].

die Konzentration des hydrolytisch gespaltenen Kohlenhydrats ist.“ Die Angaben, bei welcher Kohlenhydratkonzentration Reversion durch konzentrierte Salzsäure auftritt, schwanken⁹⁾. Über den Mechanismus der Reversion ist bisher so gut wie nichts und über die bei der Reversion entstehenden Produkte⁹⁾ nur sehr wenig bekannt.

Berücksichtigt man ferner die in verschiedenen Fällen nachgewiesene Bildung von Doppelverbindungen zwischen Säuren und Cellulose¹⁰⁾, die zweifellos auch bei der Auflösung der Cellulose in den konzentrierten Säuren eine wichtige Rolle spielt (Solvatation), und zieht man schließlich in Betracht, daß die Säure neben ihrer Wirkung als Katalysator im Sinne einer echten Hydrolyse auch als Reaktionsteilnehmer in den Abbauprodukten auftreten kann, so kommt man zu der Überzeugung, daß die dem Abbau der Cellulose durch konzentrierte Säure zugrunde liegenden Vorgänge wesentlich komplizierter sein dürften, als es bei der klassischen, auch heute noch vertretenen Auffassung der Fall ist. Es ist bisher unbekannt, inwiefern die Vorgänge bei höheren Kohlenhydratkonzentrationen mit den Verhältnissen bei niedrigeren Konzentrationen, die übersichtlich und einfach erscheinen, verglichen werden dürfen.

Andererseits bietet der Abbau im Faserverband, d. h. bei höchstmöglicher Kohlenhydratkonzentration, die Möglichkeit, daß Einflüsse übermolekularer Kräfte bzw. von Vernetzungsbrücken^{10a)} auf die primären Spaltstücke leichter erfaßt werden, als dies bei dem Abbau in verdünnten Celluloselösungen erwartet werden kann. Der Abbau der Cellulose im Faserverband ist bisher bei der Arbeitsweise von E. S. Dauzivilé¹¹⁾ gegeben, der gasförmiges HCl bei Atmosphärendruck auf Cellulose zur Einwirkung brachte.

Besondere Beachtung beansprucht in diesem Zusammenhang auch der Abbau der Cellulose durch wasserfreie Chlorwasserstoffsäure, der ebenfalls infolge der Unlöslichkeit der Cellulose in diesem Reagens im Faserverband erfolgt. Diese Reaktion ist von H. H. Schlubach, H. Elsner und V. Pro-

⁹⁾ H. Ost, B. 46, 2997 [1913]; A. Wohl u. H. Krull, Cellulosechem. 2, 2 [1921]; E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl. Berlin, 1939, S. 272.

⁹⁾ E. Fischer, (B. 23, 3687 [1890]; 28, 3024 [1895]) gewann in geringer Ausbeute aus dem durch die Einwirkung von konz. Salzsäure auf Glucose erhaltenen Reversionsprodukt ein Osazon, das die Zusammensetzung eines Disaccharides anzeigte. Das Disaccharid bezeichnete Fischer wegen seiner Verschiedenheit von Maltose als Isomaltose. Im übrigen hat Fischer die Einheitlichkeit des Präparates selbst in Frage gestellt. Seitdem pflegt man das beim Abbau von Polysacchariden durch konz. Säuren entstandene Reversionsprodukt vielfach als „Isomaltose“ zu bezeichnen. Infolge der Uneinheitlichkeit des Präparates, die von späteren Autoren (H. Berlin, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1107, 2627 [1926]; A. Pictet u. A. Georg, Compt. rend. Acad. Sciences 281, 1035 [1925]; A. Georg u. A. Pictet, Helv. chim. Acta 9, 612 [1926]; G. Zemplén u. Z. Bruckner, B. 64, 1852 [1931] immer wieder bestätigt worden ist und der nur sehr geringen Ausbeute des Fischerschen Präparates erscheint es völlig unangebracht, die Bezeichnung „Isomaltose“ für derartige Reversionsprodukte weiter zu benutzen. In dem Reversionsprodukt dürfte es sich um ein Gemisch aus verschiedenen Oligosacchariden (in erster Linie Disaccharid, z. B. Gentiobiose) und Zuckeranhydriden handeln.

¹⁰⁾ J. R. Katz u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. Abt. A 122, 126 [1926]; K. Andress u. L. Reinhardt, Ztschr. physik. Chem. Abt. A 151, 429 [1930].

^{10a)} K. Hess u. E. Steurer, B. 73, 674 [1940]; E. Steurer, Ztschr. physikal. Chem. B 47, 127 [1940].

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 11 836 [1880].

chownick¹²⁾ untersucht worden, wobei die Autoren zu der Auffassung kamen, daß die Reaktion ähnlich wie im Fall der Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff¹³⁾ verläuft, indem die Cellulose zunächst zu α -Glucosylchlorid (1-Chlor-glucose) aufgespalten wird, das unter Abspaltung von HCl in ein Glucoseanhydrid und weiter in Polyglucosan übergeht. H. H. Schlubach und V. Prochownick haben auch bereits den Einfluß der Gegenwart von Wasser (5–30%) bei der Einwirkung von flüssigem HCl auf Cellulose untersucht und gefunden, daß der Halogengehalt des Reaktionsproduktes mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt, woraus sie folgern, daß bei Gegenwart von H₂O primär Glucose gebildet wird, die in weiterer Reaktionsfolge durch HCl anhydriert und polymerisiert wird.

Bei einer erneuten Untersuchung über die Reaktion konzentrierter Salzsäure mit Cellulose im Faserverband, bei der auch die Reaktion zwischen Cellulose und wasserfreiem flüssigen HCl herangezogen wurde, hat sich ein engerer Zusammenhang zwischen den Reaktionen mit flüssigem wasserfreiem HCl und konzentrierter wäßriger Salzsäure ergeben, als zunächst angenommen werden konnte. Dabei hat sich die Heranziehung der Reaktion zwischen Cellulose und wasserfreiem HCl für eine Beurteilung der Reaktion zwischen Cellulose und konzentrierter wäßriger Salzsäure als vorteilhaft erwiesen.

Im folgenden wird zunächst über die Reaktion zwischen Cellulose und flüssigem HCl bei An- und Abwesenheit von H₂O berichtet. Die II. Mitteilung enthält die Versuchsergebnisse über die Einwirkung von wäßriger Salzsäure bei Atmosphärendruck auf Cellulose, während in einer weiteren Mitteilung von H. Frahm über die Reversion bei der Einwirkung von wäßrigem HCl auf Glucose berichtet wird.

Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Cellulose und flüssigem HCl haben wir uns an die früher von H. Schlubach gegebene Versuchsführung angelehnt, wobei allerdings die bereits von Schlubach erkannten Störungen durch die Aufkomprimierung von HCl auf die Faser (unkontrollierbare starke Erwärmung) dadurch vermieden wurden, daß HCl auf die Faser nicht aufkomprimiert, sondern ausschließlich bei tiefer Temperatur kondensiert und erst dann unter langsamer Erwärmung auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wurde. Bei dieser Arbeitsweise sind die Reaktionsverhältnisse wesentlich übersichtlicher als dies bei den von Schlubach mitgeteilten Ergebnissen der Fall ist. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes wurde in Abhängigkeit von Zeit und Reaktionstemperatur dadurch ermittelt, daß das überschüssige flüssige HCl abgedunstet und im Rückstand die Menge an in Wasser Unlöslichem, Löslichem und an HCl bestimmt wurde.

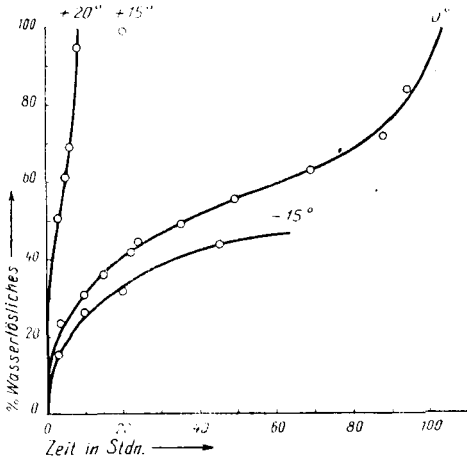
Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes im System Cellulose-HCl beim Sättigungsdruck des HCl wurde als Maß für den Reaktionsfortschritt die Menge gebildeter wasserlöslicher Substanz in % der Ausgangscellulose

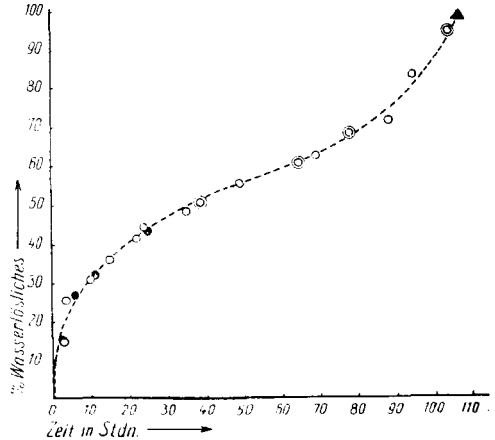
¹²⁾ *Angew. Chem.* **45**, 245 [1932]; H. H. Schlubach, H. Elsner u. H. Knoop, *Angew. Chem.* **47**, 130 [1934]; H. H. Schlubach u. V. Prochownick, *Angew. Chem.* **47**, 132 [1934].

¹³⁾ Vergl. dazu K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **178**, 289 [1929]; *Ztschr. physik. Chem. Abt. A* **146**, 245 [1930]; *Angew. Chem.* **46**, 113 [1933]; B. Helferich u. St. Böttger, *A.* **476**, 150 [1929].

benutzt. „Wasserlösliche Substanz“ bedeutet dabei die Menge an löslichem Kohlenhydrat in % des Reaktionsproduktes (in folgendem mit Abpump-rückstand bezeichnet) nach Abzug des gebundenen Halogens in Form von HCl. Die von H. Schlubach bei 20° durchgeführten Versuche konnten unter Verwendung von Ramie grundsätzlich bestätigt werden, doch fallen bei den neu bestimmten Werten für die Löslichkeit infolge der verbesserten Versuchsmethodik die durch Reaktionswärme und Kompressionswärme bedingten Störungen fort. Die ermittelten Werte ergeben bei graphischer Darstellung eine Reaktionskurve, die gegen Ende der Reaktion einen zweiten



Abbild. 1. Der Reaktionsverlauf im System Cellulose-HCl (—15°, 0°, +15°, +20°); wasserlöslicher Anteil, halogenfrei ber. in % des Abpumprückstandes.



Abbild. 2. Transformation der in Abbild. 1 wiedergegebenen Kurven auf die 0°-Kurve.

- = + 20°, Faktor 12.9;
- ▲ = + 15°, Faktor 5.3;
- = 0°, Faktor 1.0;
- = - 15°, Faktor 1/1.8.

Anstieg aufweist. In Abbild. 1 ist der zeitliche Verlauf der Reaktion bei —15°, 0° (+15°) und +20° wiedergegeben, ausgedrückt in % Wasserlöslichem, bezogen auf den HCl-freien Abpumprückstand. Bei —15° ist die Reaktion so stark verzögert, daß bei einer Beobachtungsdauer von 45 Stdn. nur der erste Anstieg der Reaktionskurve beobachtet wird. Die in Abbild. 1 dargestellten Kurven lassen sich, wie Abbild. 2 zeigt, durch Transformation miteinander zur Deckung bringen, wodurch nachgewiesen ist, daß den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Kurven tatsächlich dieselben Reaktionsvorgänge zugrunde liegen. Man erhält die in Abbild. 2 wiedergegebene Kurve (Überführung der übrigen Kurven auf die 0°-Kurve), wenn man die bei +20°, +15° und —15° gewonnenen Werte jeweils mit bestimmten, rechnerisch ermittelten, unter Abbild. 2 angegebenen Faktoren multipliziert.

Mit Ausnahme des letzten Teiles der Reaktion (2. Anstieg) läßt sich die Reaktionskurve vorzüglich durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x) \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (1)$$

wiedergeben, die aus der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x) \frac{1}{t} \quad (2)$$

hervorgeht, worin l den Diffusionsweg des HCl von der Oberfläche des Bodenkörpers (Faser) an den Reaktionsort und $a-x$ die nicht umgesetzte Bodenkörpermenge zur Zeit t bedeutet. Nach einer bekannten Annahme gilt für die Abhängigkeit des Diffusionsweges von der Zeit t bei Gelreaktionen die Gleichung

$$\frac{dl}{dt} = K' \cdot \frac{1}{l} \quad \text{bzw.} \quad l = K' \cdot \sqrt{t}.$$

In Tafel 1 sind die K -Werte für sämtliche Punkte der Kurve der Abbild. 2 enthalten. Wie ersichtlich, gilt die Reaktionsgleichung bis zu einem Umsatz

Tafel 1.

Die Reaktionskonstante K gemäß $K = 1/2 \sqrt{t} \cdot \ln a/(a-x)$ nach den Ergebnissen in Abbild. 2.

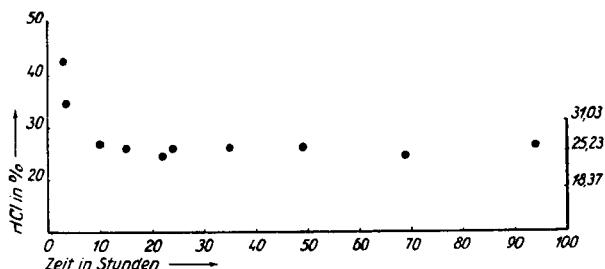
t in Stdn.	K · 10 ⁴	t in Stdn.	K · 10 ⁴
3	476	38.7	568
5.5	665	49	581
10	584	64.5	586
11.1	581	69	598
15	578	77.4	660
22	570	88	675
24	599	94	945
25	574	103.2	2188
35	564	106	2236

entsprechend 70 Stdn. Offenbar wird gegen Schluß der Reaktion die Diffusion des HCl an den Reaktionsort stark begünstigt, was möglicherweise mit dem Zusammenbruch der Faserstruktur zusammenhängt. Die äußere Form der Faser bleibt noch bis zu sehr hohen Umsatzgraden erhalten.

Chemische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes.

Bei sämtlichen durchgeführten Versuchen wurden halogenhaltige Reaktionsprodukte erhalten. Um feststellen zu können, inwieweit die Reaktionsprodukte überhaupt einheitlich bzw. von annähernd konstanter Zusammensetzung sind, wurde unter der Annahme, daß die Gesamtmenge des Halogens dem wasserlöslichen Reaktionsprodukt angehört, seine Zusammensetzung im Bereich unvollständiger Umsetzung mit der bei praktisch vollständiger Umsetzung verglichen. Bezieht man den HCl-Gehalt auf den löslichen Anteil des Abpumprückstandes, so ergibt sich für die bei 0° durchgeführten Versuche gemäß Abbild. 3 ein von dem Fortschritt der Reaktion unabhängiger, konstanter HCl-Gehalt des löslichen Anteils von etwa 25%. Hieraus geht hervor, daß das gebildete wasserlösliche Reaktionsprodukt tatsächlich ein charakteristisches Endprodukt darstellt, dessen wahre Zusammensetzung nicht durch anhaftenden Chlorwasserstoff verdeckt wird. Eine Abweichung von der konstanten Zusammensetzung beobachtet man nur zu Beginn der Reaktion, indem hier so unwahrscheinlich hohe Halogengehalte für das wasserlösliche Reaktionsprodukt erhalten werden, daß in diesem Bereich sicher nur ein Teil des Halogens des Abpumprückstandes auf das wasserlösliche Produkt bezogen werden darf. Es liegt kein Grund gegen die Annahme vor, daß das wasserlösliche Reaktionsprodukt auch im ersten Stadium der Reaktion denselben konstanten Halogengehalt wie bei fortgeschrittener Reaktion bis

zur vollständigen Umsetzung besitzt. Aus Abbild. 3 geht hervor, daß bei einer Reaktionstemperatur von 0° der konstante HCl-Gehalt von 25% nach 10 Stdn. erreicht wird. Daß zu Beginn der Reaktion sehr viel HCl von der Faser adsorptiv festgehalten wird, ist bei der stark entwickelten großen Oberfläche der natürlichen Fasern leicht verständlich. Entsprechend den mit fortschreitenden Reaktionen sich ändernden Oberflächenverhältnissen



Abbild. 3. HCl-Gehalt des löslichen Anteils des Abpumprückstandes in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei 0°.

tritt die Menge an adsorptiv gebundenem HCl gegenüber dem im wasserlöslichen Reaktionsprodukt vorhandenen Halogen zurück.

Die bei 0° festgestellte Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils gilt auch, wie aus Tafel 2 zu ersehen ist, für die bei +20° und +15° erhaltenen Produkte. Bei -15° findet man selbst nach 45-stdg. Reaktionsdauer noch einen HCl-Gehalt von etwa 29%, was hier offenbar auf die kleinere Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Wie aus dem Abfall des Halogengehalts mit der Zeit hervorgeht, kann kein Zweifel darüber bestehen, daß auch bei dieser Temperatur bei weiterem Reaktionsfortschritt das Reaktionsprodukt in seiner Zusammensetzung dem oben angegebenen HCl-Gehalt zustrebt. Somit entsteht bei der Reaktion zwischen Cellulose und flüssigem HCl bei dessen jeweiligem Sättigungsdruck stets ein Produkt der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3HCl$ (ber. 25.23% HCl, gef. im Mittel der Versuche bei 0° 25.5%).

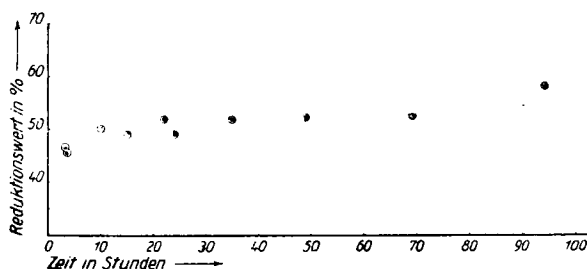
Tafel 2.

Zusammensetzung des löslichen Anteils des Abpumprückstandes in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei +20° (+15°) und -15°.

Temperatur in ° C	Zeit in Stunden	% HCl im Wasserlöslichen	Reduktions-Wert des lösl. Kohlenhydrates
+ 20	3	27.9	61.2
	5	26.8	60.7
	6	27.0	60.0
	8	25.2	51.6
+ 15°	20	24.4	53,5
- 15°	10	33.7	51.5
	20	30.5	52.0
	45	28.9	52.7

Der Halogengehalt wird als HCl-Gehalt angegeben, da sich noch nicht zwischen gebundenem HCl und organisch gebundenem Cl entscheiden läßt. Aus der Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils des Abpumprückstandes könnte man zwar folgern, daß es sich ausschließlich um ein halogenhaltiges Derivat einer Biase handelt, das HCl auch in Form einer Anlagerungsverbindung, beispielsweise nach Art der Salzsäureätherverbindungen, gebunden enthält. Die Zusammensetzung würde aber auch ebensogut auf eine Mischung dieses Biosederivates mit einem Komplex, bestehend aus 2 Mol. Glucosylchlorid und 1 Mol. HCl, passen.

Auf Grund der vorangehenden Feststellungen besitzt das Reaktionsprodukt der Einwirkung von HCl auf trockne Cellulose einen wesentlich höheren Halogengehalt als von H. H. Schlubach und V. Prochownik¹⁴⁾ angegeben wird. Dies dürfte durch die teilweise Zersetzung infolge der bei der Schlubachschen Arbeitsweise unvermeidlichen Temperaturerhöhung bedingt sein.



Abbild. 4. Reduktionswert in % Glucose des halogenfreien löslichen Anteils des Abpumprückstandes in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei 0°.

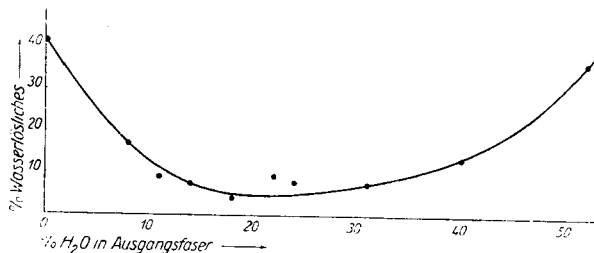
In Abbild. 4 ist der Reduktionswert in % Glucose des wasserlöslichen Reaktionsproduktes der bei 0° durchgeführten Reaktion, bezogen auf halogenfreie Substanz, wiedergegeben, wobei es sich um die gleichen Reaktionsprodukte handelt wie in Abbild. 3. Der Reduktionswert von etwa 52%, der über fast den gesamten Reaktionszeitraum konstant bleibt, ist eine Bestätigung der Feststellung, daß ein charakteristisches Reaktionsprodukt mit annähernd konstanter Zusammensetzung vorliegt. Entsprechende Verhältnisse findet man bei den Versuchen bei -15° (vergl. Tafel 2). Bei +20° liegt der Reduktionswert etwas höher (etwa 60%).

Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Ausgangsfasern.

Zur Bestimmung des Einflusses von Wasser bei der Einwirkung von flüssigem HCl auf Cellulose wurden Versuche unter Verwendung von Ramiefasern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0—54% bei einer Reaktionstemperatur von 0° und 20° ausgeführt: Reaktionsdauer 20 Stdn. bzw. 3 Stdn. In Abbild. 5 ist in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser der bei 0° in wasserlösliches Produkt umgewandelte Anteil in % der als absolut trocken gerechneten Ausgangs-Cellulose und in Abbild. 6 der HCl-Gehalt des Gesamtreaktionsproduktes, ausschließlich bezogen auf den wasser-

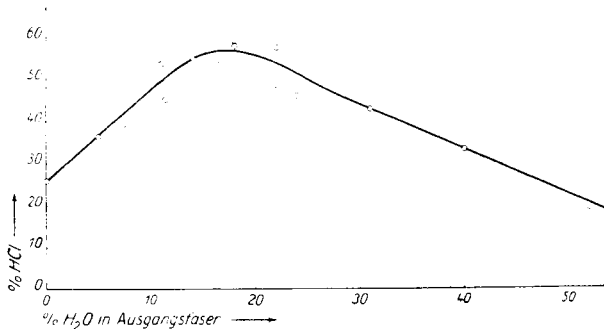
¹⁴⁾ Angew. Chem. 47, 132 (1934).

löslichen Anteil, wiedergegeben. Auffallenderweise nimmt die Bildung von wasserlöslichem Produkt mit steigendem H_2O -Gehalt der Ausgangscellulose zunächst ab, um erst bei Gegenwart von mehr Wasser anzusteigen. Der Halogengehalt nimmt zunächst mit steigendem H_2O -Gehalt des Ausgangsmaterials zu, erreicht bei 18–20% H_2O ein Maximum (etwa 60% HCl), um dann allmählich auf etwa 25%, entsprechend dem Halogengehalt der Produkte bei Abwesenheit von Wasser, wieder abzusinken.



Abbild. 5. Bildung von wasserlöslichem Kohlenhydrat in % der als absolut trocken gerechneten Ausgangscellulose unter der Einwirkung von flüssigem HCl in Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt der Ausgangsfaser (0° , 20 Stdn.).

Diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die allgemein gebräuchlichen Vorstellungen, die man sich über die Wechselwirkungen von HCl und Cellulose bei Gegenwart bzw. Abwesenheit von Wasser macht, besonders bemerkenswert. Man sollte erwarten, daß in dem Maße, als H_2O in der Faser vorhanden



Abbild. 6. Menge an HCl in % des wasserlöslichen Anteils des bei der Umsetzung von feuchten Cellulosefasern mit flüssigem HCl erhaltenen Reaktionsproduktes in Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt der Ausgangsfaser (0° , 20 Stdn.).

ist, sich in enger Berührung mit der Faser konzentrierte wäßrige Salzsäure bildet, die im Sinne der bisher üblichen Vorstellungen eine direkte teilweise Verzuckerung der Cellulose nach R. Willstätter und L. Zechmeister bewirkt. Dann sollte aber mit zunehmendem H_2O -Gehalt in den Ausgangsfasern der Halogengehalt im Abpumprückstand abnehmen, während die Versuche das Gegenteil zeigen. Weiterhin lehrt die reaktionskinetische Untersuchung der Hydrolyse der Cellulose durch konzentrierte wäßrige Salzsäure bei 0° , daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen

nicht unwesentlich größer ist als im Falle der Einwirkung von wasserfreiem flüssigem HCl auf wasserfreie Cellulose bei 0°. Während nach R. Willstätter und L. Zechmeister⁴⁾ die Hydrolyse einer 1-proz. Lösung bei etwa 0° bis zur Beendigung der Verzuckerung 1—2 Tage benötigt, ist die Reaktion nach Schlubach mit flüssigem wasserfreiem HCl bei 0° erst nach etwa 100 Stdn. beendet. Danach wäre beim Arbeiten mit flüssigem HCl auf Zusatz von Wasser eine Beschleunigung der Reaktion, auf keinen Fall aber eine derartig starke Verzögerung der Umsetzung zu erwarten wie es gemäß den Versuchsergebnissen in Abbild. 5 beobachtet wird.

Einige bei +20° (Reaktionsdauer 3 Stdn.) durchgeführte ergänzende Versuche zeigten, daß auch bei dieser Temperatur bei Zusatz von geringen Mengen Wasser der Halogengehalt des Abpumprückstandes zunimmt, um bei größeren Mengen H₂O wieder abzunehmen, wobei die Menge an löslichem Produkt zunächst ab- und mit zunehmendem H₂O-Gehalt wieder zunimmt. Somit entsprechen die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Reaktionsabläufe einander auch bei Gegenwart von Wasser.

In einem Fall (23.5% H₂O in der Ausgangsfaser) wurde die Reaktionsdauer über 20 Stdn. hinaus bis zu 116 Stdn. ausgedehnt. Wie die in Tafel 3 gebrachten Ergebnisse zeigen, bleibt die durch Gegenwart von Wasser gebremste Reaktion zwischen Cellulose und flüssigem HCl weiterhin behindert, indem die Menge des gebildeten wasserlöslichen Kohlenhydrates mit der Zeit nur langsam zunimmt. Der Reduktionswert bleibt konstant.

Tafel 3.

Reaktionsverlauf im System Cellulose-HCl-H₂O (23.5% H₂O in der Ausgangsfaser) 0°C.

Zeit in Stdn.	12	20	42	65	116
Wasserlösliches Kohlenhydrat in % d. angewandten Cellulose. . .	2.2	8.1	11.6	12.4	17.6
Reduktionswert des wasserlös. Kohlenhydrates	100.0	61.0	74.4	73.4	73.3

Auch von H. H. Schlubach und V. Prochownick¹⁴⁾ sind einige Versuche mit H₂O-haltigen Cellulosefasern ausgeführt worden, wobei gefunden wurde, daß der Cl-Gehalt des Reaktionsproduktes mit steigendem H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser abnimmt, während nach vorliegenden Versuchen ein Absinken des Cl-Gehaltes gegenüber dem Cl-Gehalt des Reaktionsproduktes bei wasserfreiem Arbeiten erst bei einem H₂O-Gehalt von oberhalb 44% stattfindet. Die Richtigkeit der Schlubachschen Beobachtung soll nicht bestritten werden. Die Diskrepanz dürfte darin begründet sein, daß es sich bei den älteren Versuchen um teilweise zersetzte Produkte handelt, da, wie Schlubach selbst angibt, mit steigendem H₂O-Gehalt die Neigung zur Verkohlung zunimmt.

Zusammensetzung des wasserhaltigen Abpumprückstandes.

Das bei der Einwirkung von flüssigem HCl auf feuchte Ramiefasern gewonnene Reaktionsprodukt enthält stets auch Wasser, das bei Behandlung im Hochvakuum nicht abgegeben wird. In Abbild. 7 ist die prozentuale Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteiles des Abpumprückstandes an

löslichem Kohlenhydrat, HCl und H₂O wiedergegeben. Es läßt sich nicht ohne weiteres angeben, ob H₂O und HCl dem gebildeten löslichen Kohlenhydrat oder dem unlöslichen Rückstand zuzuordnen sind. Es läßt sich indessen sehr wahrscheinlich machen, das mindestens bis zu 18–20% Wassergehalt in der Ausgangsfaser, trotz der höheren Halogengehalte des Abpump rückstandes, die bei Abwesenheit von H₂O entstehende Verbindung (C₆H₁₀O₅)₂,

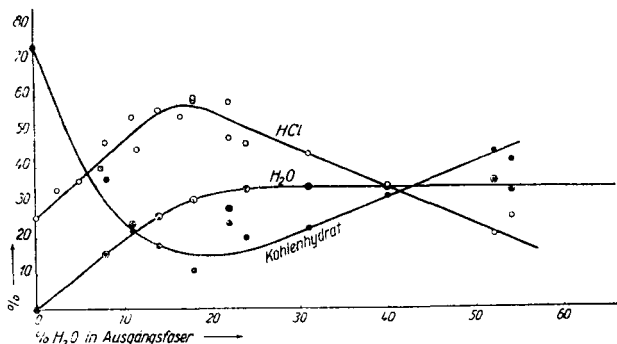


Abbildung 7. Prozentuale Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils des Abpump rückstandes bei der Umsetzung von feuchten Cellulosefasern mit flüssigem HCl in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser (0°, 20 Std.).

3 HCl im Reaktionsprodukt vorliegt. Ordnet man nämlich in diesem Gebiet den über das Verhältnis 2 C₆H₁₀O₅:3 HCl (wasserlösliche Verbindung) gefundenen Halogengehalt sowie das gesamte gebundene Wasser der nicht umgesetzten Cellulose zu, dann ergibt sich entsprechend Tafel 4 ein bemerkenswert konstantes Verhältnis von Cellulose:HCl:H₂O entsprechend 1:1:1. Das in Frage stehende Wasser und der mit zunehmendem H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser steigende Halogengehalt des Abpump rückstandes ist danach

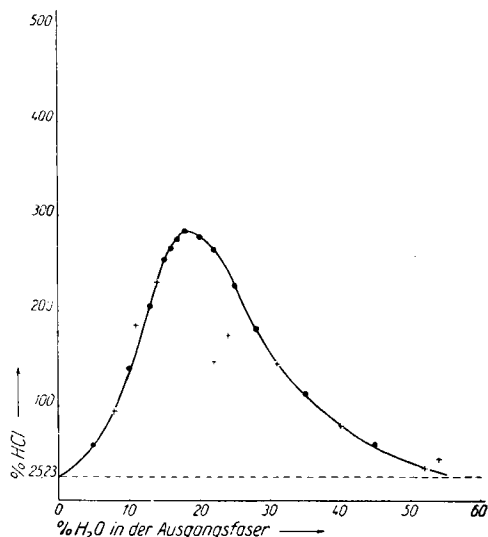
Tafel 4.

Molverhältnis von Cellulose:HCl:H₂O im Abpump rückstand bei der Reaktion mit flüssigem HCl, ermittelt unter Berücksichtigung der Zusammensetzung 2 C₆H₁₀O₅, 3 HCl für den löslichen Anteil.

Wassergehalt der Ausgangs-cellulose in %	Molverhältnis		
	Cellulose C ₆ H ₁₀ O ₅	: HCl : H ₂ O	
8	1	: 0.85 : 0.79	C ₆ H ₁₀ O ₅ · HCl + H ₂ O
11	1	: 0.97 : 1.00	
14	1	: 0.99 : 1.05	
18	1	: 0.96 : 1.09	
22	1	: 0.77 : 1.10	
24	1	: 0.78 : 1.32	
31	1	: 0.58 : 1.10	
40	1	: 0.52 : 1.53	
52	1	: 0.33 : 4.19	
54	1	: 0.92 : 5.29	

durch die Bildung einer Doppelverbindung zwischen Cellulose, HCl und H₂O bedingt, die bei steigendem H₂O-Gehalt in zunehmender Menge gebildet wird und dadurch die Bildung der wasserlöslichen Verbindung (C₆H₁₀O₅)₂, 3 HCl zurückdrängt. Da im Reaktionsgemisch stets große Mengen an überschüssigem flüssigem HCl zugegen sind, wird die reaktionsverzögernde Wirkung des Wassers durch die Annahme verständlich, daß die nachgewiesene Doppelverbindung von wasserfreiem flüssigem HCl im Gegensatz zur trocknen Cellulose nicht angegriffen wird. Erst bei Gegenwart von größeren Mengen Wasser wird diese Doppelverbindung abgebaut.

In Abbild. 8 ist als Ordinate der Prozentgehalt HCl bezogen auf die wasserlösliche Verbindung (C₆H₁₀O₅)₂, 3 HCl in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser wiedergegeben. Die Kreuze entsprechen den experimentell bestimmten HCl-Werten, die bei einem Gehalt von etwa 20% H₂O in der Ausgangscellulose stark streuen. Infolgedessen wurde der genaue Verlauf der Kurve durch Heranziehung von extrapolierten Werten (in der Kurve durch Punkte dargestellt), die auf Grund der übersichtlichen Kurven der Abbild. 7 erhalten sind, festgelegt. Die gestrichelte Gerade entspricht der konstanten Zusammensetzung der löslichen Verbindung, (C₆H₁₀O₅)₂, 3 HCl, die ausgezogene Kurve ergibt daher jeweils den Betrag an HCl wieder, der über das konstante Verhältnis hinaus in dem Abpumprückstand vorhanden ist und der der Doppelverbindung der Cellulose C₆H₁₀O₅, HCl + H₂O zuzuordnen ist (vergl. auch Tafel 4). Die ausgezogene Kurve entspricht gleichzeitig der Menge von dieser Doppelverbindung im Abpumprückstand, für deren Bildung bei etwa 18–20% H₂O in der Ausgangsfaser ein stark ausgebildetes Maximum vorliegt. Gemäß Tafel 4 stimmt die Zuordnung des HCl-Gehaltes auf wasserlösliche Verbindung und Cellulosedoppelverbindung im Bereiche des aufsteigenden Astes dieser Kurve sehr exakt, im absteigenden Ast mit zunehmendem H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser treten offenbar weitere Reaktionen hinzu. Vermutlich entstehen hier zunächst HCl-ärmere Doppelverbindungen der Cellulose [(C₆H₁₀O₅)₂, HCl + 2 H₂O?].



Abbild. 8. Gesamt-HCl im Abpumprückstand in % der Verbindung (C₆H₁₀O₅)₂, 3HCl; + = direkt bestimmte Werte, • = extrapolierte Werte entspr. Abbild. 7.

Die ausgezogene Kurve ergibt daher jeweils den Betrag an HCl wieder, der über das konstante Verhältnis hinaus in dem Abpumprückstand vorhanden ist und der der Doppelverbindung der Cellulose C₆H₁₀O₅, HCl + H₂O zuzuordnen ist (vergl. auch Tafel 4). Die ausgezogene Kurve entspricht gleichzeitig der Menge von dieser Doppelverbindung im Abpumprückstand, für deren Bildung bei etwa 18–20% H₂O in der Ausgangsfaser ein stark ausgebildetes Maximum vorliegt. Gemäß Tafel 4 stimmt die Zuordnung des HCl-Gehaltes auf wasserlösliche Verbindung und Cellulosedoppelverbindung im Bereiche des aufsteigenden Astes dieser Kurve sehr exakt, im absteigenden Ast mit zunehmendem H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser treten offenbar weitere Reaktionen hinzu. Vermutlich entstehen hier zunächst HCl-ärmere Doppelverbindungen der Cellulose [(C₆H₁₀O₅)₂, HCl + 2 H₂O?].

In Tafel 5 sind die Reduktionswerte der in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser gewonnenen wasserlöslichen Reaktionsprodukte (halogenfrei gerechnet) in % Glucose wiedergegeben. Der Reduktionswert ändert sich im Gebiet geringerer H₂O-Mengen in der Ausgangscellulose nur wenig gegenüber dem Arbeiten mit absolut trockenem Material. Oberhalb von etwa

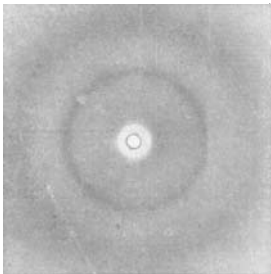
20% H₂O in der Ausgangsfaser steigt der Reduktionswert bis etwa 70% an, was zweifellos außerhalb der in diesem Gebiet nicht unerheblichen Streuung der Werte liegt, um bei höheren Wassergehalten wieder auf etwa 50% abzusinken. Während bei niedrigeren H₂O-Gehalten die Verhältnisse recht übersichtlich erscheinen, treten bei höheren H₂O-Gehalten Komplikationen, offenbar durch Überlagerung weiterer Reaktionen, auf.

Tafel 5.

Reduktionswerte der wasserlöslichen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser, halogenfrei berechnet (0°, 20 Stdn.).

H ₂ O-Gehalt der Ausgangsfaser	0	8	11	14	18	22	24	31	40	52	54
Reduktionswert in % Glucose	52.0	45.4	57.3	54.9	75.8	58.9	61.0	73.3	70.8	53.3	52.3

Die Deutung des konstanten Verhältnisses von Cellulose:H₂O als einer Doppelverbindung zwischen Cellulose, Chlorwasserstoff und Wasser zugrunde liegendes stöchiometrisches Verhältnis wird durch den Röntgenbefund bestätigt. Abbild. 9 zeigt das Röntgendiagramm des noch faserige Struktur aufweisenden Abpumprückstandes der 20-stdg. Reaktion (bei 0°) zwischen Ramiefasern mit 11.4% Feuchtigkeitsgehalt und flüssigem HCl. Wie man



Abbild. 9. Röntgendiagramm des Abpumprückstandes der Reaktion mit 11.4% H₂O enthaltener Ramiefasern.

ohne weiteres erkennt, sind im Diagramm des Reaktionsproduktes die Interferenzen der Cellulose verschwunden. Statt dessen ist eine scharfe und intensive Interferenz mit dem Netzebenenabstand $d = 6.7 \text{ \AA}$ erkennbar, die einer neuen Verbindung zugeordnet werden muß. Das neue Diagramm kann nicht dem in diesem Reaktionsgebiet nur in untergeordneter Menge von 40—2% vorliegenden wasserlöslichen Reaktionsprodukt zugeordnet werden, da nach allen bisherigen Erfahrungen bis zu 2% herunter vorliegende Beimengungen sich nicht mit der in Abbild. 9 beobachteten starken Intensität der Interferenzen bemerkbar machen können. Außerdem ist bekannt, daß infolge der micellarheterogenen Reaktionsweise der Cellulosefasern umgesetzte Anteile der Fasern in Höhe bis zu 50% der Gesamtmasse sich dem röntgenographischen Nachweis entziehen können¹⁵⁾. In Übereinstimmung

mit den Folgerungen aus dem Röntgendiagramm der Abbild. 9 steht weiterhin die Beobachtung, daß nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser wieder die scharfen Interferenzen der Cellulose bzw. Hydratcellulose auftreten. Durch überschüssiges Wasser wird die Doppelverbindung $1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, 1\text{HCl} + 1\text{H}_2\text{O}$ zu Cellulose bzw. Hydratcellulose zerlegt.

Im Gebiet der Reaktion mit Ramiefasern von höheren H₂O-Gehalten, über etwa 20%, ergibt sich unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung der wasserlöslichen Verbindung die gleiche geblieben wäre wie bei Anwendung von Fasern mit geringerem H₂O-Gehalt, gemäß Tafel 4 ein mit zunehmendem H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser abnehmender Gehalt an HCl und zunehmender Gehalt an H₂O der Cellulosedoppelverbindung. Das Röntgendiagramm be-

¹⁵⁾ K. Hess u. C. Trognus, Ztschr. physik. Chem. Abt. B, 15, 157 [1931].

stätigt zunächst, daß auch in dem Diagramm der Abpumprückstände dieses Bereiches die Celluloseinterferenzen verschwunden sind und statt dessen neuartige, linienreiche Diagramme auftreten, die anderen Hydraten der Chlorwasserstoff-Cellulose-Doppelverbindung entsprechen dürften und die gelegentlich näher untersucht werden sollen. Nach dem Zerlegen der Produkte mit Wasser erscheinen in den Röntgendiagrammen des wasserunlöslichen Anteiles wiederum die Interferenzen der Cellulose bzw. der Hydratcellulose.

Zusammenfassung und Folgerungen.

Die durchgeführten Versuchsreihen zeigen, daß bei der Einwirkung von trockenem HCl beim Sättigungsdruck auf absolut trockne Cellulose ein wasserlösliches Produkt gebildet wird, dessen HCl-Gehalt bei etwa 25 %, entsprechend einem Verhältnis $2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 3 \text{ HCl}$, liegt. Der Reaktionsverlauf läßt sich in seinem Hauptteil durch eine einfache Gleichung wiedergeben. Auch bei Gegenwart von H_2O in den Fasern entsteht bei der Reaktion zwischen HCl und Cellulose ein halogenhaltiges, wasserlösliches Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung $2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, 3 \text{ HCl}$, das die gleichen Eigenschaften wie das bei Abwesenheit von Wasser aufweist. Dabei erfolgt bei geringeren Mengen Wasser bis etwa 18–20 % der Ausgangsfaser eine Verzögerung der Umsetzung durch gleichzeitige Bildung einer Doppelverbindung zwischen Cellulose, HCl und H_2O , die im Gegensatz zur wasserfreien Cellulose von flüssigem HCl nicht angegriffen wird. Die Doppelverbindung läßt sich durch das in einem weiten Meßbereich auftretende konstante stöchiometrische Verhältnis 1:1:1 sowie durch das Röntgendiagramm charakterisieren. Bei Anwesenheit größerer Mengen Wasser in der Ausgangsfaser überlagern sich mehrere Reaktionen, wobei die Bildung weiterer Doppelverbindungen wahrscheinlich ist.

H. H. Schlubach und Mitarbeiter nehmen an, daß die Umsetzung zwischen Cellulose und flüssigem HCl primär zu Glucosylchlorid führt, das HCl unter Bildung von Glucoseanhydrid (Glucosan und Polyglucosan) abspaltet, während bei Gegenwart von Wasser (bis 30 %) Glucose entstehen soll, die sich unter der Einwirkung der konzentrierten Salzsäure anhydriert und polymerisiert. Demgegenüber zeigen die neuen Versuchsergebnisse, daß unabhängig vom Wassergehalt der Cellulosefaser ein verhältnismäßig stabiles, halogenreiches Reaktionsprodukt auftritt, dessen Halogengehalt wesentlich höher liegt als einer Monochlorglucose zukommt. Das Reaktionsprodukt spaltet bei Gegenwart von überschüssigem Wasser HCl vollständig ab und zeigt dann einen Reduktionswert, der auf ein Disaccharid hinweist. Mit der weiteren Untersuchung des Reaktionsproduktes sind wir beschäftigt. Erst nach Abschluß dieser Untersuchung wird sich entscheiden lassen, inwieweit das Reaktionsprodukt einem primären Spaltprodukt der Cellulose entspricht und inwieweit der Spaltungsmechanismus der klassischen Auffassung über die Zwischenprodukte beim Abbau der Cellulose durch konzentrierte Säuren gerecht wird.

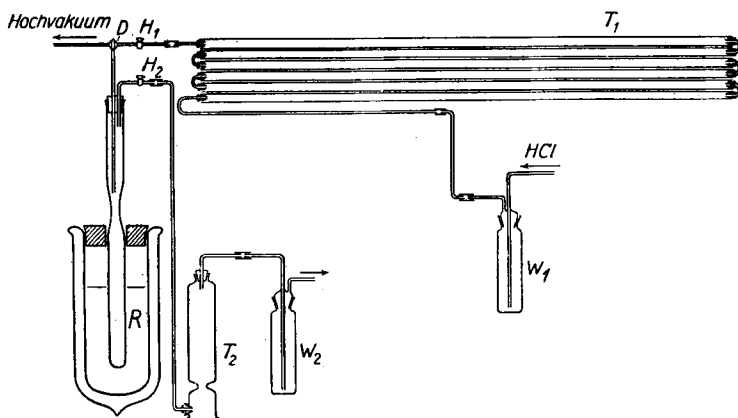
Beschreibung der Versuche.

Versuchsordnung: In Anlehnung an die Angaben von H. Schlubach und Mitarbeitern wurde das flüssige HCl (aus Stahlflasche) in Glasdruckrohren auf in Form von Ramiefasern vorliegende Cellulose durch Kühlung aufkondensiert und zur Einwirkung gebracht. Von Schlubach selbst ist in erster Linie eine Druckapparatur aus Stahl verwandt worden, was aber, wie von ihm bemerkt wird, den Nachteil hat, daß beim Aufkomprimieren des Gases sich die Reaktionsmasse infolge von Kondensations- und Absorptionswärme in unkontrollierbarer Weise erwärmt und eine exakte Versuchsführung stark beeinträchtigt.

Die Verwendung von Druckrohren aus Glas (Bombenrohre) hat insofern eine grundsätzliche Schwierigkeit, als die bisher in der Laboratoriumstechnik

gebräuchlichen besten Glasrohre aus Durobax-Glas nach Angabe der Firma Schott u. Genossen (Jena) nur Innendruck bis zu 31 atü standhalten. Trotzdem in den Arbeiten von Schlubach die Verwendung von Glasrohren bei den Sättigungsdrücken des HCl bei Raumtemperatur (etwa 42 atü) angegeben wird, ist über die zu verwendenden Glasrohre keine Aussage gemacht worden. Da auch bisher bei der Firma Schott u. Genossen keine Erfahrungen über Druckrohre für eine so hohe Druckbeanspruchung vorlagen, so hat die Firma auf unsere Veranlassung eine Sonderkonstruktion von Druckrohren aus Durobax-Glas mit 4.5 mm Wandstärke (Innendurchmesser 20—24 mm) herausgebracht. Wenn auch selbst bei Verwendung dieser Rohre häufig Explosionen vorkommen, so wurden diese doch für eine Reihe von Hochdruckversuchen verwendet, um auch im Meßbereich hoher Drucke übersichtliche Reaktionsverhältnisse zu haben. Für Versuche bei niederen Drücken (tiefere Temperatur) sind normale Druckrohre aus Durobax-Glas gut verwendbar.

Die bei den vorliegenden Versuchen benutzte Versuchsanordnung ist in Abbild. 10 schematisch wiedergegeben. Das HCl-Gas wurde nach Durchgang durch eine Waschflasche W_1 mit konz. H_2SO_4 zur völligen Trocknung durch

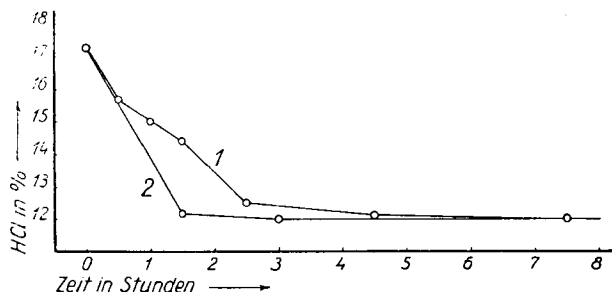


Abbild. 10. Versuchsanordnung.

6 je 1 m lange Rohre T_1 geleitet, die mit auf erbsengroßen Stücken von Bimsstein aufgetragenem P_2O_5 gefüllt waren und gelangte über Hahn H_1 und Dreiweghahn D in das zur Kondensation des HCl mit flüssiger Luft gekühlte als Reaktionsgefäß dienende Druckrohr R aus Durobax-Glas. Das Abteilungsrohr des Reaktionsgefäßes wurde zur Vermeidung eindiffundierender Luftfeuchtigkeit an eine Batterie von 5 mit Bimsstein- P_2O_5 gefüllte Trockentürme T_2 (in der Abbild. ist nur ein Turm angedeutet) und schließlich an eine H_2SO_4 -Waschflasche W_2 angeschlossen. Die HCl-Zufuhr wurde derart geregelt, daß sich nach Möglichkeit die Gesamtmenge des HCl vollständig kondensierte. In dem Reaktionsrohr R befanden sich etwa 2—4 g zunächst wie üblich bis zum konstanten Gewicht vorgetrocknete Ramiefasern (100° , P_2O_5 , 16 mm), die nach dem Einbringen in das Rohr R etwa 12 Stdn. bei 60° im Hochvakuum (5×10^{-4} mm) nachgetrocknet wurden. Nach Abschalten des Hochvakuum durch den Dreiweghahn D und Kühlen des Reaktionsgefäßes mit flüssiger

Luft wurde langsam getrocknete Luft einströmen gelassen und sofort etwa 25 ccm flüssiges HCl im Verlaufe von 20—30 Min. im Druckrohr kondensiert. Da sich das einströmende HCl anfangs oberhalb der Fasern in fester Form absetzte, mußte zwischendurch kurz leicht erwärmt werden, so daß flüssiges HCl auf den Boden des Druckrohres abfloß. War eine genügende Menge HCl kondensiert¹⁶⁾, wurde das Rohr an der ausgezogenen Stelle abgeschmolzen und in eine unten verschlossene eiserne Schutzröhre gesteckt, die durch einen Thermostaten auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde. Der Thermostat stand im Freien, damit eine Explosion keinen Schaden verursachte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Druckrohr erst vorsichtig durch Eis-Kochsalz-Mischung vorgekühlt und schließlich durch flüssige Luft auf tiefe Temperatur gebracht. Nach Erstarren des HCl in der flüssigen Luft wurde das Druckrohr durch Absprengen der Spitze des ausgezogenen Teiles geöffnet und überschüssiges HCl durch eine genügende Anzahl von Trockentürmen (zur Vermeidung rückdiffundierender Feuchtigkeit) bei Zimmertemperatur absieden gelassen (etwa 20—30 Min.). Die restlichen HCl-Mengen wurden im Hochvakuum über A-Kohle bei 5×10^{-4} mm und 20° im Verlaufe von 2 Stdn. entfernt und nach Einströmenlassen von trockener Luft der untere, den Abpumprückstand enthaltende Teil des Druckrohres abgesprengt und die Substanz sofort analysiert.

Eine entscheidende Voraussetzung für die richtige Ermittlung der Zusammensetzung des Abpumprückstandes, namentlich hinsichtlich seines HCl-Gehalts, ist, daß das Reaktionsprodukt durch den Abpumpprozeß im Hochvakuum keine Änderungen erleidet und kein anhaftendes HCl mehr enthält. Um einen Überblick über die Verhältnisse während der Behandlung des Reaktionsproduktes im Hochvakuum bei 20° zu erhalten, wurde vor allem der Halogengehalt des Rückstands in Abhängigkeit von der Abpumpdauer



Abbild. 11. Zeitliche Änderung des HCl-Gehaltes des Abpumprückstandes im Hochvakuum: Kurve 1 häufige, Kurve 2 weniger häufige Unterbrechung des Vakuums zwecks Probeentnahme.

in einigen Fällen bestimmt. Beispielsweise ist in einer Versuchsreihe (Kurve 1 der Abbild. 11) die Probeentnahme zur Durchführung der Analysen in Abständen von 30 Min. und später in größeren Abständen erfolgt. Wie ersichtlich, fällt der HCl-Gehalt des Reaktionsproduktes verhältnismäßig schnell auf einen

¹⁶⁾ Wie Vergleichsversuche zeigten, ist es für das Ergebnis ohne Einfluß, ob die Cellulose von dem flüssigen HCl vollkommen bedeckt ist oder nur teilweise. Es muß nur so viel HCl vorhanden sein, daß bei höherer Temperatur ein Bodenkörper von flüssigem HCl verbleibt.

nahezu konstanten Wert ab. Dieser Abfall erfolgt noch schneller, wenn das Vakuum nicht unterbrochen wird, wie das in Kurve 2 wiedergegebene Beispiel zeigt, wo das Hochvakuum erstmalig nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. unterbrochen worden ist. Wie man sieht, ist in dieser Zeit der konstante HCl-Gehalt bereits praktisch erreicht. Erst im Verlaufe einer sehr langen Abpumpdauer verringert sich der HCl-Gehalt des Reaktionsproduktes, wahrscheinlich infolge Zersetzung, langsam. Wie besondere Versuchsreihen zeigten, lagen auch bei wasserhaltigen Reaktionsprodukten nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. Abpumpdauer konstante Verhältnisse vor. Demzufolge wurden die Reaktionsprodukte sämtlicher Versuchsreihen gleichmäßig bei Zimmertemperatur 2 Stdn. im Hochvakuum belassen.

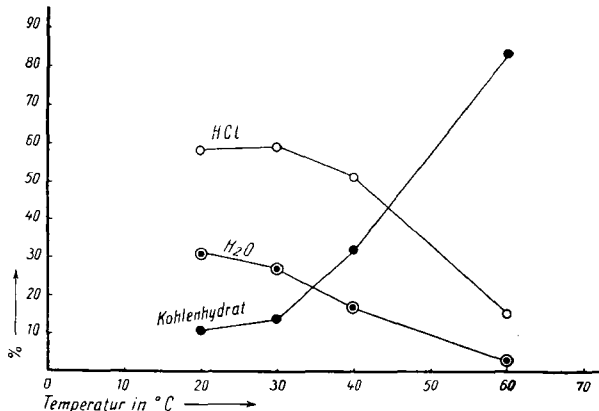
Um weiterhin sicherzustellen, daß während der 2-stdg. Abpumpdauer des HCl bei 20° das Reaktionsprodukt keine weiteren Veränderungen erleidet, wurden bei jeder Probe der Versuchsreihe 1 außer dem HCl-Gehalt auch die Menge des löslichen Anteiles bestimmt. Tafel 6 zeigt, daß sich die Löslichkeit im Laufe von 8 Stdn. praktisch nicht geändert hat, wodurch bestätigt wird, daß die Reaktion während der Dauer der Entfernung der absorbierten HCl-Menge durch Hochvakuum nicht fortschreitet.

Tafel 6.

Löslichkeit des Abpumprückstandes in Abhängigkeit von der Abpumpdauer.

Abpumpdauer in Stdn. (20°)	0	0.5	1.0	1.5	2.5	4.5	7.5
Löslichkeit des Abpumprückstandes							
in %	36.8	38.0	37.2	38.1	37.7	38.6	38.0

Einen Anhaltspunkt über die Beständigkeit der gewonnenen Reaktionsprodukte ergaben Abpumpversuche bei Temperaturen bis 60° . Wie Abbild. 12



Abbild. 12. Änderung der Zusammensetzung des löslichen Anteiles des Abpumprückstandes in Abhängigkeit von der Temperatur.

zeigt, ändert sich die Zusammensetzung des bei Einwirkung (20 Stdn.) von flüssigem HCl auf Fasern mit 18.5% H₂O erhaltenen Reaktionsproduktes bei Temperatursteigerung während des Abpumpens zunächst praktisch kaum, erst bei Temperaturen über 30° macht sich ein Reaktionsfortschritt bemerkbar.

Typisch ändert sich bei höheren Temperaturen, wie Tafel 7 zeigt, auch die Menge des gebildeten löslichen Kohlenhydrates und dessen Reduktionswert, während bis etwa 30° Abpumptemperatur das lösliche Kohlenhydrat praktisch unverändert bleibt. Die Versuche zeigen, daß es sich bei den mit flüssigem HCl erhaltenen Reaktionsprodukten um beständige Substanzen handelt, die erst bei höheren Temperaturen weitere Veränderungen erleiden und daß die gewählten Bedingungen der Hochvakuumeinwirkung (2 Stdn. bei 20°) zu wohldefinierten Produkten und nicht zu Zufallswerten führen.

Tafel 7.

Änderung des Abpumprückstandes in Abhängigkeit von der Temperatur.				
Abpumptemperatur	20°	30°	40°	60°
Lösliches Kohlenhydrat in %	4.1	5.3	12.0	68.1
Reduktionswert in % Glucose .	75.8	77.6	48.5	16.0

Halogenbestimmung in dem Abpumprückstand: Die Bestimmung des Chlorgehaltes des Abpumprückstandes erfolgte sowohl direkt nach Carius als auch nach Zersetzung der Substanz mit Wasser, wobei praktisch fast der gesamte Chlorgehalt in Form von Salzsäure an das Wasser abgegeben wird. Etwa 1% Cl verbleibt in dem im Wasser ungelösten Anteil.

Der Chlorwasserstoffgehalt der wäßrigen Lösung wurde sowohl durch Alkalititration als auch nach Volhard bestimmt. Beide Verfahren lieferten übereinstimmende Werte, woraus hervorgeht, daß neben HCl saure Bestandteile in nennenswertem Umfange, etwa durch weitergehende Zersetzung der Kohlenhydrate, nicht entstanden sind. Der im unlöslichen Rückstand gebundene Anteil an Cl wurde außer durch Differenz (nach Carius bestimmtes Gesamtchlor abzüglich des direkt bestimmten Cl) auch direkt nach Carius bestimmt. Beide Wege führten zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurden etwa 0.5 g Substanz in einen Glasfiliertiegel (1 G 3) eingewogen, mit Wasser zersetzt, ausgewaschen (neutrale Reaktion) und das Filtrat nach dem Auffüllen auf 40 ccm mit $n/_{10}$ -NaOH titriert. Der unlösliche Rückstand wurde im Filtiertiegel zunächst bei 45° und anschließend bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der löslich gewordene Anteil der Cellulose ergibt sich nach Abzug des titrierten HCl vom löslichen Anteil des Abpumprückstandes.

Bestimmung des Reduktionsvermögens im Reaktionsprodukt: Das Reduktionsvermögen in % Glucose wurde nach G. Bertrand¹⁷⁾ bestimmt und dazu unmittelbar die nach dem Titrieren zur Bestimmung des Halogengehaltes erhaltenen neutralen Lösungen verwendet. Bestimmungen nach dem Verfahren von Willstätter-Schudel, die häufig zu kleineren Werten des Reduktionsvermögens führen, sind auch durchgeführt worden; auf ihre Wiedergabe soll hier aber verzichtet werden, da für die Vergleichszwecke die Reduktionswerte nach Bertrand ausreichen.

Analyse der H₂O-haltigen Reaktionsprodukte: Im Falle HCl- und H₂O-haltiger Reaktionsprodukte muß zwecks Ermittlung von deren Zusammensetzung die Menge der angewendeten Cellulose genau bekannt sein. Zu diesem Zweck werden etwa 0.5 g Cellulose in einem geeigneten Wägegglas

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim France [3] **35**, 1293 [1906]; vergl. Tollens-Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Leipzig 1935, S. 92–95.

in das Druckrohr eingebracht, das Rohr in der Mitte verengt und wie oben beschrieben mit HCl-Gas behandelt. Der Feuchtigkeitsgehalt der Faser ist in allen Fällen unabhängig davon an einer zweiten Probe bestimmt worden. Nach der Reaktion wird überschüssiges HCl und anhaftendes H₂O im Hochvakuum abgepumpt und das Reaktionsprodukt zur Wägung gebracht. Weiterhin wird wie oben beschrieben verfahren, wobei die Menge des ungelösten Anteils und des gebundenen HCl bestimmt wird. Die Menge an löslichem Kohlenhydrat ergibt sich aus der Einwaage, bezogen auf absolut trockne Cellulose und dem wasserunlöslichen Rückstand des Abpumprückstandes. Das gebundene Wasser berechnet sich durch Abzug des aufgenommenen HCl, des unveränderten Anteils an Cellulose und des löslichen Kohlenhydrates vom Abpumprückstand.

Wir danken der Chemischen Fabrik Löwenberg Dr. Warth u. Co. für die Bereitstellung von Mitteln, die diese und die folgende Untersuchung ermöglicht haben. Wir freuen uns besonders, Hrn. Dr. Warth für seine warme Anteilnahme an dem Fortgang der Arbeiten und seine vertrauensvolle Förderung unseren herzlichen Dank aussprechen zu dürfen.

18. Max Ulmann und Kurt Hess: Über Reaktionen im System Cellulose-Chlorwasserstoff-Wasser. II. Mitteil.*): Einwirkung von gasförmigem HCl (Atmosphärendruck) auf H₂O-haltige Fasern.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 5. Dezember 1940.)

Die Abbaureaktion von Cellulose durch flüssiges HCl erscheint infolge der übersichtlichen Verhältnisse (Abwesenheit von H₂O) geeignet, um Anhaltspunkte für eine grundsätzliche Klärung der Wechselwirkung zwischen HCl und Cellulose zu gewinnen. Zum Vergleich der Wirkung von flüssigem HCl auf Cellulose mit der konzentrierter wäßriger Säure bei Atmosphärendruck empfahl es sich, die Einwirkung der wäßrigen Säure zunächst unter möglichst vergleichbaren Bedingungen, d. h. bei Gegenwart von Cellulose als Bodenkörper, durchzuführen. In Anlehnung an die von E. S. Dauzivilé¹⁾ vorgeschlagene Arbeitsweise wurden Ramiefasern mit steigendem H₂O-Gehalt (0—66%) mit HCl-Gas bei Atmosphärendruck (0, 10, 15 und 20^o) behandelt. Durch diese Arbeitsweise wird erreicht, daß bei stets höchster Kohlenhydratkonzentration eine genügend hochkonzentrierte wäßrige Salzsäure am Reaktionsort vorhanden ist, so daß hier ähnliche Reaktionsverhältnisse gewährleistet sind, wie bei dem Abbau der Cellulose durch flüssiges HCl, der ebenfalls im Faserverband erfolgt. Inwieweit die unter diesen Reaktionsbedingungen gewonnenen Ergebnisse mit denen bei großem Salzsäureüberschuß vergleichbar sind, muß allerdings zunächst dahingestellt bleiben.

Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfasern.

Zur Umsetzung mit gasförmigen HCl gelangten Ramiefasern mit H₂O-Gehalten bis zu 66%, wobei zum Vergleich mit den Versuchen bei Anwendung

*) I. Mitteil.: B. 74, 119 [1941].

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 11836 [1880].