

essigsäuren Lösung nicht zu empfehlen. Die Salzsäureprobe (2—3 g Fett, 5 ccm Äther, 5 ccm HCl der Dichte 1,125) gibt nur bei Azofarbstoffen gute Resultate. Mit einer ätherischen Lösung von salpetriger Säure (stets frisch zu bereiten aus NaNO₂, H₂SO₄ und Äther) lassen sich Kurkuma, Anilin-gelb, Tropäolin und verschiedene Butterfarben des Handels, mit einer alkalischen Lösung von Natriumsalicylat Safflor, Orlean's, Saffran, Martiusgelb nachweisen. Eine allgemein anwendbare Methode gibt es nicht, man muß in Zweifelsfällen 2 und mehr Reaktionen heranziehen. — Fritzsch⁹³⁾ verteidigt gegenüber Fendler die amtlich vorgeschriebene Alkoholprobe, welche dem Geübten gute Resultate liefere. Die Färbung ist oft eine so ungleiche, daß verschiedene gezogene Proben auch verschiedene Resultate geben.

(Schluß folgt.)

Studien über Zelluloseacetate.

Von H. Ost.

(Eingeg. den 30.4. 1906.)

Die Zelluloseacetate beschäftigen seit einigen Jahren die technisch-chemische Literatur in hohem Maße; wie die Nitrozellulosen löslich, lassen sie sich zu strukturlosen, durchsichtigen Platten und Fäden formen, die große Elastizität und Festigkeit besitzen, ohne explosiv zu sein. Den Grund zur Industrie der Zelluloseacetate haben Cross und Bevan gelegt; sie acetylieren „hydratisierte“ Zellulose, d. h. diejenige Modifikation der Zellulose, welche aus Viskoselösung regeneriert wird oder bei dem Merzerisieren der Zellulose mit konz. Natronlauge entsteht. Durch Behandeln der hydratisierten Zellulose mit Zinkacetat oder Magnesiumacetat und Chloracetyl bei Temperaturen unter 30° erhalten sie ein in Chloroform zu einem dicken Sirup lösliches Acetat, das beim Verdunsten des Lösungsmittels als elastischer durchsichtiger Film hinterbleibt. Sie legen ihm die Formel eines Tetraacetats, nC₆H₆O₅(C₂H₃O)₄ bei¹⁾.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte das Verfahren Lederer, welcher Zellulose nach Girard mit verd. Schwefelsäure in „Hydrozellulose“ umwandelt und diese mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure acetyliert²⁾. Es ist überraschend, wie leicht diese Acetylierung schon in der Kälte, unter starker Wärmeentwicklung, vor sich geht, während Essigsäureanhydrid allein sowohl auf Hydrozellulose wie auf Zellulose, erst bei hoher Temperatur bei völligem Zerfall des Zellulosemoleküls einwirkt. Lederer erhält ein ähnliches in Chloroform lösliches, elastisches Acetat wie Cross und Bevan, spricht sich aber über dessen Zusammensetzung nicht aus. — Weiter zeigen Bayer & Co., daß eine wertvolle Acetylzellulose leicht aus nicht hydratisierter oder hydroly-

sierter Zellulose hergestellt werden kann, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure, sie sprechen dies Produkt als reine Triacetylzellulose, C₆H₇O₅(C₂H₃O)₃, an³⁾. Endlich findet die Badische Anilin- & Soda-fabrik, daß die Acetylierung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure (oder statt letzterer auch Phosphorsäure) glatt erfolgt, wenn die Zellulose 20% Wasser enthält, und daß sie auch leicht gelingt, wenn das Acetat bei der Reaktion ungelöst bleibt⁴⁾; während bisher stets so viel Essigsäureanhydrid bzw. Eisessig angewandt wurde, daß das Produkt sich zu einer durchscheinenden Gallerte oder Sirup löste.

Da bisher chemische Untersuchungen über die Zelluloseacetate außer von Cross und Bevan nicht veröffentlicht worden sind, so werden die folgenden Mitteilungen, die sich auf mehrjährige Studien stützen, von einem Interesse sein. Verfasser ist sich aber bewußt, daß seine Ergebnisse infolge der Unzulänglichkeit der Untersuchungsmethoden etwas unsicher sind; wie es auf dem Gebiete der Zellulose kaum anders zu erwarten ist. Ich habe die Überzeugung gewonnen, daß nach allen oben genannten Verfahren identische Acetate, und zwar Triacetate der Zellulose entstehen, d. h. Ester, welche auf je 6 Atome C 3 Acetylgruppen enthalten; und daß ferner diese Triacetate sich nicht von der Zellulose selbst ableiten, sondern von einer solchen, welche die ersten Stadien einer hydrolytischen Spaltung durchgemacht hat. Kann eine Analogie herangezogen werden, so ist es die Stärke; wie die Stärke bei der Hydrolyse in lösliche Stärke und Dextrine nach dem Schema zerfällt⁵⁾: mNC₆H₁₀O₅ + mH₂O = m.(C₆H₁₀O₅)_n, H₂O, so wird auch die Zellulose bei der Hydrolyse Abbauprodukte von der allgemeinen Zusammensetzung (C₆H₁₀O₅)_n, H₂O mit chemisch gebundenem Wasser liefern; und eine oder mehrere, den Erythrodextrinen entsprechende hochmolekulare Hydrozellulosen bilden acetyliert die technisch wertvollen Zelluloseacetate. Schreitet aber die Hydrolyse der Zellulose zu weit vor, so erhält man spröde Acetate, die technisch wertlos sind, und als Endprodukte das kristallisierende Oktoacetat der Zellulobiose (C₆H₁₀O₂)₂.H₂O = C₁₂H₂₂O₁₁, und das Pentaacetat der Dextrose⁶⁾.

Hydrozellulose.

Als Ausgangsmaterial zu den folgenden Versuchen diente meist Verbandwatte mit 0,07% Asche, seltener aschefreies Filterpapier von Schleicher & Schüll. Die Elementaranalyse dieser bei 125° bis zum konstanten Gewichte getrockneten Stoffe gab folgende Zahlen:

	Watte		Papier		Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₅
	1	2	1	2	
C	44,20%	44,44%	44,00%	44,04%	44,42%
H	6,15%	6,29%	6,20%	6,55%	6,23%

⁴⁾ Franz. Pat. 347 906 (1904).⁵⁾ Ost, Chem.-Ztg. 19, 1501 (1895).⁶⁾ Skraup, Berl. Berichte 32, 2413 (1899); 34, 1115 (1901). — Franchimont, ebenda 12, 1941 (1879); 14, 1290 (1881). — Schützenberger, Compt. r. d. Acad. d. sciences 68, 814 (1869).

⁹³⁾ Chem. Revue 12, 266 (1905).
¹⁾ D. R. P. 85 329 (1894) u. 86 368 (1895).
²⁾ D. R. P. 118 538 (1899), 120 713 (1900) u. 163 316 (1901).
³⁾ D. R. P. 159 524 (1901).

Das Filtrierpapier ist etwas ärmer an Kohlenstoff als Watte, vielleicht weil es ein wenig Oxy- oder Hydrozellulose enthält⁷⁾; es läßt sich auch schneller acetylieren als Watte. Gegen Fehling-sche Lösung sind beide ohne Wirkung, von kochender Fuchsinlösung werden beide nur in der bekannten schwachen Weise angefärbt.

10 g des analysierten Filtrerpapiers wurden nach Girard⁸⁾ mit 3%iger Schwefelsäure getränkt, scharf zwischen Filtrierpapier abgepreßt, an der Luft getrocknet (Trockengewicht 10,6 g) und in verschlossener Flasche 3 Stunden auf 70° erhitzt. Die Faser ist nun zerbröckelt und in Hydrozellulose verwandelt, welche Fehlingsche Lösung schwach reduziert und durch Fuchsinlösung stärker als vorher angefärbt wird. Die Hälfte der Probe wurde mit Essigsäureanhydrid und Eisessig 5 Stunden acetyliert und gab einen schönen elastischen Film; die andere Hälfte wurde sorgfältig ausgewaschen, bei 125° bis zum konstanten Gewichte getrocknet, wobei sie weiß blieb und analysiert:

	Gefunden		Berechnet für	
	1	2	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$
C	43,63%	43,44%	42,08%	43,61%
H	6,35%	6,44%	6,48%	6,31%

Unsere Hydrozellulose ist also kein „Zellulosehydrat“ $C_{12}H_{22}O_{11}$, wie Girard annahm, sondern sie enthält weit weniger chemisch gebundenes Wasser und mehr Kohlenstoff. Die Hydrolyse ist in den ersten Anfängen stehen geblieben, etwa bei einer Hydrozellulose von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O = C_{36}H_{62}O_{31}$, welche u. a. auch dem dextrinartigen Inulin zukommt⁹⁾. Man kann die Hydrolyse natürlich beliebig weit treiben, durch den Grad des Auspressens der Schwefelsäure und des Erhitzens; am sichersten gelangt man zu Produkten von konstanten Eigenschaften, wenn man Watte mit Eisessig, dem 2—5% konz. Schwefelsäure zugesetzt sind, bei mäßiger Temperatur hydrolysiert. Stellt man z. B. 5 g Watte mit 40 g Eisessig und 2 g konz. Schwefelsäure 2 Tage bei Zimmertemperatur hin, so ist die Watte stark brüchig geworden und wird von Fuchsinlösung stärker angefärbt als vorher. Sie gab bei 115° getrocknet und verbrannt die Zahlen:

1.	2.
C = 44,05%	44,16%
H = 5,95%	5,99%

Bei diesem Präparate läßt also die Elementaranalyse noch keinen sicheren Unterschied zwischen der hydrolysierten und nicht hydrolysierten Watte erkennen.

Leichter ist die Hydrolyse der Stärke unter gleichen Bedingungen nachzuweisen. Stellt man 5 g reine Kartoffelstärke mit 20 g Eisessig und 1 g konz. H_2SO_4 2 Tage bei Zimmertemperatur hin, so ist fast alles als Erythrodextrin in Lösung gegangen; wendet man halb so viel oder ein Viertel

⁷⁾ Nastuschoff, Berl. Berichte 33, 2237 (1900).

⁸⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 24, 337—384 (1881).

⁹⁾ Kiliani, Liebigs Ann. 205, 155 (1880); vgl. auch Wolffenstein, Berl. Berichte 32, 2493 ff. (1899).

der Schwefelsäure an, so sind nach 2 Tagen noch die meisten Stärkekörper ungelöst, sie bestehen aber auch hier aus Dextrinen, die sich in warmem Wasser klar lösen und mit Jod violett färben. Bei der Zellulose fällt die Hydrolyse weniger in die Augen, weil sie zwar brüchig wird, aber sonst wenig verändert erscheint und ganz unlöslich bleibt. Eisessig allein, ohne Schwefelsäure, wirkt unter gleichen Bedingungen weder auf Stärke, noch auf Zellulose ein.

Cross und Bevan leiten aus ihren Analysen für das aus Viskose regenerierte „Zellulosehydrat“ die Formel: $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$ ab; sie machen aber einen Unterschied zwischen diesem „Zellulosehydrat“, dem Produkt der Einwirkung starker Alkalien auf Zellulose, und „Hydrozellulose“, dem Produkt der Einwirkung von Säuren auf Zellulose. Diese Unterscheidung halte ich für nicht begründet, auch die Versuche Cross' und Bevans sprechen dagegen. Denn sie betonen, daß die Viskosität der Viskoselösung mit dem Alter allmählich abnehme und das Zellulosehydrat darin sich verändere¹⁰⁾, was schwerlich anders als durch weiter fortschreitende Hydrolyse zu erklären ist.

Zellulose triacetate.

Zunächst wurden mehrere Versuchsreihen nach Lederer und nach Bayer & Co. ange stellt, unter stark varierten Bedingungen, um einen Einblick in den Verlauf der Acetatbildung zu gewinnen. Bei zu langer Dauer des Acetylierens entstehen sowohl aus Hydrozellulose wie aus Zellulose unbrauchbare Acetate, die sich in Chloroform zu dünnen Flüssigkeiten auflösen und beim Verdunsten des Lösungsmittels spröde Massen hinterlassen; bei ungenügender Dauer erhält man Diacetate, die sich nur in alkoholhaltigem Chloroform oder in wässrigem Alkohol lösen, besonders wenn durch Zusatz von Eisessig die Reaktion verlangsamt wird. Bei richtiger Arbeit entsteht das normale wertvolle Triacetat, das sich in Chloroform sirupdick löst und Filme von großer Elastizität liefert. Bei Anwendung von Hydrozellulose darf diese nur schwach hydrolysiert sein. Gute Filme zu erhalten, gelingt erst nach längerer Übung. Nach Lederer arbeitet man folgendermaßen: 5 g Verbandwatte (Papier) wird mit 3%iger Schwefelsäure getränkt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und an der Luft getrocknet, so daß das Gewicht jetzt etwa 5,3 g beträgt; dann in verschlossener Flasche 3 Stunden auf 50—70° erwärmt, wobei die Fasern eben zu Pulver zerfallen. 5 g dieser „Hydrozellulose nach Girard“¹¹⁾ werden, mit der darin enthaltenen Schwefelsäure, mit 20 g Essigsäureanhydrid vermischt, anfangs unter Eiskühlung, so daß die spontane Erwärmung 30° nicht überschreitet, und dann bei Zimmertemperatur hingestellt; es entsteht allmählich eine durchscheinende Gallerte, die man mit kaltem Wasser verröhrt; das Acetat scheidet sich körnig aus, wird sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Oder man hydrolysiert mit Eisessig und Schwefelsäure und setzt dieser Mischung zum Acetylieren

¹⁰⁾ Cross und Bevan, Researches on Cellulose 1895—1900, S. 30 u. 31.

¹¹⁾ Im folgenden ist unter „Hydrozellulose nach Girard“ dies Präparat zu verstehen.

ebenfalls direkt Essigsäureanhydrid zu; in diesem Falle (bei Gegenwart von Eisessig) erhält man fließende Sirupe, die beim Eingießen in Wasser das Acetat zunächst in durchsichtigen zähen Fäden abscheiden, welche sich schwer entsäuern lassen und beim Trocknen an der Luft stark schrumpfen. Da Spuren von Schwefelsäure die Films nachträglich brüchig machen, müssen die hornigen Fäden feinst gemahlen und dann nochmals sorgfältig ausgewaschen werden. — Nach dem Verfahren von Bayer & Co. dauert die Acetylierung etwas länger, als nach Lederer, weil während des Acetylierens erst die Hydrolyse vor sich gehen muß; im übrigen verläuft der Prozeß ganz wie nach Lederer; in der Regel wird nach Bayer & Co. in Eisessiglösung acetyliert. Von meinen Zelluloseacetaten führe ich in den folgenden Tabellen nur diejenigen an, welche analysiert worden sind.

Tabelle 1.
Triacetate nach Lederer aus Hydrozellulose.

Nr.	Rohstoff, je 5 g nach Girard hydrolysiert	Acetylierung	Films
11	Papier, mit 3% iger H ₂ SO ₄ getränk't, gepréßt, getrocknet (lufttrocken 5,4 g) 2½ h auf 50°	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 5 h	ziemlich elastisch
16	Watte, ebenso, lufttrocken 5,25 g, 2½ h auf 70°	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 20 h	ziemlich elastisch
1	Papier, ebenso, lufttrocken 5,3 g, 3 h auf 65—70°	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 3 Tage	spröde
27	Watte, wie 1) hydrolysiert	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 25 g Eisessig 20 h	sehr elastisch
8*	Watte, sehr scharf abgepréßt, 2 h auf 50°	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 0,5 g H ₂ SO ₄ 6 h	sehr elastisch
9*	Watte, sehr scharf abgepréßt, 4 h auf 50—55°	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 0,25 g H ₂ SO ₄ 6 h	elastisch

Tabelle 2.

Triacetate nach Bayer & Co., Zellulose vorher nicht hydrolysiert.

Nr.	Rohstoff	Acetylierung	Films
3*	5 g Watte	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 20 g Eisessig 0,5 g H ₂ SO ₄ 23 h	sehr elastisch
10*	5 g Watte	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 0,25 g H ₂ SO ₄ 24 h	sehr elastisch
6	5 g Watte	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 20 g Eisessig 0,5 g H ₂ SO ₄ 3 Tage	weniger elastisch
5	5 g Papier	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 20 g Eisessig 0,5 g H ₂ SO ₄ 8 Tage	sehr spröde

Sowohl nach Lederer wie nach Bayer & Co. erhält man bei zu langem Acetylieren spröde Films.

Analyse. Bestimmung der Acetylgruppen.

Es galt nun, die Acetate zu analysieren, zunächst durch Verseifung die abgespaltene Essigsäure zu bestimmen. Die gewöhnliche Methode der Verseifung mit Alkalien gab ganz unbrauchbare Werte. Ein von Dr. Lederer hergestelltes Triacetat, in Chloroform völlig löslich und Films von vorzüglicher Elastizität liefernd, A der Tabelle 3, gab folgende Zahlen: Etwa 1 g (Film), völlig entwässert, wurde mit 30 ccm n. Kalilauge und 30 ccm Alkohol 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei der Film sich äußerlich nicht veränderte; beim direkten Titrieren der Flüssigkeit, mit Phenolphthalein als Indikator, wurden gefunden 67,2% Essigsäure; beim Destillieren derselben Probe mit verd. Schwefelsäure und Titrieren des Destillates, nur 44,9%. Eine zweite Probe desselben Produktes in Pulverform, ebenso verseift, gab direkt titriert 67,8%, im Destillat 41,0% Essigsäure. Eine dritte Probe mit 40 ccm wässriger 1½-n. Kalilauge 10 Tage kalt hingestellt, gab direkt 62,5, destilliert 61,4% Essigsäure; eine 4. Probe mit 25 ccm Kalilauge 1 : 4 8 Tage kalt behandelt und mit Schwefelsäure destilliert, 63,2%. Der wahre Gehalt betrug 61—62%, nach Tabelle 3.

Ein anderes Präparat aus Zellulose nach Bayer & Co., Nr. 6 der Tabelle 2, gab mit 60 ccm n. Kalilauge 5 Stunden gekocht, direkt titriert 75,3%, im Destillat 63,8% Essigsäure; eine 2. Probe desselben mit 45 ccm n. Kalilauge zeitweilig auf 50° erwärmt nach 14 Tagen 70,0, destilliert 63,0% Essigsäure; der wahre Gehalt betrug etwa 62%.

Hier nach entstehen aus dem Zelluloseacetat durch Kalilauge, namentlich kochende, nicht flüchtige Säuren, noch bevor alle Essigsäure abgespalten ist; und eine quantitative Verseifung scheint auf diesem Wege nicht möglich. Dieselbe Erfahrung ist schon früher mit vielen anderen Essigestern hydroxylreicher Verbindungen gemacht worden¹²⁾. Man wendet dann mit gutem Erfolge die Verseifung mit Schwefelsäure an, welche sich auch bei den Zelluloseacetaten bewährt hat. Am besten wirkt kalte konz. Säure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt (1 : 1); sie löst nach einigen Stunden das Triacetat klar und farblos auf, und nach zweitägigem Stehen, vielleicht schon früher, ist alle Essigsäure abgespalten, deren Menge bei längerer Einwirkung nicht mehr zunimmt. Die Lösung wird darauf mit Wasser verdünnt und im Dampfstrom abdestilliert, und das Destillat mit 1/5-n. Barytwasser, mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Hält man die destillierende Lösung genügend verdünnt, und ist das den Dampfstrom liefernde Wasser durch Aufkochen von Kohlensäure befreit, so ist nach etwa 4 stündigem Destillieren die flüchtige Säure fast erschöpft, und in derselben Zeit läßt sich reine Essigsäure, wie Parallelversuche zeigten, bei gleicher Arbeitsweise völlig übertreiben.

¹²⁾ Skraup, Wiener Monatshefte **14**, 470 (1893); Wenzel ebenda, **18**, 659 (1897).

Die verseiften Zelluloseacetate liefern aber bei Fortsetzung der Destillation Spuren weiterer flüchtiger Säuren, von der 5.—6. Stunde an in der Zeiteinheit ziemlich konstante Mengen; offenbar Zersetzungprodukte der Zellulose, die durch Einwirkung der verd. Schwefelsäure entstehen, Ameisensäure und homologe Fettsäuren. Für 1 Stunde längeres Destillieren betrug der Zuwachs 0,2—0,4%, als Essigsäure berechnet. In den folgenden Tabellen sind diejenigen Zahlen als Essigsäuregehalte aufgenommen worden, welche nach 4—5 stündigem Destillieren gefunden wurden; sie sind um 1—2% unsicher, entscheiden aber mit Bestimmtheit die Frage, ob Di-, Tri- oder Tetraacetate vorliegen.

Verdünntere Schwefelsäure, 1:2 Vol. Wasser, verseift die Triacetate in der Kälte nicht vollständig, löst sie auch nur zum Teil auf, während die später zu beschreibenden Diacetate auch von dieser verdünnteren Säure glatt gelöst und verseift werden. Sirupdicke Phosphorsäure von 65% H_3PO_4 löst langsamer als H_2SO_4 1:1, verseift aber vollständig und gibt keine genaueren Werte als Schwefelsäure.

Tabelle 3.
Essigsäurewerte der Präparate der Tabelle 1,
nach Lederer:

Nr.	Films	Behandelt mit H_2SO_4 1:1	Dauer	Essigsäure gefunden
A	sehr elastisch	30 ccm	8 Tage	61,0%
A	,	30 ,	13 ,	61,9%
11	ziemlich elastisch	15 ,	2 ,	61,2%
16	,	15 ,	5 ,	62,0%
27	sehr elastisch	15 ,	5 ,	58,5%
8*	,	15 ,	7 ,	57,5%
9*	elastisch	15 ,	10 ,	59,5%

Präparate der Tab. 2, nach Bayer & Co.:

3*	sehr elastisch	15 ,	5 ,	59,0%
10*	,	15 ,	10 ,	62,0%
6	weniger elastisch	30 ,	3 ,	62,3%
5	sehr spröde	15 ,	8 ,	63,2%

Aus diesen Zahlen ergibt sich mit Bestimmtheit, daß die meisten Präparate Triacetate sind, und daß höchstens drei Acetylgruppen auf 6 Kohlenstoffatome in das Zellulosemolekül eintreten. Selbst diejenigen Präparate, bei denen die Hydrolyse zu weit fortgeschritten war, Nr. 6

und 5 (ebenso Nr. 1 der Tabelle 1), deren Films spröde waren, sind Triacetate; während die Nr. 27, 8*, 9* und 3* etwas Diacetat beigemengt enthalten.

Elementaranalysen. Die Essigsäurezahlen stimmen ebenso gut auf eine Triacetylzellulose wie auf eine hochmolekulare Triacetylhydrozellulose; die Differenz der berechneten Essigsäuregehalte ist kleiner als die Fehler der Untersuchungsmethode. Zuverlässigere Zahlen liefern die Elementaranalysen; die Acetylzellulosen enthalten rechnerisch 0,5—0,6% mehr Kohlenstoff, als die entsprechenden Acetylhydrozellulosen. Für die in Frage kommenden Acetate berechnen sich folgende Werte:

Für die Acetate der Zellulose $nC_6H_{10}O_5$, berechnet:

	Diacetyl-zellulose $nC_6H_8O_5(C_2H_3O)_2$	Triacetyl-zellulose $nC_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$	Tetraacetyl-zellulose $nC_6H_6O_5(C_2H_3O)_4$
C	48,76%	49,98%	50,89%
H	5,73%	5,60%	5,50%
Essigsäure	48,8 %	62,5 %	72,7 %

Für die Acetate einer Hydrozellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n, H_2O berechnet:

	Diacetat $C_{50}H_{98}O_{43}$	Triacetat $C_{72}H_{84}O_{49}$	Tetraacetat $C_{84}H_{110}O_{55}$
C	48,17%	49,46%	50,43%
H	5,80%	5,66%	5,55%
Essigsäure	48,2 %	61,8 %	72,0 %

Zu den Elementaranalysen wurden dünne Films verwendet, also durch Lösen und Filtrieren gereinigte Substanz, bei 110—125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Trocknen geschah zuletzt in beiderseits offenen Röhrchen, aus denen die Films leicht in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden konnten; die Films enthalten wechselnde Mengen Feuchtigkeit und sind ziemlich hygroskopisch.

Wir geben die Analysenzahlen in der Tabelle 4: auf S. 997.

Sieht man von den 3 Präparaten 27, 8* und 3* ab, welche nach Elementaranalyse und Essigsäuregehalt Diacetat enthalten, so beträgt der mittlere Gehalt der übrigen 10 Analysen 49,24% C und 5,73% H, welcher vortrefflich auf Triacetylhydrozellulose $C_{72}H_{84}O_{49}$ paßt, mit geringen \pm Abweichungen; aber für eine Triacetylzellulose um 0,7% C zu niedrig ist. Trotzdem würde es unzulässig sein, aus diesen Elementaranalysen allein den Schluß zu ziehen, daß Acetate von Hydrozellulosen, und nicht von Zellulose vorliegen. Zu diesem Schluß drängen aber folgende Gründe:

1. Die Triacetate nach Lederer und nach Bayer & Co. lassen keinerlei Unterschiede in Zusammensetzung und Eigenschaften erkennen, und der Verlauf der Acetylierung führt nach beiden Methoden über Diacetate zum normalen Triacetat und weiter zu spröden Triacetaten. Da die Acetate nach Lederer aus zuvor hydrolysiertem Zellulose hergestellt sind, so müssen auch die Acetate nach Bayer & Co. Abkömlinge von Hydrozellulosen sein.

Tabelle 4. Elementaranalysen.

Nr.	Films	Essigsäure	Kohlenstoff	Wasserstoff	Nr.
A (Lederer)	sehr elastisch	61,5%	{ Film 49,33% Pulver 49,00%	5,84% 5,65%	A
11 ,	ziemlich elastisch	61,2%	48,95%	5,48%	11
16 ,	" "	62,0%	49,27%	5,69%	16
1 ,	spröde	—	{ 49,21% 49,34%	5,74% 5,79%	1
27 ,	sehr elastisch	58,5%	48,20%	5,58%	27
8* ,	" "	57,5%	47,82%	5,48%	8*
9* ,	elastisch	59,5%	{ 49,37% 49,34%	5,71% 5,70%	9*
3* (Bayer)	sehr elastisch	59,0%	48,56%	5,56%	3*
10* ,	" "	62,0%	—	—	10*
6 ,	weniger elastisch	62,3%	49,21%	6,01%	6
5 ,	sehr spröde	63,2%	49,40%	5,72%	5

2. Bei der Acetylierung der Zellulose nach Bayer & Co. findet unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 , mit oder ohne Zusatz von Eisessig gleichzeitig Hydrolyse statt. Man kann dagegen einwenden, daß diese stark wasserentziehenden Agenzen eine Hydrolyse nicht zustande kommen lassen; doch steht folgendes fest. Das seit einigen Jahren mit Vorliebe benutzte Acetylierungsgemisch von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure wirkt in der Weise, daß zunächst Acetylschwefelsäure und Eisessig entstehen: $(CH_3CO)_2O + H_2SO_4 = CH_3CO.O.O.SO_2OH + CH_3COOH^{13})$; die Acetylshwefelsäure überträgt das Acetyl besonders leicht auf Hydroxylverbindungen und regeneriert Schwefelsäure, so daß kleine Mengen Schwefelsäure, als Kontaktsubstanz, die Acetylierung wesentlich beschleunigen. Eisessig und konz. Schwefelsäure, vermutlich auch die Acetylshwefelsäure, wirken aber hydrolysierend auf Zellulose ein, und zwar schon bei 15° , wie oben gezeigt, schneller noch bei der Acetylierungstemperatur von 30 oder gar 50° (nach Bayer & Co.). Acetyliert man mit demselben Agens Rohrzucker, so erhält man nicht OktoacetylSaccharose, sondern Pentaacetylglukose^{14).} Dasselbe findet statt beim

Acetylieren von Saccharose mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Chlorzink^{15).}

Den besten Beweis liefert aber die Zellulose selbst; acetyliert man diese in der Wärme mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 oder $ZnCl_2$, oder mit Zinkacetat und Chloracetyl, so entsteht Okta-acetylzellobose, das Acetat der Zellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$, welches ganz im nämlichen Sinne das hydrolytische Spaltungsprodukt der Zellulose ist, wie die Maltose das der Stärke^{16).} Und die spröden amorphen Acetate, welche man bei zu lange dauernder Einwirkung des Acetylierungsgemisches auf Zellulose in der Kälte erhält, die sich spielend leicht zu dünnen Flüssigkeiten in Chloroform lösen, verdanken ihre Entstehung anerkanntermaßen der zu weit fortgeschrittenen Hydrolyse des Zellulosemoleküls.

Hieraus folgt, daß auch die elastischen Zelluloseacetate nach Bayer & Co. Abkömmlinge von hochmolekularen Hydrozellulosen sein können; und daß sie es sein müssen, steht fest, wenn die Triacetate Bayer mit den Triacetaten Lederer identisch sind.

Übrigens enthält die zur Acetylierung verwendete Zellulose immer mehrere Prozente Wasser,

¹³⁾ Stillich, Berl. Berichte **38**, 1241 (1905); Thiele, Liebigs Ann. **311**, 341 (1900); Skraup, Wiener Monatshefte **19**, 458 (1898).

¹⁴⁾ Skraup, Berl. Berichte **32**, 2413 (1899).

¹⁵⁾ Tanret, Compt. r. d. Acad. d. sciences **120**, 121.

¹⁶⁾ Berl. Berichte **34**, 1115 (1901); **32**, 2413 (1899); **12**, 1941 (1879).

welches der Hydrolyse zu Hilfe kommen mag; nach der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik soll sogar ein Wassergehalt von 20% die Acetylierung erleichtern. Nach diesem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik habe ich keine Versuche angestellt, vermute aber, daß es dieselben Acetate liefert, wie die Verfahren L e d e r e r und B a y e r & Co.

Die Diacetylzellulosen.

Acetyliert man Zellulose oder Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure, unter Zusatz von Eisessig als Verdüngungsmittel, so verläuft der Prozeß gemäßiger, läßt sich leicht unter 30° halten und läßt sich in einem Zeitpunkte unterbrechen, wo vorwiegend Diacetate entstanden sind. Auch hier erhält man dieselben Produkte,

ob man die Zellulose vorher hydrolysiert oder nicht. Ohne Eisessig gelingt die Isolierung von Diacetat nur, wenn die Acetylierung unterbrochen wird, ehe alle Fasern aufgelöst sind. Die Gemenge von Di- und Triacetat lösen sich in reinem Chloroform schwierig und unvollständig, leicht aber in alkoholhaltigem Chloroform; die Lösung gibt in der Regel Films von ausgezeichneter Elastizität. Zur Verseifung ist etwas verdünntere Schwefelsäure, 1 Vol. H₂SO₄: 2 Vol. Wasser, ausreichend. Zum Entwässern vertragen die Films nur 105—110°, ohne sich gelb zu färben. Durch Fuchsinlösung werden sie leichter angefärbt, als die reinen Triacetate.

Außer den schon in den früheren Tabellen aufgezählten Proben 27, 8* und 3*, welche nur wenig Diacetat enthalten, führe ich noch folgende Proben an:

Tabelle 5.

Nr.		Hydrolyse	Acetylierung	Film	Essigsäure	Elementaranalyse
28	5 g Watte (Bayer)	nach Girard	20 g (CH ₃ CO) ₃ O 1½ h	sehr elastisch, in Alkohol-Chloroform löslich	54,5%	C = 48,10% H = 5,85%
7	5 g Papier (Lederer)	nicht	20 g (CH ₃ CO) ₂ O 20 g Eisessig 0,5 g H ₂ SO ₄ 16 h	ebenso	52,3%	C = 48,15% H = 5,73%

Diese beiden Proben Nr. 28 und 7 sind nach Eigenschaften und Analyse identisch.

Sehr interessante Acetate entstehen, aus Zellulose wie aus Hydrozellulose, wenn dem Acetylierungsmisch mehr Schwefelsäure zugesetzt wird, z. B. auf 5 g Substanz, 20 g Essigsäureanhydrid und 25 g Eisessig: 1—1,25 g ccm oder H₂SO₄¹⁷⁾. Unterbricht man die Acetylierung, nachdem alles zu einem klaren Sirup gelöst ist, innerhalb der ersten 20 Stunden, so werden durch Wasser außerordentlich schleimige Massen gefällt, welche sich in Alkohol und teilweise schon in Wasser lösen, die bei der Analyse weniger als 50% Essigsäure und weniger als 47% Kohlenstoff geben; ihre Löslichkeit in Alkohol-Wasser geht beim Trocknen allmählich verloren. Sie bestehen aus gemischten Schwefelsäure-Essigestern und sollen in einer späteren Abhandlung besprochen werden.

Die „Tetraacetate“ von Cross & Bevan (bearbeitet von H. Ost und O. Voigt).

Cross und Bevan beschreiben in ihren Patentschriften und Lehrbüchern ihr Zelluloseacetat als Tetraacetylzellulose nC₆H₆O₅(C₂H₃O)₄ von unbestimmtem Molekulargewichte¹⁸⁾. Sie gewinnen es aus Zellulose und Chloracetyl und Zinkacetat, oder Chloracetyl und Magnesiumacetat, oder auch aus Essigsäureanhydrid und ZnCl₂; besonders leicht reagiert das aus Viskose regenerierte Zellulosehydrat (s. oben). Das „Tetraacetat“ löst sich in Chloroform klar zu einer dicklichen

Flüssigkeit auf und gibt sehr elastische Films; es unterscheidet sich hierin nicht von dem normalen Triacetat nach L e d e r e r und B a y e r & C o. Cross und Bevan betonen die Schwierigkeiten der Analyse; bei der Verseifung mit Kalilauge erhalten sie sehr wechselnde Essigsäurezahlen, die oft noch über 4 Acetyle hinausgehen, und die direkte Titration der verseiften Flüssigkeit stimmt nicht mit der durch Destillation erhaltenen flüchtigen Säure überein; die Säurezahlen weichen auch ab von den Ergebnissen der Gesamtanalyse und dem Gewichte der wiedergewonnenen Zellulose. Dieselben Schwierigkeiten finden sie bei der alkalischen Verseifung ihrer Dibenzoylzellulosen.

Gegen dies Tetraacetat sind schon von anderer Seite Bedenken geäußert, besonders spricht das Trinitrat als höchst nitrierte Zellulose dagegen. Green¹⁹⁾ hält es für Triacetat, er findet bei der Verseifung eines von Cross und Bevan selbst herstellenden Präparates mit heißer alkoholischer Schwefelsäure, 61,7%, 63%, 61,5% und 59,9% Essigsäure; wogegen Cross und Bevan aber an ihrer Ansicht festgehalten haben²⁰⁾.

Wir haben zahlreiche Acetylierungsversuche nach Cross und Bevan angestellt, mit Zellulose (Verbandwatte), mit merzerisierter und aus Viskose abgeschiedener Zellulose, sowie mit Hydrozellulose nach Girard, bei niederen und höheren Temperaturen. Diese Acetylierungsverfahren stehen in der Einfachheit der Ausführung und in der Sicherheit des Gelingens den Verfahren von L e d e r e r und von B a y e r & C o. erheblich nach. Oft fand gar keine Einwirkung statt, oder eine unvollständige; oft mußten höhere Temperaturen zu Hilfe ge-

¹⁷⁾ Nach D. R. P. 153 350 (1901), Bayer & Co.

¹⁸⁾ D. R. P. 85 329 und 86 368. — Cross u. Bevan, Cellulose, London 1895, u. 34. — Cross & Bevan, Researches on Cellulose 1895—1900. London 1901.

¹⁹⁾ Buntrock, Z. f. Farbenind. 3, 97, 309 (1904).

²⁰⁾ Z. f. Farbenind. 3, 197, 441 (1904).

nommen werden, und viele Acetate bildeten nur spröde und unbrauchbare Films.

Zinkacetat und Chloracetyl, in den für Tetraacetat berechneten oder in überschüssigen Mengen angewendet, nach den Angaben der Patentschriften, wirkten auf Zellulose bei 30° sehr träge, bei 60° und darüber besser ein; sobald die Hauptmenge der Zellulose gelöst war, wurde der Prozeß unterbrochen, die Masse mit Wasser verrührt und das Acetat wie oben angegeben gereinigt. Die Produkte waren in Chloroform löslich, gaben aber ausnahmslos spröde Films. Das Ergebnis war das gleiche, wenn Zinkacetat gegenüber dem Chloracetyl im Überschuß vorhanden war, so daß keine freie Salzsäure auftreten konnte; ebenso bei Anwendung der verschiedenen Modifikationen der Zellulose.

Magnesiumacetat und Chloracetyl wirkten auf Baumwolle meist gar nicht ein, auch nicht bei 60° und darüber. In einzelnen Fällen fand aber bei 40—60° Verflüssigung statt, und es wurden Films von tadelloser Elastizität erhalten. Von welchen näheren Umständen das Eintreten der Reaktion abhängt, ließ sich nicht ermitteln. Wir teilen einen Versuch im einzelnen mit. 5 g Verbandwatte wurden mit 15 g Magnesiumacetat (in Lösung) abgedampft, scharf getrocknet, dann mit 40 g Chloracetyl und später mit weiteren 20 g Chloracetyl anfangs bei 30°, später 2 Tage lang bei 60° gehalten; nach 16 Tagen war eine fast klare Gallerte entstanden, die mit Wasser verrührt wurde usw. (Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Eisessig wirkte bei anderen Versuchen günstig). Die schönen papierdünnen Films wurden bei 125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und analysiert. Zur Verseifung gelangten je 0,7—1 g. Probe a) mit 15 ccm H₂SO₄, 1:1, 4 Tage bei Zimmertemperatur hingestellt und dann verdünnt im Dampfstrom destilliert, gab nach 4stündigem Destillieren 60,2% Essigsäure, nach 6 Stunden 62,2%, nach 8 Stunden 62,9%, nach 10 Stunden 63,3% Essigsäure. Probe b) mit 25 ccm H₂SO₄ (1:1) 11 Tage kalt verseift, gab destilliert in 4 Stunden 60,8%, in 6 Stunden 62,2%, in 10 Stunden 63,3% Essigsäure im Destillat. Probe c) mit 20 ccm H₃PO₄ von 65% Gehalt 7 Tage kalt hingestellt, gab destilliert in 4 Stunden 62,4%, in 6 Stunden 63,9%, in 8 Stunden 65,3% Essigsäure. — Die Elementaranalyse ergab:

1	2
C = 49,36%	49,04%
H = 5,93%	5,61%

Die Zahlen stimmen ganz mit den Präparaten nach Lederer und Bayer überein und zeigen die nämliche Triacetylhydrozellulose an, die oben beschrieben worden ist.

Es ist nicht überflüssig, hier eine Kontrollanalyse mitzuteilen, welche gleichzeitig mit denselben Verbrennungsapparaten mit reinem Rohrzucker ausgeführt wurde; sie lieferte C: 41,76% und H: 6,48%, statt der berechneten Zahlen C: 42,08% und H: 6,49%. Auch im übrigen Verhalten, in der Auflösung in Schwefelsäure 1:1 usw., ist dieses Triacetat völlig identisch mit den Triacetaten nach Lederer und Bayer.

Wesentlich leichter und sicher gelingt die Acetylierung der Verbandwatte mit Essig-

säure anhydrid und nicht zu wenig geschmolzenem und nachher gepulvertem Chlororizink bei 30°, am besten bei gleichzeitigem Zusatz von Eisessig. Nach diesem Verfahren fand stets gemäßigte und glatte Reaktion statt, und die Acetate bildeten durchweg Films von hoher und bleibender Elastizität. Zwei Versuche seien aufgeführt:

Tabelle b.

Nr.	Acetylierung	Essigsäure gefunden	Elementaranalyse
19 5 g Watte	40 g (C ₂ H ₃ O) ₂ O 5 g ZnCl ₂ 8 Tage bei 25—30°	a) 62,8% b) 63,9%	—
23 5 g Watte	20 g (C ₂ H ₃ O) ₂ O 20 g Eisessig 10 g ZnCl ₂ 11 Tage bei 25—30°	a) 61,5% b) 62,5%	a) 49,14% C, 5,67% H b) 49,12% C, 5,64% H

Die Verseifung 19a und 23a und b ist mit kalter H₂SO₄ 1:1 ausgeführt; 19b mit kalter 15%iger Kalilauge durch 11tägiges Stehen und Destillation mit verd. Phosphorsäure im Dampfstrom.

Wir ziehen aus unseren Versuchen den bestimmten Schluß, daß das nach Cross und Bevan hergestellte technisch wertvolle Zelluloseacetat kein Tetraacetat, sondern ein Triacetat ist. Und weiter sind wir der Überzeugung, daß dies Acetat identisch mit denjenigen Triacetaten ist, welche man nach den neueren und besseren Verfahren von Lederer, sowie nach Bayer & Co. erhält, und daß alle diese Triacetate nicht Acetyldeivate der unveränderten Zellulose, sondern einer durch Hydrolyse schwach gespaltenen Hydrozellulose, etwa (C₆H₁₀O₅)_n.H₂O sind.

Sehr wahrscheinlich findet eine vollkommene Analogie zwischen den Zelluloseacetaten und den Zellulosenitraten statt; wie beim Nitrieren; so sind auch beim Acetylieren im Höchtfalle drei Wasserstoffatome, auf je 6 Kohlenstoffatome, durch die Säurereste ersetzbar. Die Nitraten, Schieß- und Kollodiumwolle, werden demnach ebenfalls nicht von der unveränderten Zellulose, sondern von einer hochmolekularen Hydrozellulose abstammen; auch dem Nitrierprozesse geht die beginnende Hydrolyse vorauf. Schon öfter ist diesem Gedanken Ausdruck gegeben²¹), durch unsere Untersuchung findet er eine starke Stütze. Und die Tatsache, daß die aus reinster Baumwolle herstellbare höchst nitrierte Nitrozellulose immer mehrere Zehntel Prozente Stickstoff weniger enthält, als die Formel C₆H₇O₅(NO₂)₃ verlangt, röhrt daher, daß diese „Trinitrozellulose“ als Trinitrohydrozellulose chemisch gebundenes Wasser enthält, dazu wahrscheinlich auch mehr oder weniger Trinitrooxy- oder Trinitrooxyhydrozellulose beigebracht.

Konstitutionsformeln für die Zellulose aufzustellen, halte ich für verfrüht; vermutlich sind die Strukturformeln von Cross und Bevan mit

²¹⁾ Vgl. Eskales, die Schießbaumwolle 1905, 248 ff.

schuld daran, daß diese verdienstvollen Forscher so zäh an den vier Hydroxylen und dem Tetraacetat festhalten.

Nur eine naheliegende Frage muß berührt werden.

Mit einer Formel $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ für Hydrozellulose soll nicht gesagt sein, daß die Hydrozellulose fertiges Wasser enthält, sondern die Formel ist als Bruttoformel gleichbedeutend mit $C_{36}H_{62}O_{31}$ zu nehmen. Wenn nun das von der Zellulose chemisch gebundene Wasser Sauerstoffverbindungen löst, so müßten mit fortschreitender Hydrolyse auf jedes gebundene Wassermolekül 2 Acetyle mehr eintreten können, also z. B. auf $C_{36}H_{62}O_{31}$ 20 Acetyle, statt 18, entsprechend der Oktoacetyl-zellulobiase. Nach den Analysen ist dies aber nicht der Fall.

Der Chemikalienmarkt in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1905.

Das vergangene Jahr hat für das Chemikalien- und Drogengeschäft in den Vereinigten Staaten, im ganzen betrachtet, einen günstigen Verlauf gehabt. Der Gesamtumfang der Geschäftsabschlüsse ist größer gewesen als in irgendeinem vorhergehenden Jahre, und auch die Preise haben sich auf einer nutzenbringenden Höhe gehalten. Wir können kaum eine Körperschaft finden, die kompetenter wäre, hierüber ein Urteil zu fällen, als den Direktorenrat der Philadelphiaer Drogenbörsé; derselbe äußert sich in seinem Jahresbericht u. a. in folgender Weise:

„Das soeben vergangene Jahr schloß mit einer kommerziellen Tätigkeit ab, die von derjenigen am vorhergehenden Jahresschlusse wesentlich verschieden war. Die ersten Monate des Jahres 1905 waren außergewöhnlich still, vom geschäftlichen Standpunkte aus betrachtet, und wir glauben, daß die meisten Mitglieder während jener Zeit eine Abnahme in ihren Verkäufen zu verzeichnen gehabt haben. Im weiteren Verlauf des Jahres hob sich indessen das Geschäft allmählich, und in den letzten 3 oder 4 Monaten wurde es allgemein als sehr lebhaft bezeichnet. Dies traf für das ganze Land zu und zwar nicht nur für unseren Geschäftszweig, sondern auch für andere kaufmännische Branchen.“

In einigen unserer früheren Berichte haben wir auf die Tatsache hingewiesen, daß der Eisen- und Stahlmarkt ein sehr gutes Barometer für die Beurteilung der allgemeinen und geschäftlichen industriellen Verhältnisse bildet. Dies ist auch jetzt noch zutreffend. Während der ersten Monate war der Markt für die Fabrikate außerordentlich ruhig. Nur wenige Aufträge wurden offeriert, und die Preise waren matt. Mit vorschreitendem Jahr änderte sich dieser Zustand allmählich, und am Schluß desselben finden wir die Aussichten in diesem Geschäftszweige ungewöhnlich günstig. Viele Hochöfen haben in ihren Büchern gegenwärtig Aufträge stehen, die ausreichen, um ihre gesamte Produktion für die nächsten 9 bis 12 Monate zu decken, und diese Aufträge sind zu vollen Sätzen übernommen

worden. Die Nachfrage ist so groß gewesen, daß keine Notwendigkeit, die Preise herabzusetzen, vorliegen hat.

Der Mensch ist von Natur aus optimistisch veranlagt, indessen alle Anzeichen deuten darauf hin, daß das laufende Jahr ein allgemein sehr erfreuliches sein wird. Die Ernten haben im vergangenen Jahre einen sehr großen Ertrag geliefert; die Preise stehen hoch; unsere Ausfuhren sind während der letzten Monate und ganz besonders im Dezember umfangreicher gewesen als je zuvor. Es ist erfreulich, daß diese Zunahme sich nicht nur auf die Zerealien beschränkte, welche Europa naturgemäß von uns kauft, sondern daß auch der Ausfuhrwert der Fabrikate eine erstaunliche Zunahme aufweist. Es ist eine Frage, wie lange dieses Land noch seine Stellung und seinen Namen als „die Kornkammer der Welt“ aufrecht zu erhalten imstande sein wird. Das weizenbauende Terrain zieht sich stetig mehr nach Westen. Schon hat es sich über unsere nordwestliche Grenze hinaus ausgedehnt, und die Provinz Manitoba muß gegenwärtig als wichtiger Faktor für die Weizenproduktion angesehen werden. So sonderbar es auch scheinen mag, es ist wahrscheinlich, daß innerhalb 25—50 Jahren die Vereinigten Staaten allen ihren Weizen für ihre eigenen Bewohner bedürfen werden. In Hinsicht auf die Sachlage ist es erfreulich, daß die ausländische Nachfrage nach unserem Walschkorn stetig zunimmt, und dies läßt erwarten, daß dadurch der Ausfall in unserer Weizenausfuhr, dem wir schließlich entgegensehen müssen, wenigstens zum Teil ausgeglichen wird.

Unsere beständig zunehmenden Ausfuhren erhöhen die ausländische Handelsbilanz zu unseren Gunsten mit jedem Monat. Unter einem intelligenten Finanzsystem sollte hierdurch unsere Finanzlage daheim verbessert werden. Unsere Einfuhren sind jedoch auch bedeutend gestiegen, und es ist interessant, daß diese Zunahmen größtentheils auf Luxusartikel entfällt, ein Beweis für die stetig und schnell wachsende Fähigkeit unseres Volkes, derartige Artikel zu kaufen.

Für einen Menschen, der mit den Tatsachen nicht vertraut ist, ist es schwer, sich einen Begriff von der Veränderung zu machen, die in den finanziellen Verhältnissen des Westens Platz gegriffen hat. Ein angesehener Großdrogist von dort äußerte sich kürzlich hierüber folgendermaßen: „Unsere Banken sind voll Geld. Vor 10 Jahren waren sie voll Wechseln, die zumeist schlecht waren“. Die Nachfrage nach Geld im Süden und Westen „um die Ernten forztuschaffen“ („to move the crops“) nimmt mit jedem Jahre ab und, falls die gegenwärtige Prosperitätsära anhält, werden jene Gegenden in kurzer Zeit imstande sein, für sich selbst zu sorgen.“

Im allgemeinen ist das Berichtsjahr also auch nach dieser Richtung ein günstiges gewesen. So wohl die Zahl der Konurse von Fabrikanten und Handelsgeschäften, wie auch der Gesamtbetrag der Verbindlichkeiten der Schuldner weisen dem vorhergehenden Jahre gegenüber eine erhebliche Abnahme auf. Besonders günstig lautet die Statistik für die Eisenbranche. Dagegen ist bei der „Chemikalien, Drogen und Farben“ die Zahl der Konurse von Fabrikanten um 20 gestiegen, und der Gesamtbetrag