

Über Azetylholz, über die Bindung der Inkrusten und über einen neuen Weg zur Trennung der Holzbestandteile

Von

Hermann Suida und H. Titsch¹

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Frage nach Art der Verknüpfung der nativen Zellulose mit ihren Begleitern (den Inkrusten) ist ungeachtet einer Reihe von wesentlichen Forschungsarbeiten noch nicht geklärt worden. In dem Buch „Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter“ von K. Hess, Leipzig 1928, sind auf Seite 32 bis 36 die bisherigen Arbeiten, welche diese Frage betreffen, und auch die recht gegensätzlichen Ansichten über die Art des Verbundenseins der Zellulose mit ihren Begleitern niedergelegt. Eine Gruppe von Forschern betrachtet die Skelettsubstanz des Holzes als eine chemische esterartige Verbindung (also nach stöchiometrischen Gesetzen) zwischen Zellulose und inkrustierenden Stoffen². Die gegenteilige Ansicht, nach welcher die Zellulose mit ihren Inkrusten in keinerlei chemischer Verbindung steht, findet ebenfalls zahlreiche Vertreter, zu welchen auch K. Hess zählt. Die letzte Ansicht wird besonders durch die Tatsache zu stützen gesucht, daß verholzte Faser das gleiche Faser-Röntgenogramm liefert wie die von ihren Inkrusten befreite „reine“ Zellulose. Gegen diese Ansicht spricht der Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, Zellulose durch physikalische, einfache Lösungsvorgänge ohne wesentliche chemische Beeinflussung aus inkrustiertem, natürlichem Material zu gewinnen. Dagegen läßt sich die Zellulose mehr oder weniger rein von den Begleitstoffen durch Lösungsvorgänge trennen, sobald man das natürliche Rohmaterial einer schwachen Behandlung mit hydrolysierend wirkenden Mitteln unterzieht. Durch diese Vorbehandlung wird in den meisten Fällen die Struktur des natürlichen Materials, insbesondere des Holzes, nicht verändert, aber man kann hernach durch Lösungsvorgänge entweder den Inkrustenanteil oder die Zellulose abtrennen. Typische Beispiele für derartige erfolgreiche Trennungen sind einerseits die Methode von A. Friedrich und J. Diwald³, bei welcher nach Behandlung von Holz mit

¹ I. Mitteilung über diesen Gegenstand Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 948.

² Vgl. auch H. Wislicenus, „Über Probleme der stofflichen Holzforschung“ Z. ang. Chem. 41, 1928, S. 1312, 1345.

³ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 31, 597, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 31, 597.

verdünnter Salzsäure das Lignin in alkoholische Lösung übergeführt wird, und andererseits die Methode von K. Freudenberg, M. Harder und Laura Markert⁴, bei welcher nach einer Kochung mit 1%iger Schwefelsäure Holzzellulose mit Kupferoxydammoniak in Lösung gebracht wird. In beiden Fällen wird ein typisch hydrolysierendes Mittel, eine verdünnte, wässrige Mineralsäure, angewandt.

Es wurde auch versucht, Holzsubstanz chemisch derart zu substituieren, daß in ihre wesentlichen Bestandteile neue chemische Gruppen eintreten. Hierbei bleibt die Holzsubstanz nach den bisherigen Erfahrungen in ihrer Struktur unverändert. Es gibt Substitutionsmethoden, welche bei ihrer Durchführung irgendeine wesentliche hydrolysierende Wirkung auf eine etwa vorhandene chemische Bindung zwischen den Holzbestandteilen nicht ausüben können.

Von dem Gedanken ausgehend, bei einer Zerlegung von so substituierter Holzsubstanz weitere Aufschlüsse über die gegenseitige Bindung der Holzbestandteile zu erhalten, haben wir vor einiger Zeit schonende Azetylierungsversuche durchgeführt⁵. Im Gegensatz zu W. Fuchs⁶ haben wir ohne Azetylierungskatalysatoren, durch welche in der Regel Hydrolysenvorgänge nicht ganz ausgeschlossen werden können, gearbeitet. Aus dem erhaltenen Azetylholz ließen sich Holzbestandteile durch Lösungsmittel nicht abtrennen. Aber auch die Azetylierung unter Mitverwendung von allerdings sehr geringen Mengen (1.25% der Holzsubstanz) an konzentrierter Schwefelsäure durch W. Fuchs lieferte nur vollständig unlösliches Azetylholz. Daraus schließen wir, daß konzentrierte Schwefelsäure in geringen Mengen und in wasserfreien organischen Lösungsmitteln eine hydrolysierende Wirkung auf das Holz nicht auszuüben vermag.

Wir haben unsere Versuche über die Azetylierung von Holz und die Spaltung von Azetylholz fortgesetzt. Angeregt durch die Arbeit von K. Hess und N. Ljubitsch⁷ über die Azetylierung von Zellulose unter Zuhilfenahme von Pyridin haben wir eine Reihe von Azetylierungsversuchen an entharztem und „entgummiertem“ Buchen- und Fichtenholz durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß wir über die von uns früher angegebene Azetylzahl von 23.4% (beim Behandeln mit kochendem Essigsäureanhydrid allein) und 26.4% (beim Nachbehandeln mit kochendem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin durch 20 Stunden) durch andauernde Mitverwendung von Pyridin bzw. Pyridin-Dimethylanilin wesentlich hinausgelangen konnten. Der höchste auf diese Weise erzielte Wert betrug bei Buche 35.3%, bei Fichte 36.1% Azetyl. Dieses Ergebnis wurde aber erst nach vieltägiger Behandlung bei 100° erzielt und die Holzsubstanz blieb hierbei nicht mehr unangegriffen. Mit Pyridin trat starke Humi-

⁴ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1760.

⁵ Vgl. H. Suida und H. Titsch, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1599.

⁶ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 948.

⁷ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1460.

fizierung der Holzsubstanz ein, mit Pyridin-Dimethylanilin blieb die Holzsubstanz hellfarbig, dagegen gingen wesentliche Anteile derselben (bis zu 20%) in der Reaktionsflüssigkeit unter starker Verfärbung in Lösung. Um so unverständlicher schienen uns daher die von W. Fuchs⁸ und O. Horn⁹ beim Azetylieren mit Essigsäureanhydrid (Temperaturmaximum 60°) in Gegenwart von sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Resultate (42·2% Azetyl bei entharztem Buchenholz und 41% Azetyl bei entharztem Fichtenholz). Herr W. Fuchs stellte uns so azetyliertes Fichten- und Buchenholz zur Verfügung. Die Präparate glichen den unsrigen im Ansehen vollständig und gaben entsprechend der Angabe an Lösungsmittel keine wesentlichen Mengen ab. Wir hatten schon seinerzeit entgummiertes Buchenholz genau nach der Vorschrift von W. Fuchs azetyliert und waren nur zu einem sehr niedrigen Wert gelangt, was uns bei der angewandten niedrigen Azetylierungstemperatur und der minimalen Menge Schwefelsäure durchaus erklärlich schien¹⁰. Da aber W. Fuchs und auch O. Horn mit nicht entgummiertem Material gearbeitet haben, so haben wir auch entharztes, nicht entgummiertes Buchen- und Fichtenholz nach der Vorschrift von W. Fuchs, aber unter Anwendung von 12·5% Schwefelsäure, bezogen auf das Holz, azetyliert. Wir gelangten beim Fichtenholz bei einem Versuch zu 33·4% Azetyl, bei einem zweiten Versuch ohne Benutzung der von W. Fuchs angegebenen Apparatur bei 25° mit 10% Schwefelsäure zu 35·5% Azetyl und bei einem dritten Versuch mit nur 8% Schwefelsäure und bei einer Temperatur von 28°, aber in einem Bronzeknetapparat nach Werner-Pfleiderer, bis zu 37·8% Azetyl. Bei Buche gelangten wir in der Apparatur von W. Fuchs, aber mit 12·5% Schwefelsäure, bis zu 35·6%, bei Benutzung des Knetapparates, Anwendung von nur 8% Schwefelsäure und einer Maximaltemperatur von 30° zu 36·3% Azetyl. Alle diese Präparate hatten helle, fast weiße Farbe, so wie die Fuchsschen Präparate, zeigten volle Holzstruktur und gaben an Lösungsmittel nichts Wesentliches ab. Nach unseren Versuchen kommt man also ohne irgendwelche Zerstörung von Holzsubstanz bei der Azetylierung von nicht entgummiertem Holz über 36—38% Azetyl nicht hinaus.

Wir überzeugten uns nun an uns von Herrn W. Fuchs übersandtem Azetylbuchenholz, welches nach der Veröffentlichung von O. Horn einen Azetylgehalt von 42·2% aufweisen soll, daß auch dieses Präparat nicht mehr als 37·5% Azetyl enthält. Es zeigt sich also auch hier beste Übereinstimmung mit unseren Grenzwerten. Wir haben bei diesem Anlaß auch die Azetylbestimmungsmethode von H. Ost und T. Katayana¹¹ mit der

⁸ l. c.

⁹ Ber. D. ch. G. 61, 1923, S. 2543.

¹⁰ Nach dem Entgummieren sind die letzten Alkalireste nur äußerst schwer zu entfernen und könnte eine so geringe Schwefelsäuremenge (1·25% vom Holz) durch diese Alkalireste noch weiter verringert worden sein.

¹¹ Z. ang. Chem. 29, 1912, S. 1467.

Methode von K. Hess und W. Weltzien¹² verglichen, weil von W. Fuchs und O. Horn die Ostsche, nach unserer Ansicht besonders beim Holz nicht ganz einwandfreie Methode verwendet wurde, haben aber gefunden, daß die Abweichungen der Werte bei Anwendung der beiden Methoden unwesentlich sind.

Bei den Versuchen, den Azetylgehalt von Holz unter möglicher Schonung des Materials höher zu treiben, bei welchen wir uns eines Original-Werner-Pfleiderer-Versuchsknetapparates mit Kühl- und Heizmantel und 1/ Nutzinhalt bedienten, gelangten wir zu sehr bemerkenswerten und neuartigen Ergebnissen. Während bei allen diesen Versuchen nicht entgummiertes Holz, wie schon oben angedeutet, wohl Azetylspitzenwerte lieferte, aber in seiner Struktur unverändert und in Lösungsmitteln und in der Reaktionsflüssigkeit im wesentlichen unlöslich verblieb, ging entgummiertes Buchenholz unter Bedingungen, wie sie bei der schonenden Herstellung von Azetylzellulose angewendet werden, glatt in eine sirupartige, fadenziehende, glasige und helle Masse über, in welcher nur geringe Mengen unveränderten, faserigen Materials verblieben, so wie dies ja auch bei der Azetylierung reiner Zellulose meist unvermeidlich ist. Da unter solchen Bedingungen Zellulose in ihrer Micellarstruktur nach H. Mark und K. H. Meyer¹³ im wesentlichen unverändert bleibt, so kann man nicht annehmen, daß bei der uns gelungenen, ganz analogen Überführung der Holzsubstanz in löslichen Zustand unter vollständiger Aufhebung der natürlichen Grobstruktur wenigstens bei ihrem Zelluloseanteil eine Zerstörung der Micellen erfolgt sei.

Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. Wedekind und J. R. Katz¹⁴ dürfte auch dem Lignin eine Micellarstruktur zukommen. Das natürliche Lignin ist aber eine sehr empfindliche Substanz, bei der sich meistens irgendwelche Eingriffe sofort äußerlich durch Verfärbung kennzeichnen. Da bei dem von uns beobachteten Auflösungs Vorgang des Buchenholzes solche Anzeichen eines Ligninangriffes nicht zu beobachten waren und wasserlösliche Anteile bei dieser Azetylierung nicht entstanden, sich vielmehr nur die ganze verflüssigte Masse in Chloroform löslich erwies, so dürfte durch diese erstmals beobachtete Auflösung des Holzes ein vielleicht fruchtbarer Weg für die weitere Forschung über den Zustand der nativen Zellulose und des nativen Lignins und über den Zusammenhang dieser Holzbestandteile gegeben sein.

Die Auflösung des entgummierten Buchenholzes erfolgt in einem Azetylierungsgemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig, dem ganz analog wie bei der Zelluloseazetylierung 8–14% konzentrierte Schwefelsäure, bezogen auf die Holzmenge, bei

¹² Liebigs Ann. 435, 1923, S. 65; vgl. auch „Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter“ von K. Hess, Leipzig 1928, S. 417.

¹³ Z. physikal. Chem. 1929, S. 115 ff.

¹⁴ Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1172.

sorgfältiger Kühlung unterhalb 15° C zugemischt werden. Wird die Temperatur über 30° gesteigert, so zeigen sich schon deutliche, wenn auch nicht sehr wesentliche Zersetzungsvorgänge. Nur in diesem Falle gelingt es, den Azetylgehalt des gelösten Holzes auf etwa 40% zu steigern, während bei vollständig schonender Verflüssigung ohne beobachtbare Zersetzungserscheinungen ein Azetylgehalt von 37—39% erzielt wird. Entfernt man in geeigneter Weise die geringen Mengen unangegriffener Holzsubstanz und gießt bei vorsichtiger Neutralisation der Schwefelsäure mit Natriumazetat in Wasser, so erhält man ein stengeliges, fast weißes Azetylierungsprodukt, das im Aussehen der technischen Azetylzellulose weitgehend gleicht und welches in Chloroform eine klare, viskose Lösung gibt, sich in Azeton aber nur ungefähr zu 20% löst.

Man gelangt also bei entgummiertem Buchenholz mit Schwefelsäure als Katalysator unter Ausschluß von Wasser zwar zu nur wenig höheren Azetylwerten als mit Basenkatalysatoren, erzielt aber bei niedriger Temperatur ein ganz anderes Resultat als mit Basen bei hoher Temperatur. Die Wirkung der mechanischen Behandlung im Knetapparat ist bloß eine für den Auflösungsvorgang befördernde, aber keine prinzipielle; denn durch Azetylieren von entgummiertem Buchenholz im Glaskolben ohne jede mechanische Behandlung, sonst aber unter gleichen Bedingungen wie im Knetapparat, erzielt man ebenfalls eine weitgehende Homogenisierung unter Auflösung der Holzstruktur, nur bleiben größere Mengen Holz (zirka 30%) nicht gelöst. Ein gleicher Azetylwert von entgummiertem und von nicht entgummiertem Material muß aber keineswegs einem gleichen Azetylierungsgrad der azetylierbaren Holzbestandteile entsprechen, da man über den Grad der Azetylierbarkeit der beim Entgummieren entfernten Bestandteile keine Kenntnis besitzt.

Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß unter gleichen Azetylierungsbedingungen (Essigsäureanhydrid, Eisessig und 1—12% Schwefelsäure vom Holz) nicht entgummiertes Buchenholz ein im Zusammenhang der Bausteine unverändertes, unlösliches Azetylholz liefert, während nach Entgummierung die gleiche Behandlung zu einer Aufhebung der Grobstruktur und zur Löslichkeit in Chloroform führt.

Wenn in dem einen Fall keine Hydrolyse einer etwa vorhandenen esterartigen Verbindung der Zellulose mit ihren Begleitern erfolgte, so könnte man eine solche auch im anderen Falle nicht annehmen. Würde also eine chemische Verbindung zwischen Zellulose und Begleitern im Holz vorliegen, so müßte diese wohl auch in löslich gemachtem Azetylbuchenholz noch bestehen; anderenfalls müßte nach Aufhebung der Grobstruktur substituiertes Lignin oder nach Verseifung der Azetylverbindungen das Lignin selbst von der Azetylzellulose bzw. Zellulose durch reine Lösungsvorgänge getrennt werden können. Wir haben bei der Aufarbeitung der aufgelösten Holzsubstanz durch

Azeton eine Trennung in zwei Teile erzielt, von welchen der azetonunlösliche infolge der niedrigen Methoxylzahl (1.4—1.7%) nur wenig Lignin enthalten kann und die Hauptmenge der Zellulose enthalten muß. Da aber bekanntlich bei der sog. Entgummierung des Holzes aus dem Buchenholz das Xylan nicht vollständig entfernt wird, so können wir vorläufig aus den Azetylzahlen dieses azetonunlöslichen, zellulosereichen Anteiles keine bindenden Schlüsse ziehen. Durch Lösungsmittel ließen sich das azetonlösliche und das azetonunlösliche Präparat nicht weiter trennen. Verseift man aber die beiden Präparate mit verdünnter Natronlauge, so entstehen vollständig chloroformunlösliche Produkte. Beide Anteile zeigen neuerdings das Verhalten des in der Struktur unveränderten Holzes. Der azetonlösliche Teil des azetylierten Holzes ist jedenfalls an Lignin hoch angereichert (zirka 10% Methoxyl) und stellt ein weißes Pulver dar. Aus Chloroform wird der azetonunlösliche Anteil als eine hornartige, gelblichweiße Masse erhalten, die sich etwa so wie die Primärazetate der Zellulose zu einem nicht sehr zähen, aber homogenen Film gießen läßt. Das Verseifungsprodukt des azetonlöslichen Azetats wird als weißes Pulver, der verseifte, azetonunlösliche Anteil des Azetats als opake, fast weiße, elastische, zellstoffähnliche Masse erhalten. Es darf nicht verschwiegen werden, daß die geringfügige Menge der in Struktur verbliebenen, bei der Azetylierung nicht in Lösung gegangenen Holzmasse eine wesentlich höhere Methoxylzahl zeigt als nicht verflüssigtes Azetylbuchenholz, so daß eine Anreicherung von Ligninbestandteilen in diesem kleinen Rückstande oder eine Herauslösung von Azetylzellulose anzunehmen ist.

Wir haben auch versucht, entharztes und entgummiertes Fichtenholz in gleicher Weise zu verflüssigen. Die bisherigen Versuche haben jedoch gezeigt, daß bei den oben angegebenen Bedingungen eine so weitgehende Verflüssigung der Fichtenholzsubstanz nicht eintritt. Ein Teil der Holzsubstanz geht zwar ebenfalls in den schleimigen, strukturlosen Zustand über, doch ist der in Holzstruktur verbliebene Anteil noch so groß, daß man nicht sagen kann, die Skelettsubstanz des Holzes sei im wesentlichen verflüssigt worden. Wir werden die Versuche, beim Fichtenholz zu einem gleichen Ziel zu gelangen, unter Abänderung der Bedingungen fortsetzen. Immerhin ist der schon jetzt erwiesene deutliche Unterschied im Verhalten von Weichholz und Hartholz auffallend und könnte in erster Linie auf den verschiedenen Pentosengehalt von Fichten- und Buchenholz zurückgeführt werden. Durch das Herauslösen von etwa 20% Holzsubstanz beim Entgummieren des Buchenholzes könnten größere Narben im Micellargefüge der Buchenholzcellulose entstanden sein, so daß bei der Azetylierung, besonders gut mit mechanischer Behandlung, eine Lockerung des Micellargefüges unter Aufhebung der Holzstruktur bei Buchenholz leichter gelingt als bei Fichtenholz.

Wir setzen die Versuche zunächst in der Richtung fort, daß wir die aus der Lösung wiedergewonnene verseifte Holzsubstanz mit Kupferoxydammoniak behandeln, um zu sehen, ob, so wie dies nach der erfolgten Hydrolyse nach K. F r e u d e n b e r g¹⁵ gelingt, Zellulose von Ligninsubstanz getrennt werden kann. Der Ausfall dieser Versuche könnte eine wesentliche Entscheidung über die Art der Vergesellschaftlichung von Zellulose mit Begleitern bieten. Gelingt ein Herauslösen des größten Teiles der Zellulose nach der Methode von K. F r e u d e n b e r g nicht, so würde wohl eindeutig auf eine Art chemischer Bindung zwischen der Zellulose und ihren Begleitern im natürlichen Zustande zu schließen sein. Gelänge andererseits das Herauslösen der Zellulose, so würde das mehr für eine nicht chemische Bindung zwischen Zellulose und Begleitern sprechen, wenngleich in diesem Falle ein eindeutiger Schluß nicht zulässig wäre, da man ja eine mögliche hydrolysierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure im organischen Lösungsmittel auch bei niedrigeren Temperaturen auf das Holz nicht ganz als ausgeschlossen betrachten kann.

Nach den beobachteten Azetylwerten des Azetylholzes und der daraus isolierten Azetylzellulose könnte es sich, wenn irgendeine chemische Bindung zwischen Zellulose und ihren Begleitern vorliegt, nicht um eine stöchiometrische Vereinigung von $C_6H_{10}O_5$ -Komplexen mit fremden Stoffen handeln, da von den in einem solchen Komplex verfügbaren drei Hydroxylgruppen schon mehr als zwei durch Azetyl abgesättigt sind. Es gibt aber auch andere Möglichkeiten einer chemischen Hauptvalenzverbindung zwischen Zellulose und ihren Begleitern.

Eine solche fassen H. M a r k und K. H. M e y e r¹⁶ ins Auge, wenn sie annehmen, daß in gewissen Fällen nur die an der Oberfläche eines Zellulosemicells liegenden Hydroxylgruppen in Reaktion treten. Es könnten aber auch nur einzelne Hydroxylgruppen jeder einzelnen Hauptvalenzkette eines Micells mit Fremdstoffen in Reaktion getreten sein. Dieser letztere Fall ist aber unwahrscheinlich, weil dann diese Fremdstoffe in das Zellulosemicell hinein gewachsen sein müßten, was unbedingt eine Erweiterung des Raumbitters zur Folge hätte, so daß die betreffende native Zellulose ein sehr undeutliches Faserdiagramm zeigen müßte. In diesem Falle würden auch bei der Zerschlagung des Micells unter Schonung der Hauptvalenzketten ziemlich einheitliche Bruchstücke entstehen müssen, welche chemisch die Zusammensetzung des nativen Materials (des Holzes) aufweisen müßten. Nun kann man aber aus dem Holz selbst unter Erhaltung der groben Faserstruktur sehr reine Zellulose erhalten, was nicht gut möglich wäre, wenn zur Erreichung dieses Zieles innerhalb des Micells Hauptvalenzbindungen zwischen Zellulose und Fremdstanz

¹⁵ l. c.

¹⁶ Z. physikal. Chem. 1929, S. 136, 137; vgl. auch P. W a e n t i g, Zellulosechemie 10, 1929, S. 81 ff.

gesprengt worden wären. Wenn dagegen eine chemische Hauptvalenzbindung zwischen Zellulose und ihren Begleitstoffen nur durch die an der Oberfläche eines Zellulosemicells liegenden Hydroxylgruppen vermittelt wäre, so würden an dieser chemischen Bindung nur einzelne Hauptvalenzketten des Zellulosemicells (die den äußeren Mantel des Micells bildenden) beteiligt sein. Wird durch schwach hydrolysierend wirkende Mittel die äußerste Schale des Zellulosemicells mit den daran hängenden, fest haftenden Fremdsubstanzen abgetrennt, so könnte sehr wohl eine gereinigte Zellulose übrigbleiben, die noch Trägerin von allen Eigenschaften der nativen Zellulose ist. Die Fremdstoffe mit geringen Anteilen ganz oder teilweise hydrolysiertes Zellulose würden entfernt sein. Ein solcher Vorgang vollzieht sich ja bei den meisten Gewinnungsprozessen von Zellulose aus stark inkrustiertem natürlichem Material und unter den abgetrennten Fremdstoffen finden sich stets Hydrolyseprodukte der Zellulose, insbesondere Glukose, vor. Unter solchen Voraussetzungen müßten die Begleitstoffe der nativen Zellulose wenigstens in den äußeren Teilen des Makromicells (der Faser) teilweise zwischen den Micellen der Zellulose eingebettet sein. Weisen solche Fremdstoffe, wie dies kürzlich für das Lignin wahrscheinlich gemacht wurde, ebenfalls Micellarstruktur auf, so könnte man die native Zellulose oder in weiterer Konsequenz das Holzskelett als ein **heteromicellares Gebilde** ansehen, während „gereinigte Zellulosefaser“, insbesondere wenn sie aus einem inkrustenarmen natürlichen Material stammt, als **homomicellares Gebilde** anzusprechen wäre¹⁷. Das Faserröntgendiagramm gestattet keine deutliche Unterscheidung zwischen verschiedenen Zellstoffen und liefert auch bei gequollenen Zellulosen keine klaren Unterscheidungsmerkmale zwischen Präparaten verschiedener Herkunft und verschiedenen physikalischen Verhaltens. Die Einschiebung von Fremdkörpern (Fremdmicellen) in den Micellarkomplex einer Zellulose wird, wenn diese Fremdkörper für sich kein deutliches Interferenzbild geben, im Faserdiagramm der Zellulose lediglich durch eine Verwischung der Interferenzpunkte registriert, die sehr geringfügig werden kann, wenn die Einschiebungen nur in einem kleinen Teil (in der äußeren Kruste) des Makromicells (der Faser) erfolgt ist.

Beschreibung der Versuche.

I. Azetylierungsversuche in Gegenwart von Basen.

Buchenholz:

Rotbuchenholz wurde auf der Bandsäge in dünne Lamellen geschnitten und das erhaltene Sägemehl durch ein Sieb mit 75 Maschen pro Zoll durchgeschlagen. Das gesiebte Holzmehl wurde in einem großen Soxhletapparat mit einer Mischung von Benzol-Alkohol 1 : 1 Vol. erschöpfend extrahiert, wobei an Harz-

¹⁷ Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, „Über den Bau des kristallisierten Anteiles der Zellulose“, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 611.

und Wachsbestandteilen 2—3% vom Holzgewicht entfernt wurden. Das entharzte Holzmehl wurde nach der Vorschrift von A. Friedrich und J. Diwald¹⁸ durch viermaliges Behandeln mit der 20fachen Menge 5%iger Natronlauge bei Raumtemperatur je 48 Stunden unter Rühren entgummiert. Nach jeder Operation wurde auf der Nutsche mit heißem Wasser gründlich gewaschen, bis das Waschwasser farblos abfloß. Das entgummierte Holz wurde bei 60° getrocknet. Der Wassergehalt dieses für die weiteren Versuche verwendeten Holzes betrug 7—8%, der Entgummierungsverlust betrug 21% vom entharzten, getrockneten Holz. Nach dem Entgummieren enthält das Buchenholz kein Azetyl mehr, während der Azetylgehalt des entharzten Buchenholzes 4.3% betrug. Der Methoxylgehalt des entharzten, wasserfreien Buchenholzes betrug 6%, der des entharzten und entgummierten wasserfreien Buchenholzes 7.3%.

0.1578 g	Buchenholz, entharzt, wasserfrei,	gaben	0.0714 g	AgJ, 5.98%	OCH ₃ .
0.3089 g	"	"	0.1732 g	AgJ, 7.39%	OCH ₃ .
0.3259 g	"	"	0.1784 g	AgJ, 7.23%	OCH ₃ .

Fichtenholz:

Zur Verwendung kam ein Fichtenholz-Kaltschliff (Weißschliff), der, in kleine Stückchen zerrissen, mit Benzol-Alkohol 1:1 Vol. erschöpfend extrahiert wurde. Der extrahierte Stoff wurde geraspelt und wie beim Buchenholz entgummiert. Der so erhaltene entharzte und entgummierte Fichtenholzstoff diente lediglich als Vergleichsobjekt für die Azetylierung in Gegenwart von Basen.

Bruhnsche Verbandwatte 1 b:

Diese wurde zwei Stunden in 4 *n*-Natronlauge eingelegt; die Lauge wurde dann durch Pressen entfernt und mit Wasser erschöpfend ausgewaschen, das Wasser durch Pyridin verdrängt und die Baumwolle hernach wieder gepreßt, so daß nur ganz geringe Mengen Pyridin in der Baumwolle verblieben. Dieses Material diente lediglich als Vergleichsobjekt beim Azetylieren in Gegenwart von Basen gegenüber Buchenholz und gegenüber den Angaben von K. Hess und N. Ljubitsch¹⁹. Beim Versuch galt als Bezugswert die angewendete Gewichtsmenge der nicht präparierten käuflichen Bruhnschen Verbandwatte.

Da Vorversuche ergeben hatten, daß bei so lange dauernder Behandlung von Holz mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin, wie sie K. Hess für Baumwoll-Linters und Zellstoff in Anwendung brachte, schon starke Humifizierung des Holzes erfolgt, wurde versucht, das Pyridin durch Dimethylanilin zu ersetzen. Mit Dimethylanilin und Essigsäureanhydrid trat diese Erscheinung nicht ein, dagegen führte die Azetylierung nicht weit genug. Deshalb wurde auch mit einer Mischung von Essig-

¹⁸ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 31, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 31.

¹⁹ l. c.

säureanhydrid und gleichen Teilen Pyridin und Dimethylanilin gearbeitet, in welchem Falle die Azetylierung sogar etwas weitergetrieben werden konnte als mit Pyridin allein, während eine wesentliche Humifizierung des Holzes nicht erfolgte.

I. Reihe:

15 g entharztes, entgumm. Buchenholz
75 g Essigsäureanhydrid
150 g Pyridin

II. und IV. Reihe:

15 g entharztes, entgumm. Buchenholz
75 g Essigsäureanhydrid
150 g Dimethylanilin

III. und V. Reihe:

15 g entharztes, entgumm. Buchenholz
75 g Essigsäureanhydrid
75 g Dimethylanilin
75 g Pyridin

VI. Reihe:

10 g entharztes, entgumm. Fichtenholz
75 g Essigsäureanhydrid
75 g Dimethylanilin
75 g Pyridin

VII. Reihe:

50 g Bruhnssche Verbandwatte
250 g Essigsäureanhydrid
250 g Dimethylanilin
250 g Pyridin

Sämtliche Reihen wurden in Schliffkolben mit kurzem Steigrohr und Chlorkalziumverschluß durchgeführt. Eine Bewegung der Masse erfolgte nicht. Die Versuche nach Reihe I, II, III und VII erfolgten am kochenden Wasserbad, die Versuche nach Reihe IV, V und VI im elektrisch beheizten Heraeus-Trockenschrank bei 100° C. Ein Unterschied zwischen den Reihen I, II, III und VII einerseits und IV, V, VI andererseits besteht darin, daß bei den ersteren nur die Stunden der Erhitzung am Wasserbad auf die Dauer der Versuche gezählt wurden, nicht aber die Nachtstunden, während welcher die Versuche unterbrochen wurden. Bei den Reihen IV, V und VI erfolgte während der ganzen Dauer des Versuches keine Unterbrechung der Erhitzung. Bei den Reihen IV und V wurde nach 15 Tagen mit Benzol verdünnt und gewaschen, das Holz getrocknet und mit neuen Mengen Azetylierungsflüssigkeit gleicher Zusammensetzung vermischt. Die Probeentnahme erfolgte durch Aufschütteln und Abtrennen von ungefähr je $\frac{1}{10}$ der Masse, die Aufarbeitung der abgetrennten Teile erfolgte bei den Reihen I, II, III und VII durch Eingießen in Alkohol, Filtrieren, Waschen mit Alkohol und dann mit Wasser, bei den Reihen IV, V und VI durch Eingießen des abgetrennten Teiles in Benzol, Filtrieren und lediglich Waschen mit Benzol. Bei den Reihen II und IV (Pyridin allein) färbte sich bei zunehmender Versuchsdauer das Holz immer mehr braun und wurde nach 15 Tagen schwarz. Die Schwarzfärbung ist durch Waschen des entnommenen Materials nicht zu entfernen. Der Substanzverlust (der in Lösung gegangene Anteil des Holzes) betrug nach 35 Tagen hier nicht mehr als 4.5% der angewandten Holzsubstanz. Bei den Reihen III und V (Pyridin mit Dimethylamin) trat auch nach 35 Tagen nur eine ganz geringe Verfärbung des Holzes (hell rötlichbraun) ein. Dagegen waren 21% der angewandten Holzsubstanz in Lösung gegangen. Bei Reihe VI (Fichte), Pyridin mit Dimethyl-

Material	Reihe	% Azetyl												im Wasserbad bei 100° C					
		0·5	1	2	3·5	4·5	5	5·5	6·5	10·5	11·5	14·5	15		16·5	20	35	49	
		Tage																	
Buchenholz	I	12·7		16·5		18·7		18·9											mit Dimethylanilin
	II	23·3		27·5		30·5		30·8			32·9								mit Pyridin
	IV						30·5							32·8					im Thermostaten 100° C
	III	23·2		25·2		28·6													im Wasserbad bei 100° C
	V						27·6							30·1					im Thermostaten 100° C
	VI						33·1							36·1					im Thermostaten 100° C
	VII		27·4		30·1	32·9		36·2	38·3		38·8		38·7						im Wasserbad bei 100° C
Linters (Versuche von K. Hess)	Vorbehandlung: 1 ^o mit 4 n. NaOH					(40-50°) 29·2				(40-45°) 33·1						(55°) 38·2	(70°) 39·2	Die Temperaturen sind bei K. Hess wechselnd und bei den jeweiligen Werten angegeben	
	Vorbehandlung: 3 ^o mit 4·5 n. NaOH															(55°) 38·5	(70°) 42·7	Mit Pyridin allein	

* Nach 43 Tagen.

anilin, war nach 15 Tagen keinerlei Verfärbung eingetreten, doch waren 14% der Holzsubstanz in Lösung gegangen.

Die folgende Tabelle gibt den Azetylierungserfolg in Prozenten bei den Reihen I—VII und vergleichsweise die von K. Hess mit Baumwoll-Linters in gleichen Zeiträumen, aber bei anderen Temperaturen erhaltenen Azetylwerte wieder.

Von Reihe IV wurde nach 15 Tagen (Azetylzahl 32·8%) eine Zellulose-Isolierung nach Cross und Bevan vorgenommen, welche 77·0% Zellulose mit einem Azetylgehalt von 34·3% ergab. Ein von Reihe V nach 35 Tagen (Azetylzahl 35·2%) vorgenommener analoger Versuch zur Isolierung der Zellulose mißlang. Durch die Behandlung mit Chlor und Natriumsulfit trat nach wiederholten Versuchen keine Gewichtsabnahme ein.

Für die Azetylbestimmungen wurde das Material jeweils im Vakuum bei 60° getrocknet. Die Azetylbestimmung wurde nach der Hess'schen Vorschrift²⁰ mit der einzigen Abänderung durchgeführt, daß vor der Zugabe der Natriumphosphatlösung das 10 Minuten lange Erhitzen auf 100° unterblieb. Wir haben uns durch zahlreiche Vergleichsbestimmungen mit der Ost'schen Methode, welche genau nach Vorschrift durchgeführt wurde, überzeugt, daß durch diese Abänderung bei dem vorliegenden Material eine Verringerung der Azetylwerte nicht erfolgte.

II. Azetylierungsversuche in Gegenwart von Schwefelsäure mit nicht entgummiertem Holz; vergleichsweise Untersuchung des Fuchsschen Azetylbuchenholzes.

Zur Verwendung gelangten bei eigenen Azetylierungsversuchen:

Buchenholzmehl wie unter I., nicht entharzt und nicht entgummiert;

Buchenholzmehl wie unter I., entharzt;

Fichtenholzmehl:

Fichtenholz wurde auf der Bandsäge in Lamellen gesägt und das erhaltene Sägemehl durch ein Sieb mit 75 Maschen pro Zoll geschlagen. Dieses Material wurde nach Trocknen einerseits für sich verwendet, andererseits ebenso wie bei dem unter I. angegebenen Fichtenholzschiß durch Extraktion mit Benzol-Alkohol 1:1 Vol. erschöpfend entharzt.

Versuche.

1. Buchenholzmehl, nicht entharzt, wurde in der von W. Fuchs²¹ angegebenen Apparatur und genau nach seiner Vorschrift mit der Abänderung, daß an Stelle von 1·25% 12·5% Schwefelsäure, bezogen auf das Holz, benutzt wurden, azetyliert. Das erhaltene Azetylholz hat die Farbe des Ausgangsmaterials und ist in seiner Struktur unverändert.

²⁰ l. c.

²¹ l. c.

0·2785 g Azetylholz verbrauchten 0·0922 g NaOH, entspricht 35·6% Azetyl.

2. In einem Original-Werner-Pfleiderer-Knetapparat aus Bronze mit Kühl- und Heizmantel wurde eine Mischung von 450 g Essigsäureanhydrid, 250 g Eisessig und 4 g konzentrierter Schwefelsäure eingebracht, die Mischung auf 15° C gekühlt und im Verlaufe einer halben Stunde 50 g entharztes Buchenholzmehl eingeknetet. Die Temperatur wurde durch zwei Stunden unter 15° C gehalten, dann die Kühlung abgestellt und während der folgenden zwei Stunden die Temperatur bis auf 26° C freiwillig steigen gelassen. Hernach wurde durch zwei Stunden auf 30° C erwärmt. Eine Veränderung der aufgeschwemmten Holzteilchen und eine Verdickung der Flüssigkeit trat nicht ein. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser eingegossen, filtriert, mit kaltem Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und das Azetylholz bei 70° C im Vakuum getrocknet. Das Azetylholz hat die Farbe des Ausgangsmaterials und gibt an Chloroform oder Azeton nichts ab. 0·3582 g Azetylholz verbrauchten 0·1211 g NaOH, entspricht 36·3% Azetyl.

3. Fichtenholzmehl, nicht entharzt, wurde in der von W. Fuchs angegebenen Apparatur genau nach seiner Vorschrift mit der Abänderung, daß 12·5% Schwefelsäure, bezogen auf das Holz, verwendet wurden, azetyliert. Das Azetylholz zeigte die Farbe und Struktur des Ausgangsmaterials.

0·3180 g Azetylholz verbrauchten 0·0987 g NaOH, entspricht 33·4% Azetyl.

4·5 g Fichtenholzmehl, entharzt, wurden mit einer Mischung von 37·5 g Essigsäureanhydrid, 37·5 g Eisessig und 0·5 g Schwefelsäure in einem Glaskolben verrührt und bei 25° C unter Verschuß 24 Stunden stehen gelassen, in welcher Zeit die auch von W. Fuchs angegebene Dunkelgraugrünfärbung der Masse eingetreten war. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser und Auswaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion wurde ein in Struktur und Farbe vom Ausgangsmaterial nicht zu unterscheidendes Azetylfichtenholz erhalten, das an Chloroform und Azeton nichts abgibt. Getrocknet wurde im Vakuum bei 70° C. 0·4074 g Azetylholz verbrauchten 0·1345 g NaOH, entspricht 35·5% Azetyl.

5. In dem Knetapparat wurden wie bei Versuch 2. 400 g Essigsäureanhydrid, 300 g Eisessig und 4 g Schwefelsäure eingebracht. 50 g entharztes Fichtenholzmehl wurden innerhalb einer halben Stunde bei 15° C eingeknetet. Weiter wurde dieser Versuch so wie Versuch 2. geführt, die Aufarbeitung erfolgte jedoch, so wie W. Fuchs angibt, durch Vermischen mit Benzol, Auswaschen des Azetylholzes mit Benzol und hernach mit Methanol, dann Trocknen im Vakuum bei 70° C. Das Azetylholz war etwas heller gelb gefärbt als das Ausgangsmaterial.

0·6569 g Azetylholz verbrauchten 0·2312 g NaOH, entspricht 37·8% Azetyl.

Bei der Isolierung des „Zellulose-Anteiles“ nach Cross und Bevan (sechsmalige Chlorierung) wurden aus 1·7623 g Azetylholz 1·1356 g, entsprechend 64·4% „Azetylzellulose“, erhalten.

0·4388 g „Azetylzellulose“ verbrauchten 0·1635 g NaOH, entspricht 40·1% Azetyl.

6. Azetylbestimmung in dem uns von W. Fuchs übersandten Azetylbuchenholz (hergestellt aus entharztem Buchenholzmehl), welches nach der Angabe von O. Horn²² 42·2% Azetyl enthält:

a) Azetylbestimmungen nach K. Hess mit der unter I. angegebenen Abänderung (Analytiker Herr Titsch):

1. 0·2713 g	Azetylholz	verbrauchten	0·0947 g	NaOH,	entspricht	37·5%	Azetyl;
2. 0·3937 g	"	"	0·1383 g	NaOH,	"	37·8%	"
3. 0·5014 g	"	"	0·1736 g	NaOH,	"	37·2%	"
4. 0·3336 g	"	"	0·2512 g	Ba(OH) ₂ ,	"	37·8%	"

b) Azetylbestimmung nach H. Ost und T. Katayama (Analytiker Herr Titsch):

0·7001 g Azetylholz verbrauchten 0·2422 g NaOH, entspricht 37·2% Azetyl.

c) Azetylbestimmung nach K. Hess mit der unter I. angegebenen Abänderung (Analytiker Herr Wacek):

0·3038 g Azetylholz verbrauchten 0·1061 g NaOH, entspricht 37·5% Azetyl.

d) Azetylbestimmung nach H. Ost und T. Katayama (Analytiker Herr Wacek):

0·6364 g Azetylholz verbrauchten 0·2199 g NaOH, entspricht 37·2% Azetyl.

O. Horn gibt für das entharzte Buchenholz einen Gehalt von 5·1% Azetyl an. Nach E. Hägglund („Holzchemie“, Leipzig 1928, S. 166 ff.) liegt der Azetylgehalt von trockenem Laubholz zwischen 3·1—4·15% Azetyl; eine Angabe von höherem Azetylgehalt konnten wir in der Literatur überhaupt nicht finden. Unser entharztes Rotbuchenholz zeigt, wie oben angegeben, 4·3% Azetyl, was mit Rücksicht auf die Steigerung des Azetylwertes bei der Entharzung innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen für die Azetylwerte von Laubholz fällt. Danach scheint der von O. Horn angegebene hohe Azetylwert auch beim nicht-azetylierten Holz unwahrscheinlich.

III. Azetylierungsversuche in Gegenwart von Schwefelsäure mit entharztem und entgummiertem Buchenholz im Knetapparat.

Ausgangsmaterial:

Entharztes und entgummiertes Buchenholzmehl nach I. In einer Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß entharztes und entgummiertes Buchenholz beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und etwa 10%iger konzentrierter Schwefelsäure ohne weitere mechanische Behandlung nach siebenstündigem Stehen im verschlossenen Glaskolben bei Raumtemperatur (die Kolben wurden in ein Wasserbad eingestellt) in eine hellgrüne, schleimige, zähe, anscheinend strukturlose Masse verwandelt wird. Nach 24stündigem Stehen wurde vorsichtig in Wasser eingegossen, das Fällungsprodukt im Leinensack in fließendem Wasser erschöpfend gewaschen, das gewaschene Pro-

²² l. c.

dukt getrocknet und mit Chloroform extrahiert. Bei diesen Versuchen blieb stets ein Drittel des erhaltenen azetylierten Produktes in Chloroform unlöslich und dieser unlösliche Anteil wies volle Holzstruktur auf. Als die folgenden Versuche im Knetapparat zeigten, daß in diesem Falle der nicht lösliche Anteil des Azetylholzes wesentlich geringer war, wurde nur mehr im Knetapparat azetyliert.

Arbeitsvorgang beim Azetylieren im Knetapparat:

Der Knetapparat, dessen gezähnte Bronze-Z-Flügel mit 28 Touren pro Minute gegeneinander rotierten, konnte innerhalb eines Temperaturgrades genau eingestellt werden. Durch den Doppelmantel des Knetapparates zirkulierte, durch eine kleine Kapselpumpe bewegt, ein Wasserstrom, der einen elektrisch beheizten Wasserspeicher passierte. Die Heizung des Wasserspeichers ließ sich auf 1°C genau einstellen. Zum Kühlen konnte auf Leitungswasser umgestellt werden. In den Apparat wurde stets eine Mischung von Essigsäureanhydrid, Eisessig und zirka zwei Drittel der im Ganzen verwendeten Schwefelsäuremenge eingebracht, dann unter Einschaltung des Getriebes das zu azetylierende Holz innerhalb einer halben Stunde eingerührt, wobei die Temperatur unter 15°C gehalten wurde. Die Masse war zu diesem Zeitpunkt ganz dünnflüssig. Während weiterer zwei Stunden wurde unterhalb 15°C weiter digeriert. Dann wurde die Temperatur unter Ausschaltung des Kühlwassers langsam steigen gelassen und ungefähr bei 20°C das letzte Drittel der konzentrierten Schwefelsäure, in wenig Eisessig gelöst, vorsichtig eingetragen. Die Temperatur wurde bis auf Raumtemperatur, etwa 25°C , ansteigen gelassen, was immer nach zwei weiteren Stunden eintrat. Zu diesem Zeitpunkte war aber auch stets schon eine Verdickung und Verschleimung der Masse eingetreten. Dann wurde die Heizung eingeschaltet, die Temperatur auf ca. 30°C gesteigert und durch zwei Stunden auf dieser Höhe erhalten. Es zeigte sich, daß die weitgehende Verschleimung des Holzes im Temperaturintervall von $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ erfolgt. Bei solchen Versuchen, bei welchen die Temperatur nicht über 25°C gesteigert wurde, blieb etwa ein Drittel des Azetylholzes unlöslich und in voller Struktur. Es wurde also diesfalls ein annähernd gleiches Resultat erzielt wie beim Azetylieren im Glaskolben. · Andernfalls konnte der ungelöst gebliebene Teil des Azetylholzes bis auf ca. 8% herabgedrückt werden. Nach dieser etwa siebenstündigen Versuchsdauer wurde die Heizung abgestellt und die Masse in der Regel über Nacht unter Luftabschluß stehen gelassen. Der Knetapparat war mit einer aufgeschliffenen, dicken Glasplatte verschlossen. Die honigartige, fadenziehende Masse wurde dann in überschüssige Natriumazetatlösung unter Rühren einfließen gelassen, wobei sie in stengeligen, elastischen, glasigen, fast weißen Aggregaten erstarrte, die das gleiche Aussehen zeigten wie unter gleichen Bedingungen erzeugte und ausgefällte Triazetylzellulose. Die ausgeschiedenen Massen wurden in ein Leinensäckchen

gebracht, mit fließendem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen (in der Regel 2 Tage) und zuerst durch Ausbreiten an der Luft und hernach im Vakuum bei 60—70° getrocknet. Die getrocknete, weiße, stengelige Masse ist auch in diesem Zustande elastisch. So erhaltenes Rohprodukt wurde nach Ermittlung der Konstanten (Azetylzahl, Methoxylzahl), nach Befeuchten mit Alkohol (2—3%) mit Chloroform kalt extrahiert und der noch Holzstruktur aufweisende Anteil abgetrennt. Zum Filtrieren der Chloroformlösung eignete sich am besten eine Glassinternutsche mit einer aufgelegten Schichte von 2—3 cm feinstem Kochsalz. Auf diese Weise gingen keine ungelösten Faserteile durch Einsaugen in das Filter verloren und konnten die ungelöst gebliebenen Teile durch Einbringen der Masse in Wasser, Auflösen des Kochsalzes und Waschen des faserigen Materials restlos gesammelt werden. Der nicht aufgelöste Holzrest zeigte Aussehen und Farbe des Ausgangsmaterials (hellgelb).

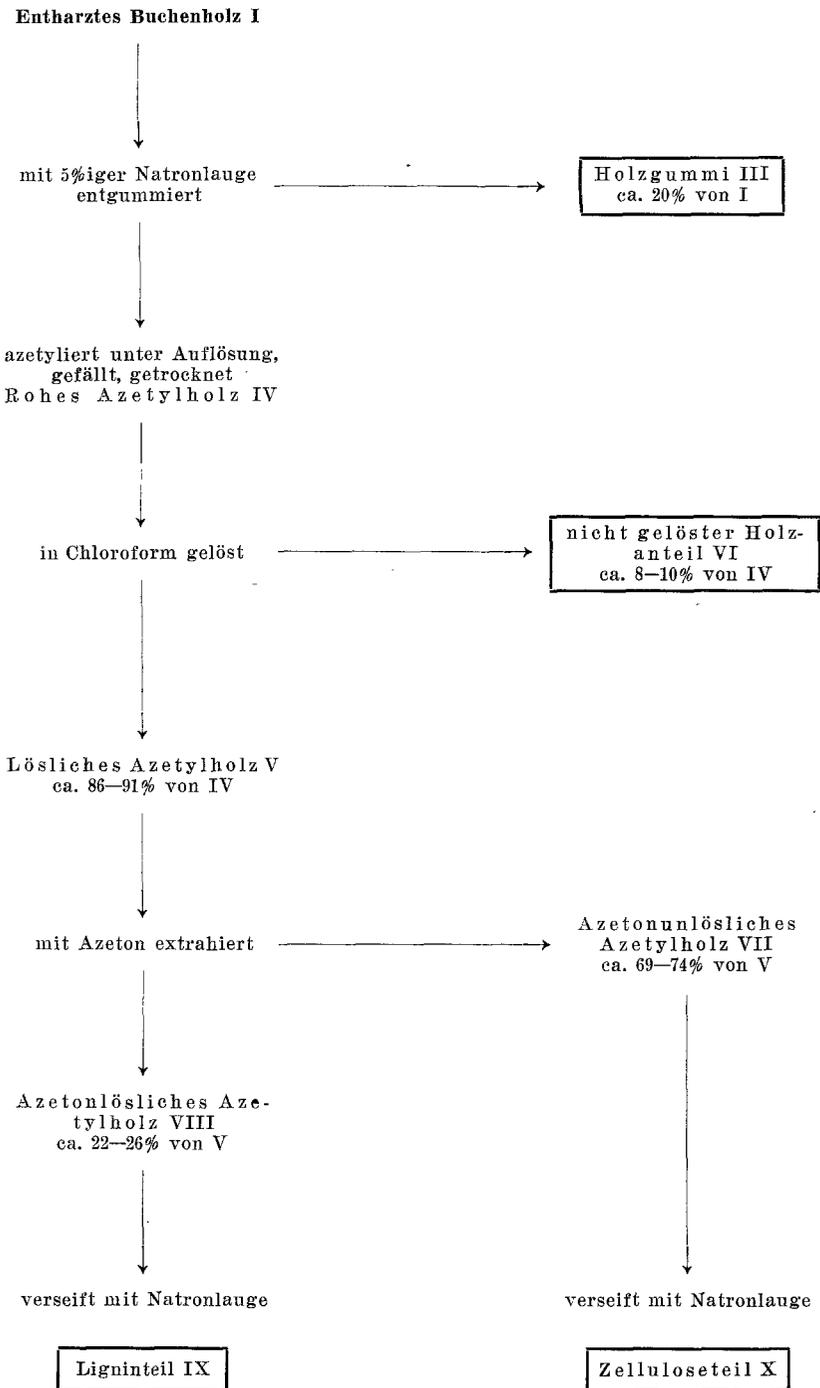
Aufarbeitung des löslichen Azetylholzes:

Eine Anzahl quantitativ durchgeführter Versuche, die wir nicht zahlenmäßig anführen, da wir die Unzweckmäßigkeit unserer Arbeitsweise feststellten, zeigten, daß das chloroformlösliche Azetylholz in einen methanollöslichen und einen methanolunlöslichen Anteil getrennt werden kann. Wir fanden aber bald, daß eine Trennung durch Azeton in einen azetonlöslichen und azetonunlöslichen Anteil zweckmäßiger sei, und daß sich diese Trennung von der mit Methanol nicht prinzipiell unterscheidet; denn der methanollösliche Anteil, welcher stets geringer war als der azetonlösliche Anteil (im Methanol 10 bis 11% des chloroformlöslichen Anteiles löslich; in Azeton 22—26% des chloroformlöslichen Anteiles löslich), zeigte annähernd die gleichen Methoxyl- und Azetylzahlen wie der azetonlösliche Anteil. In der Folge wurde daher stets die Chloroformlösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, der zurückbleibende grobe Film zerpulvert und mit Azeton im Soxhlet-Apparat extrahiert; der Azetonextrakt wurde durch Wasser gefällt (in dem stark verdünnten Azeton blieb praktisch nichts gelöst), die ausgeschiedenen Flocken mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet.

Von den beiden Anteilen (azetonunlöslich und azetonlöslich) wurden die Kennzahlen ermittelt. Die Verseifung der beiden Anteile erfolgte nach der von E. Knoevenagel und K. König²³ angegebenen Methode durch Befeuchten mit Alkohol, Erwärmen auf 50° C, Zugabe von überschüssiger $n/2$ Natronlauge und 24stündigem Stehen. Das überschüssige Alkali wurde zurücktitriert und auf diese Weise die vollständige Verseifung kontrolliert; die Verseifungsprodukte wurden abfiltriert und mit Wasser erschöpfend ausgewaschen.

²³ Zellulosechemie 3, 1922, S. 119, 121; vgl. Hess, „Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter“, Leipzig 1923, S. 416.

Aufarbeitungsschema :



Belegversuche :

1. 50 g Holz, 400 g Essigsäureanhydrid, 300 g Eisessig, 7·5 g Schwefelsäure; Maximaltemperatur 32° C:

V	86 %
VI	12 %

2. 50 g Holz, 400 g Essigsäureanhydrid, 300 g Eisessig, 6·5 g Schwefelsäure; Maximaltemperatur 32° C:

V	87·0 %
VI	10·5 %
VII	69·2 %
VIII.	21·9 %

3. 100 g Holz, 400 g Essigsäureanhydrid, 300 g Eisessig, 14 g Schwefelsäure; Maximaltemperatur 35° C (ausgefällte Masse stärker gefärbt als das Ausgangsmaterial):

V	91·4 %
VI	8·4 %
VII	74·0 %
VIII.	26·0 %

4. Versuch im Glaskolben bei 25° C: 5 g Holz, 40 g Essigsäureanhydrid, 30 g Eisessig, 0·5 g Schwefelsäure:

V	69·0 %
VI	31·0 %
VII	65·0 %
VIII.	35·0 %

(Die Angabe in Prozenten erfolgte deshalb, weil bei jedem Ansatz nur Bruchteile des azetylierten Holzes entsprechend dem Schema aufgearbeitet wurden.)

Belegzahlen zur Tabelle :**Belegversuch 1 :**

0·4568 g Substanz IV	verbrauchten 0·1665 g NaOH	39·2 %	Azetyl
0·5150 g Substanz IV	verbrauchten 0·1878 g NaOH	39·2 %	Azetyl
0·3732 g Substanz IV	gaben 0·1237 g AgJ.	4·38 %	Methoxyl
0·3188 g Substanz IV	gaben 0·1037 g AgJ.	4·30 %	Methoxyl
0·7167 g Substanz V	verbrauchten 0·2766 g NaOH	41·5 %	Azetyl
0·1883 g Substanz VI	gaben 0·1174 g AgJ	8·24 %	Methoxyl

Belegversuch 2 :

0·4845 g Substanz IV	verbrauchten 0·1687 g NaOH	37·4 %	Azetyl
0·5502 g Substanz IV	verbrauchten 0·1919 g NaOH	37·5 %	Azetyl
0·4658 g Substanz IV	gaben 0·1661 g AgJ.	4·71 %	Methoxyl
0·6721 g (= 0·4202 g azetylfrei)	Substanz IV gaben 0·1234 g Lignin	18·38 %	Lignin
0·5092 g (= 0·3183 g azetylfrei)	Substanz IV gaben 0·0942 g Lignin	18·40 %	Lignin

		Beleg- versuch Nr. 1	Beleg- versuch Nr. 2	Beleg- versuch Nr. 3	Versuch im Glas- kolben Nr. 4
Rohes Azetylholz IV	% Azetyl	39·2, 39·2	37·4, 37·5	40·0 ³ , 41·4 ³	—
	% Methoxyl	4·30, 4·38	4·71	4·30	—
	% Lignin ¹	—	29·4, 29·5	—	—
	% Azetylzellulose n. Cross u. Bevan	—	69·4	—	—
	% Azetyl in der Azetylzellulose	—	41·1	—	—
Lösliches Azetylholz V	% Azetyl	41·5	37·4 ³	—	—
	% Methoxyl	—	3·87	3·47	—
Nicht gelöster Holzanteil VI	% Azetyl	—	24·4	28·0	30·3
	% Methoxyl	8·24	9·73	10·37	6·21
Azeton- unlösliches Azetylholz VII	% Azetyl	—	38·4 ³ , 39·3 ³	36·5 ³ , 40·8 ⁴	—
	% Methoxyl	—	1·67	1·74	1·38
Azeton- lösliches Azetylholz VIII	% Azetyl	—	32·1, 36·0 ⁴	38·8	—
	% Methoxyl	—	10·0	8·22	—
	% Lignin ²	—	56·8	—	—
Ligninteil IX	% Methoxyl	—	14·26	—	—
Zelluloseteil X	% Methoxyl	—	—	3·00	—

¹ Die Ligninbestimmung erfolgte nach W. Fuchs, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 776.

² Ligninbestimmung nach ¹, angegebener Wert für Lignin bezogen auf azetylfreie Substanz, aus Azetylzahl berechnet.

³ Diese Azetylzahlen sind unsicher, da die Präparate sehr stark verhornt waren und in solchen Fällen, wie auch mangelnde Übereinstimmung von Parallelanalysen zeigt, die Verseifungen sehr ungleich und unvollkommen sind; in diesen Fällen dürfte die alkalische Azetylbestimmung verlässlicher sein (vgl. auch ⁴).

⁴ Azetylwerte bei alkalischer Verseifung nach E. Knoevenagel und K. König, l. c.

2·8618 g	Substanz IV gaben 1·9857 g	Azetylzellulose, 0·4000 g	verbrauchten 0·1530 g NaOH	41·1 %	Azetyl
0·5565 g	Substanz V	verbrauchten 0·1934 g	NaOH	37·4 %	Azetyl
0·3077 g	Substanz V gaben 0·0902 g	AgJ		3·87 %	Methoxyl
0·5301 g	Substanz VI	verbrauchten 0·1201 g	NaOH	24·4 %	Azetyl
0·2103 g	Substanz VI gaben 0·1548 g	AgJ		9·73 %	Methoxyl
0·4788 g	Substanz VII	verbrauchten 0·1711 g	NaOH	38·4 %	Azetyl
0·5517 g	Substanz VII	verbrauchten 0·2019 g	NaOH	39·3 %	Azetyl
0·6185 g	Substanz VII gaben 0·0783 g	AgJ		1·67 %	Methoxyl
0·3907 g	Substanz VIII	verbrauchten 0·1166 g	NaOH	32·1 %	Azetyl
0·7750 g	Substanz VIII	verbrauchten 0·2593 g	NaOH	36·0 %	Azetyl
0·2188 g	Substanz VIII gaben 0·1657 g	AgJ		10·0 %	Methoxyl
0·5406 g	(= 0·3672 g azetylfrei) Substanz VIII gaben 0·2096 g	Lignin		38·6 %	Lignin
0·2066 g	Substanz IX gaben 0·2229 g	AgJ		14·26 %	Methoxyl

Belegversuch 3:

0·4412 g	Substanz IV	verbrauchten 0·1640 g	NaOH	40·0 %	Azetyl
0·4066 g	Substanz IV	verbrauchten 0·1564 g	NaOH	41·4 %	Azetyl
0·3775 g	Substanz IV gaben 0·1228 g	AgJ		4·30 %	Methoxyl
0·3657 g	Substanz V gaben 0·0961 g	AgJ		3·47 %	Methoxyl
0·3266 g	Substanz VI	verbrauchten 0·0850 g	NaOH	28·0 %	Azetyl
0·4238 g	Substanz VI gaben 0·3327 g	AgJ		10·37 %	Methoxyl
0·4088 g	Substanz VII	verbrauchten 0·1389 g	NaOH	36·5 %	Azetyl
1·950 g	Substanz VII	verbrauchten 0·7402 g	NaOH	40·8 %	Azetyl
0·3532 g	Substanz VII gaben 0·0465 g	AgJ		1·74 %	Methoxyl
0·3844 g	Substanz VIII	verbrauchten 0·1389 g	NaOH	38·8 %	Azetyl
0·2487 g	Substanz VIII gaben 0·1548 g	AgJ		8·22 %	Methoxyl
0·1358 g	Substanz X gaben 0·0308 g	AgJ		3·00 %	Methoxyl

Belegversuch 4:

0·3175 g	Substanz VI	verbrauchten 0·0895 g	NaOH	30·3 %	Azetyl
0·2690 g	Substanz VI gaben 0·1266 g	AgJ		6·21 %	Methoxyl
0·4423 g	Substanz VII gaben 0·0463 g	AgJ		1·38 %	Methoxyl

Versuche mit Umfällen des azetonlöslichen Anteiles durch Lösen in Chloroform, Ausfällen mit Äther und nochmaliges Lösen in Azeton und Ausfällen mit Wasser führten zu keiner weiteren Trennung, die Methoxylzahlen blieben vollständig unverändert.

Bemerkenswert ist, daß das chloroformlösliche Azetylbuchenholz in geschmolzenem Phenol bei Wasserbadtemperatur restlos in Lösung geht und aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Alkohol in der ursprünglichen Form wieder restlos gefällt wird.