

Fellrath, E., Brüderstr. 34, Leipzig (durch E. Beckmann und M. Le Blanc);

Wolf, Hans, Köpnickstrasse 39 A, Berlin SO. (durch M. Freund und L. Spiegel);

Majmon, Heinrich, Assist.,
Luisenstr. 57,

Bauer, Wilhelm, dipl. Chemiker,
Schützenstr. 8 a I,

Lagodzinski, Kasimir,
Rüppurerstr. 62 II,

Herzfelder, Armand,
Moltkestr. 23,

Puhlmann, E., Ostwall I, Crefeld

Caldwell, W. H., Birnam, Chaucer Road, Cambridge (Engl.)
(durch M. Freund und S. Ruhemann).

Karlsruhe (durch C. Engler und E. Dieckhoff);

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

I. V.

S. Gabriel.

Mittheilungen.

198. J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Bekanntlich wurde durch diese Reaction noch in den 40er Jahren das sogenannte Pyroxylin aus Baumwolle, Hanf, Sägespänen etc. unter verschiedenen Bedingungen dargestellt. Bei allen derartigen Darstellungsweisen ist jedoch fast ausschliesslich sehr concentrirte Salpetersäure (Spec. Gewicht 1.4—1.5) und zwar im Mischungsverhältniss zur Schwefelsäure 1 : 3 zur Anwendung gekommen. Ausserdem versuchten Barne und Blondel¹⁾ mit Salpetersäure allein die verholzte Pflanzenfaser zu desaggregiren, um auf diese Weise zur reinen Cellulose zu gelangen.

¹⁾ Dingler's Journ. 164, 464.

Nach Versuchen des Laboratoriums der Centralstelle für Handel und Gewerbe in Stuttgart ¹⁾ gelingt die Isolirung der Cellulose aus Holz jedoch nur, wenn letzteres in Spänen von nicht mehr als 2 mm Stärke mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. behandelt wird, da eine verdünntere Säure selbst beim Kochen nicht wirkt. Nach neueren Angaben, welche ich im Laufe meiner Untersuchung bestätigt gefunden habe, gelingt die Blosslegung der Cellulose mit viel verdünnterer Salpetersäure. Jedoch geschieht dies auf Kosten erhöhter Temperaturen und Salpetersäuregebrauch. So gelingt die genannte Operation z. B. bei einer 25 procentigen Salpetersäure einigermassen erst bei Temperaturen zwischen 60—90° C. und bei noch verdünnteren Säuren erst nach längerem Kochen.

Das leitende Bestreben nun bei der vorliegenden Untersuchung war: eine vollständige Isolirung der Cellulose aus Pflanzenfasern bei guter Ausbeute mit einer möglichst verdünnten Salpetersäure entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder nur unter gelinder Erwärmung zu bewerkstelligen. Dies gelingt auch vollständig, wenn statt Salpetersäure allein, dieselbe im Gemisch mit Schwefelsäure zur Anwendung gelangt. Ich bediente mich zu diesem Ende eines Gemisches von Schwefelsäure und diese dem Volum nach überwiegender Menge von Salpetersäure.

Uebergiesst man z. B. Hanf, Jute, Holzspäne, Stroh etc. mit etwa dem 10fachen Gewicht eines Gemisches von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und 3 Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, so dass das Rohmaterial ganz davon umhüllt wird und überlässt das Ganze sich selbst, so bemerkt man zunächst unter mässiger Entwicklung brauner Dämpfe eine dunkelbraune Färbung der Faser, welche allmählich einer hellgelben Farbe Platz macht, ohne jedoch eine Zerstörung der Faser zu beobachten. Nach 24—30 Stunden lässt die Gasentwicklung etwas nach. Der Faserstoff wurde vom Gemisch getrennt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Er ist dann von gelber Farbe, hartem Griff, reagirt nicht im Geringsten auf Phloroglucin-Salzsäure, noch zeigt er irgend welche sonstige Reactionen auf Lignin. Verdünnt man eine Probe des abgegossenen Gemisches mit Wasser, so fällt eine braune Substanz in dicken Flocken aus. Mit diesem einmal schon gebrauchten Gemisch wurde eine neue Menge Materials in derselben Weise behandelt und so 3—4 Mal fortgefahren und die so erzielten Producte mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass während sämmtliche Producte sich äusserlich von einander fast gar nicht unterscheiden, bei näherer Betrachtung ihrer chemischen Eigenschaften das letzte Product vom ersten ganz wesentlich abweicht.

¹⁾ Daselbst 172, 238.

So verpufft das erste Product beim Anzünden mit gelber Flamme; beim Kochen mit Alkalien bleibt es unverändert, die Flüssigkeit färbt sich dabei entweder gar nicht oder nur schwach gelb. Nur beim Erwärmen mit reducirenden Lösungen, wie Zinnoxidul-Kali oder Eisensulfat-Lösung und Salzsäure, färbt sich die Flüssigkeit braungelb unter Zurücklassung von reiner Cellulose. Dagegen verbrennt das von der letzten Operation aus dem Gemisch resultirende Product ruhig mit gewöhnlicher Flamme und schon beim Erwärmen mit einer sehr verdünnten Boraxlösung verliert es die gelbe Farbe unter starker Braunfärbung der Lösung und liefert so nach dem Auswaschen reine Cellulose.

Während man es also im ersten Falle mit einem sogenannten Nitrirungsprozess zu thun hat, wo ausser der Cellulose auch ein Theil der incrustirenden Substanzen mit einem Salpetersäurereste in Verbindung getreten zu sein scheint, liegt im zweiten Falle ein reiner Oxydationsprozess vor, welcher, wie weiter unten nachgewiesen werden soll, die Cellulose (wenigstens im Sinne einer Nitrirung) intact lassend, die incrustirenden Substanzen zum Theil zerstört, zum Theil aber in leichtlösliche Verbindungen umwandelt, ohne Stickstoffverbindungen derselben zu veranlassen.

Um also eine Nitrirung zu vermeiden und den Prozess somit für eine eventuelle technische Verwendung möglichst einfach zu gestalten, war nach den obigen Beobachtungen am rathsamsten, für das erwähnte Gemisch eine verdünntere Salpetersäure zu verwenden; und zwar eignet sich für diesen Zweck am Besten eine 25—30 procentige Salpetersäure. Als Versuchsmaterial wurde der Bequemlichkeit und seiner vorzüglichen Beschaffenheit wegen das Kiefernholz verwendet. Das Gemisch von der angegebenen Zusammenstellung hat ein spec. Gewicht 1.34—1.36, enthält 32 pCt. H_2SO_4 und 18—20 pCt. HNO_3 . Eine Reihe von Versuchen ergab folgendes Verfahren als sehr zweckmässig:

1 Theil ast- und rindenfreies, in Cuben von 10—15 mm Seite zerkleinertes Kiefernholz wird mit 10—15 Theilen des Gemisches übergossen und etwa 14—16 Stunden auf 45—50° C. erwärmt ¹⁾. Nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung bereits nachgelassen.

Das hellgelbe Zwischenproduct wird warm herausgenommen, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen und mit einer verdünnten Sodalösung ²⁾ bis zur Zerfaserung gekocht, von der dunkel-

¹⁾ Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur ebenso gut von Statten, dauert aber entsprechend länger (ca. 30 Stunden).

²⁾ Ist das Product einigermaßen gut ausgewaschen, so erfordert die Blosslegung von 100 Theilen Cellulose ca. 4—5 Theile käuflicher Soda. Uebrigens

braunen Lauge getrennt und nach dem Auswaschen mit möglichst reinem Wasser in einem geeigneten Gefäss mit Wasser tüchtig geschüttelt. Nach kurzer Zeit ist schon durch diese einfache Operation der ganze Faserstoff in einen feinen Brei, aus einzelnen farblos durchsichtigen Fasern bestehend, verwandelt. Durch Filtriren und Waschen bis zum farblosen Filtrat erhält man die reine Cellulose. Letztere sieht dann weiss ¹⁾ und seidglänzend aus, ist vollkommen neutral, zeigt keine Reactionen auf Lignin und ist von ausgezeichneter Stärke und Verfilzbarkeit. Sie enthält noch 1.5—1.8 pCt. Asche und keine Spur Nitrocellulose.

Die Ausbeute an Cellulose beträgt bei dieser ersten Operation 38—41 pCt.

Das abgessene hellgelbe Säuregemisch bleibt beim Verdünnen mit Wasser völlig klar. Es enthält beträchtliche Mengen Oxalsäure und geringere Mengen von anderen Fettsäuren, wie Essigsäure, Buttersäure etc. Nach dem Kochen und Neutralisiren zeigt es eine kräftige Kupferreduction in der Fehling'schen Lösung, enthält also beträchtliche Mengen von Cellulose-Schwefelsäure bezw. Traubenzucker gelöst. Es enthält noch die ursprüngliche Menge Schwefelsäure und ist um ca. das Gewicht des darin behandelten Holzes an Salpetersäure ärmer geworden. Um die darin enthaltene Cellulose-Schwefelsäure möglichst in Oxalsäure zu verwandeln, resp. das Gemisch an demselben anzureichern, wurden mit demselben je nach der Menge des Gemisches und dem Salpetersäuregehalt desselben noch 4—5 Operationen in obiger Weise vorgenommen mit dem einzigen Unterschied, dass bei jeder folgender Operation die Temperatur um etwa 5° höher gehalten wurde als bei der vorhergehenden. Nach der letzten Operation war die Salpetersäure völlig ausgenützt, die Wirkung aber bei derselben genau dieselbe, wie bei der ersten Operation. Die braungelb gewordene klare Flüssigkeit wurde warm abgessenen. Nach etwa 24 Stunden schied sie eine erhebliche Menge schön krystallisirter Oxalsäure ab, welche durch bloßes Absaugen eine rohe Oxalsäure von 93 pCt. darstellt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser in vollständiger Reinheit erhalten werden kann.

sind die in diesem Mittel sehr leicht löslichen Nebenproducte auch in heissem Wasser ziemlich löslich, so dass dieselben auch durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser beseitigt werden können.

¹⁾ Wenn das Wasser nicht rein genug gewesen ist, so sieht die damit hergestellte Cellulose etwas grau oder gelblich aus. Es genügt aber dann dieselbe mit Wasser, welches mit Schwefelsäure nur ganz schwach angesäuert ist, kurze Zeit zu erwärmen, um sie vollkommen weiss zu erhalten. Selbstverständlich muss der Stoff sorgfältig von der Säure ausgewaschen werden, weil er sonst nach dem Trocknen mit der Zeit brüchig wird.

Aus einer solchen Operationsreihe beträgt die durchschnittliche Ausbeute an Cellulose 38—40 pCt. und die an Oxalsäure 29—30 pCt. vom Gewicht des angewendeten trocknen Holzes.

Die von der letzten Operation abgeessene Salpetersäure — freie Flüssigkeit enthält dann noch 30—32 pCt. Schwefelsäure, 1.5—2.0 pCt. Oxalsäure und geringere Mengen von Cellulose-Schwefelsäure. Nach Zusatz von Salpetersäure und nöthigenfalls von etwas frischer Schwefelsäure lässt sich aus dem einmal schon ausgenutzten Gemisch ein neues wiederherstellen, welches genau so wirkt, wie bei der ersten Operationsreihe, und man ist somit in der Lage, die fast gesammte bei der zweiten Operationsreihe hinzukommende Oxalsäure, nach dem abermaligen Verbrauch der Salpetersäure in fester Form zu gewinnen.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate zusammengefasst, welche ein auf eben geschilderte Weise aus der Salpetersäure-freien Abfallflüssigkeit neuwiederhergestelltes Gemisch mit Kiefernholz ergeben hat:

112 kg Gemisch, spec. Gew. 1.32, enthaltend
 32 pCt. Schwefelsäure,
 12.5 » Salpetersäure und
 1.25 pCt. Oxalsäure, wirkte auf:

I. 7.0 kg Kiefernholz, enthaltend 34.0 pCt. H₂O
 II. 5.0 » » » 30.3 » »
 III. 4.5 » » » 30.0 » »

Die zuletzt abgefallene Flüssigkeit enthielt noch 1.0 pCt. HNO₃, 30 pCt. H₂SO₄ und 1.8 pCt. Oxalsäure.

	kg trock. Holz ¹⁾	Oxalsäure			Bei 100 ^o ge- trockn. Cel- lulose aus 100 Th. Holz
		Gewicht der ent- standenen	auf 100 Th. Holz bezogen	auf 100 Th. feh- lend. Cel- lul. bez. ²⁾	
I.	4.62	1.39	32.2	152	38.80
II.	3.48	0.87	25.0	132	40.87
III.	3.15	0.08	30.4	127	36.00

Die jedesmalige Abnahme der Verhältnisszahlen zwischen der zur völligen Ausbeute noch fehlenden Cellulose und der aus ihr entstandenen Oxalsäure dürfte wohl in der Steigerung der Temperaturen ihre

¹⁾ Obige Zahlen sind in der Tabelle auf trockenes Holz reducirt.

²⁾ Nach H. Müller enthält Kiefernholz — nach Abzug von 12 pCt. Wasser — ca. 60 pCt. Cellulose.

Erklärung finden. Uebrigens sind die Arbeiten über die Verbesserung der Ausbeuten, sowie die Untersuchungen anderer Nebenproducte noch nicht abgeschlossen.

Dass in der beschriebenen Reaction lediglich ein Oxydationsprozess vorliegt und keine Spur der zersetzten Salpetersäure an eine etwaige Bildung von Stickstoffverbindungen, wenn auch nicht der Cellulose, so doch möglicherweise der Nebensubstanzen verbraucht wird, wurde folgendermaassen nachgewiesen: 100 g des rohen, nicht abgepressten und nicht ausgesüsstten Zwischenproducts, welche von 57 g absolut trockenem Holz herrührten und 58 g Salpetersäure verbraucht hatten, wurden mit Sodalösung neutralisirt, damit etwa eine Stunde lang gekocht und die Lösung nach Abfiltriren der reinen Cellulose bis zur Trockniss eingedampft. Die so erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete, braune Salzmasse betrug 39.5 g. Die Analyse desselben ergab folgenden geringen Stickstoffgehalt:

0.8419 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 7.0 ccm Stickstoff bei 21° C. und 752 mm Barometerstand also $N = 0.0080 \text{ g} = 0.95 \text{ pCt.}$

Diese Spuren von Stickstoff sind ohne Zweifel auf den natürlichen Stickstoffgehalt des Holzes, sowie auf geringe Mengen der in der Faser des Zwischenproducts und in dem von demselben mechanisch zurückgehaltenen ausgenutzten Gemisch noch enthaltenen nitrosen Gase zurückzuführen.

Die bei der Reaction entweichenden Gase enthalten neben etwas Kohlensäure lediglich N_2O_3 , NO, bezw. NO_2 . Stickstoffoxydul konnte in dieser Gasmenge nicht nachgewiesen werden. Es stehen demnach der möglichst vollständigen Regenerirung der Salpetersäure keine besonderen Schwierigkeiten im Wege.

Was die Rolle der Schwefelsäure bei dieser Reaction betrifft, so wirkt dieselbe hauptsächlich durch ihre wasserentziehende Fähigkeit concentrirend und vermag somit selbst in der verdünntesten Salpetersäure die zur Umwandlung der incrustirenden Substanzen, sowie zur reichlichen Bildung von Oxalsäure aus der von ihr gelösten Cellulose bei verhältnissmässig niederen Temperaturen nöthige Concentration hervorzurufen. Während sie ferner einen Theil der Cellulose in Cellulose-Schwefelsäure verwandelt und so die Bildung der Oxalsäure befördert, vermag sie nicht viel von der letzteren nach dem Verbrauch der Salpetersäure in Lösung zu behalten. Man erhält dann deshalb die gesammte Oxalsäure bis auf 1.5—2.0 pCt., welche in der Schwefelsäure gelöst bleiben, in fester Form.

Dass Cellulose-Schwefelsäure auf Zusatz von Salpetersäure mit Leichtigkeit Oxalsäure liefert, lässt sich auf einfache Weise constataren: Man löst etwas Cellulose in concentrirter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser etwa auf das 3fache Volumen und setzt tropfen-

weise etwas concentrirte Salpetersäure hinzu. Nach kurzer Zeit bemerkt man eine reichliche Ausscheidung von durchsichtigen Krystallen der Oxalsäure¹⁾.

Grünau bei Berlin, im Februar 1891.

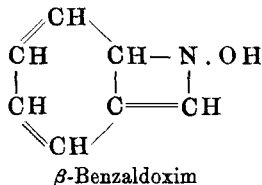
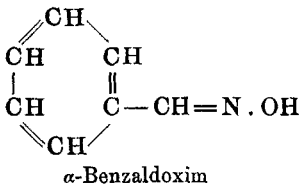
Chemische Fabrik Grünau (Landshoff & Meyer).

199. A. Hantzsch: Ueber die Isomerie der Oxime und ihr Auftreten in der Fettreihe.

(Eingegangen am 15. April.)

Durch die bisherigen Untersuchungen sind bei zahlreichen Aldoximen und Ketoximen sowie bei dem Oxim der Phenylglyoxylsäure die nach der Theorie von Werner und mir geforderten Stereoisomeren aufgefunden und hinsichtlich ihrer Configuration bestimmt worden, wobei in allen Fällen die Thatsachen mit den Forderungen der Theorie übereinstimmen. Allerdings ist diese Isomerie bisher nur auf aromatische Verbindungen beschränkt gewesen, oder genauer, auf solche Oxime, welche wenigstens einen Benzolrest in directer Verbindung mit dem Oximkohlenstoffatom enthalten.

Wahrscheinlich ist durch diesen Umstand Hr. Minunni, welcher auch zugleich ein Gegner der Stereochemie überhaupt zu sein scheint, dazu verleitet worden, in einem der letzten Hefte der »Gazzetta chimica²⁾« die Stereoisomerie der fraglichen Oxime in Abrede zu stellen und dafür ihre Strukturverschiedenheit zu behaupten, freilich ohne selbst Versuche irgend welcher Art beizubringen. Die Auffassung des Hrn. Minunni, nach welcher die Structurisomerie der Oxime durch gegenseitige Einwirkung und Veränderung des Benzolrestes und der Gruppe C=N—OH hervorgebracht sein soll, wird am besten durch Wiedergabe seiner für die beiden Benzaloxime aufgestellten Formeln verdeutlicht:



¹⁾ Dasselbe geschieht auch, wenn man den rohen Faserstoff mit Schwefelsäure behandelt und nach dem Verdünnen filtrirt.

²⁾ Gazz. chim. XXI, 113.