

In der Flasche vorhandene Füllung a	Temperatur b	Gemessene absolute Drucke c	Nach Villard berechnete absolute Drucke d	Differenz c-d e	Fremdgasgehalt der Füllung f	Berechn. Überdrucke für 1% Fremdgas 6 kg/qcm g	Differenz e-g h
kg	t°	kg/qcm	kg/qcm	kg/qcm	%	kg/qcm	kg/qcm
20,55	18,6	62,0	56,21	+ 5,79	0,976	+ 5,85	- 0,06
20,55	18,9	62,5	56,61	+ 5,89	0,976	+ 5,85	+ 0,04
18,55	17,2	58,2	54,33	+ 3,87	0,713	+ 4,28	- 0,41
16,55	17,5	58,2	54,73	+ 3,47	0,487	+ 2,92	+ 0,55
12,55	17,5	55,3	54,73	+ 0,57	0,200	+ 1,20	- 0,63

Hiernach genügt die Annahme, daß 1% Fremdgasgehalt einer Drucksteigerung von 6 kg/cm entspreche, den erhaltenen Werten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Diese Zahlen können selbstverständlich nur einen rohen Anhaltspunkt geben, da natürlich auch andere Momente, insbesondere die Zusammensetzung der Fremdgase, eine erhebliche Rolle spielen werden.

Herr L a n g e ist bei seinen Versuchen (l. c.) zu dem auffallenden Ergebnis gekommen, daß der Druck sehr erheblich höher war (um 7 Atm.), wenn das zu dem Manometer führende Rohr vorher nicht entlüftet wurde. Als Herr L a n g e feste Kohlensäure in das Rohr eintrug und es hierdurch entlüftete, sank der Druck um den angegebenen Betrag. Wir vermögen für diese auffallende Erscheinung keine Erklärung zu finden. Gemessen soll ja der Druck der Flasche werden. Wäre nun der Druck am Manometer und infolgedessen auch im Verbindungsrohr wesentlich höher als der in der Bombe, so müßte das Gas aus dem Verbindungsrohr in die Bombe strömen. Anfänglich ist der Druck im Verbindungsrohr natürlich viel geringer als in der Bombe und es erscheint deshalb selbstverständlich, daß in dem Augenblick, in dem die Kohlensäure dieses Gas und sich selbst im Verbindungsrohr so weit komprimiert hat, daß dieser Druck dem Flaschendruck entspricht, ein weiteres Strömen nicht eintritt. Wir haben auch in der Tat bei wiederholten Versuchen keine solchen Druckabnahmen bemerken können, haben aber die Entlüftung nicht durch eingebrachte feste Kohlensäure, sondern durch geringes Lüften der zum Anschluß dienenden Überwurfmuttern bewirkt.

D r e s d e n , November 1906.

Chem. Lab. Dr. H. Thiele.

## Neuere Arbeiten über Acetylcellulose.

Von Dr. WALTER DOHT.

(Eingeg. d. 22./I. 1907.)

Infolge der ständig größer werdenden Verwendungsgebiete für künstliche Seide wachsen auch entsprechend die an die Qualität des Fadens gestellten Anforderungen. Da alle zur Zeit auf dem Markte befindlichen Seidenerstazfabrikate an der

geringen Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß der Feuchtigkeit kranken, machen sie sich für viele Zwecke ungeeignet. Der einzige in Frage kommende Körper, welcher diesem Mangel zu begegnen vermag, ist die Acetylcellulose, weil sich die daraus hergestellten Produkte als völlig indifferent gegen Wasser erweisen. Daß eine Verbindung von derartigen Eigenschaften noch immer nur auf dem Papier als Ausgangsmaterial für die Kunstseide-industrie gilt, ist wohl lediglich der momentan noch zu kostspieligen Herstellungswweise zuzuschreiben, obwohl man sich bemüht, die Fabrikation rentabler zu gestalten.

Den zweckmäßigsten Weg haben anscheinend L e d e r e r (D. R. P. 118 538, 1899; 120 713, 1900; 163 316, 1901: Verfahren zur Acetylierung von Cellulose; Franz. Pat. 319 848) und bei ihrem damit fast übereinstimmenden Verfahren [(D. R. P. 159 524, 1901: Verfahren zur Darstellung einer Triacetylverbindung der Cellulose; Österr. A. 6501, 1901; Franz. Pat. 347 306; Amer. Pat. 809 935) bzw. die älteren Patente, welche teilweise auf alkohollösliche Produkte zielen (Franz. Pat. 317 007; Engl. Pat. 21 628; D. R. P. 153 350)] die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. durch Acetylieren mit Hilfe von Essigsäureanhydrid unter Schwefelsäurezusatz eingeschlagen, zumal sich die Fabrikation der Fettsäure-anhydride infolge neuerer Patente bedeutend verbessern und verbilligen ließe, wodurch auch die Kosten der Celluloseestergewinnung vermindert würden. Die Verfahren, nach welchen S t h a m e r (Amer. Pat. 692 497, Franz. Pat. 308 506, D. R. P. Anm. F. 12 805 [die Erteilung wurde in Deutschland infolge Beschwerde versagt]) und W o h l (D. R. P. 139 669) Acetylchlorid benutzen, scheinen wenig gute Resultate ergeben zu haben, da von ihrer weiteren Ausbeutung nichts mehr verlautet, und man auch bei allen neueren Patenten stets Essigsäureanhydrid verarbeitet. Der Hauptgrund hierfür dürfte in der hohen Wasserpfindlichkeit des Acetylchlorids und der äußerst lästigen Salzsäureentwicklung liegen, welche sich auch trotz Pyridinzusatz, wie W o h l vorschlägt, nicht befriedigend umgehen läßt, da die völlige Entfernung bzw. Wiedergewinnung des Pyridins nur schwer und kostspielig zu verwirklichen ist. (Vgl. D. R. P. 105 347.)

Vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus bearbeitete O s t (diese Z. 19, 993 [1906]: Studien über Celluloseacetate) die Acetylcellulose, indem er namentlich die Acetate nach L e d e r e r und nach B a y e r einer genauen, vergleichenden Unter-

suchung unterzog<sup>1)</sup>. Er kommt zu dem Schluße, daß nach beiden Verfahren erst Diacetate entstehen, die dann in normales, chemisch wertvolles Triacetat übergehen, um sich später in einen spröden Ester mit auch drei Essigsäureresten zu verwandeln. Während Lederer nur mit Hydrocellulose arbeitet, wendet Bayer direkt Cellulose an, die sich erst im Verlaufe der Reaktion hydrolysiert und dann vorstellt wird. Auch ein nach einer neueren Vorschrift von der Bad. Anilin- & Soda-Fabrik (Franz. Pat. 347 906, 1904) gewonnenes Produkt hält Ost für hiermit identisch. Die gewöhnlichen, normalen Acetylcellulosen des Handels sind alle Triacetylverbindungen einer Cellulose, welche bereits eine hydrolytische Spaltung an sich erfahren hat. Dabei ist gleichzeitig auch nachgewiesen, daß die nach Cross und Bevan (D. R. P. 85 329, 86 368 und 105 347; Cross und Bevan: Researches on Cellulose 1895—1905) resultierende Verbindung nicht, wie die letzteren annahmen, als Tetraacetat, sondern als Triacetat anzusprechen ist, was noch durch eine Reihe von Versuchen bestätigt wird. Zu brauchbaren Diacetaten gelangt man durch zu frühes Unterbrechen der Acetylierung und Arbeiten bei entsprechend niedriger Temperatur (vgl. die Bayerische D. R. P.-Anmeldung F. 16 871, Zusatz z. D. R. P. 159 524: Verfahren zur Darstellung einer Acetylverbindung der Cellulose). Von Cross, Bevan und Briggs wird eine neue Körperklasse (Berl. Berichte 38, 1859 und 3531: Acetosulfate der Cellulose) beschrieben, welche man erhält, wenn man die gewöhnliche Acetylierung bei Gegenwart von etwas mehr Schwefelsäure ausführt, wodurch „Acetosulfate“ entstehen. Je nach der Menge der Schwefelsäure bilden sich Verbindungen, welche anfangs wasserlöslich, aber alkoholunlöslich, dann alkohollöslich und schließlich acetonlöslich, aber dafür wieder alkoholunlöslich werden. Es gelang den Forschern nur, einen von diesen Körpern scharf zu charakterisieren, den sie als normales Acetosulfat von der Formel  $4(C_6H_7O_2)(SO_4)(C_2H_5O_2)_10$  erkannten. Das „normale Acetosulfat“ ist in heißem Alkohol löslich und bildet beim Abkühlen eine Gallerte. (Vgl. Am. Pat. 838 350; Franz. Pat. 358 079).

Albert Campbell hat die Dielektrizitätskonstante von Celluloseacetat festgestellt (Proc. royal Soc. 1906, 78A, 196) und dabei ermittelt, daß sie für lufttrockenes Acetat 4,7 und für trockenes Acetat 3,9 (Luft = 1) ist. Hierzu sei bemerkt, daß mit Celluloseacetat isolierte Kupferdrähte bei 0,02 mm starker Schicht bis zu einer Spannung von 1500 Volt im allgemeinen nicht durchschlagen werden (vgl. Prospekt für Acetatdraht der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, Berlin).

Mit diesen Arbeiten ist aber auch die Zahl der wissenschaftlichen Publikationen bis auf eine kurze Arbeit von Häubermann (Zur Kenntnis der Acetylcellulosen, Chem.-Ztg. 29, 667), welche Versuche über das Verhalten der Acetylcellulose gegen Salpetersäure behandelt, erschöpft. Es gelingt Häubermann, hierdurch Nitrogruppen einzuführen, wobei sich die Reaktionsverhältnisse für die

Präparate von Lederer und Bayer & Co ähnlich gestalten.

Ungleich eifriger hat sich die Technik der Acetatforschung gewidmet. Eine weitere Darstellungs-methode glaubt die Bad. Anilin- & Soda-Fabrik gefunden zu haben (Franz. Pat. 347 906, Schwed. Pat. 20 249, Amer. Pat. 812 098, D. R. P. 184 145 und 184 201, Engl. Pat. 24 023), indem sie mit Hilfe einer Cellulose arbeitet, die 12—20% Wasser enthält. Worin der Vorteil besteht, ist nicht ganz einzusehen, da die zurzeit benutzte, lufttrockene Baumwolle schon einen erheblichen Feuchtigkeitsgehalt besitzt, der dem von 12% ziemlich nahe kommt. Bei 20% Wassergehalt sieht das Beispiel eine höhere Anhydridmenge vor, durch die sich die Wasserwirkung wohl wieder ausgleicht. Ein wesentlicher Unterschied gegen frühere Verfahren ist hingegen der, daß man auch bei Gegenwart indifferenter Agenzien arbeiten kann, womit bewirkt werden soll, daß das verwendete Fasermaterial seine ursprüngliche Form bewahrt, während man bisher nur eine durchscheinende, sirupöse Masse erhielt, in welcher der fertige Ester gelöst war und die somit keine Struktur mehr erkennen ließ. Die A.-G. für Anilinfabrikation (Franz. Pat. 368 738, D. R. P. Anm. A. 12 478, K. 12o, Engl. Pat. 14 255, 1906) will anstatt der bislang angewandten Schwefelsäure mit Chlорessigsäure als Kondensationsmittel arbeiten; ob dadurch aber die Herstellung wesentlich verbilligt wird, ist immerhin zweifelhaft. Man kann alle drei Chlорessigsäuren zur Reaktion bringen, benötigt jedoch dabei eine höhere Temperatur. Als Beispiel sei erwähnt, daß drei Teile Cellulose bei einer Erwärmung auf 50—55° acht Teile Monochlорessigsäure und 16 Teile Essigsäureanhydrid erfordern. Man kann als Verdünnungsmittel Eisessig oder Essigäther be-mischen, wobei man dann den Vorteil hat, weniger Anhydrid zu gebrauchen. (Beispiel 2 und 3). Bei Trichlорessigsäure wird das Verhältnis noch ungünstiger: 1 kg Cellulose erfordert 9 kg (!) Trichlорessigsäure und 3 kg Essigsäureanhydrid bei einer Reaktionstemperatur von 80°.

Ein weiteres Beispiel schlägt Propionsäure-anhydrid vor, allerdings auch unter Zusatz großer Mengen Monochlорessigsäure (2,5 Teile Cellulose, 8 Teile Monochlорessigsäure, 8 Teile Propionsäure-anhydrid); das entstehende Produkt löst sich in Athylmethylketon, Benzol, Xylool, Essigester und gibt mit warmem Alkohol in der Kälte gelatinierende Lösungen. Ähnlich verhält sich der Buttersäure-ester, der in entsprechender Weise hergestellt wird. Letzterer dürfte vermutlich die unangenehme Eigen-schaft haben, nach freier, höherer Fettsäure zu riechen, deren letzte Spuren schwer zu beseitigen sind.

Die chemische Fabrik Flora (D. R. P. Anm. C. 12 963: Verfahren zur Herstellung von Cellulose-acetaten, Amer. Pat. 826 229, Franz. Pat. 345 764, Belg. Pat. 183 877, Engl. Pat. 9998) versucht, als Kondensationsmittel Dimethylsulfat in Reaktion zu bringen, ohne dabei zu berücksichtigen, daß dieses Agens wegen seiner enormen Giftigkeit gefährlich zu verarbeiten ist. Unvorteilhaft wird auch die zur Reaktion erforderliche hohe Temperatur (Temperatur des siedenden Wassers) sein, da auf deren Niedrighalten bei andren Verfahren Wert gelegt wird. Es ist anzunehmen, daß „Flora“ ein Spal-

<sup>1)</sup> Vgl. A. G. Green, Z. f. Farbenindustrie 3, 97. Ferner A. G. Green und A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. 22, 136—137; J. Chem. Soc. 89, 811—813.

tungsprodukt des normalen Triacetates erhält, welchem wohl kaum die dem normalen Acetat eigene Haltbarkeit nachzurümen sein wird. Die Vorschrift lautet: 30 Teile Baumwolle, 70 Teile Essigsäureanhydrid, 120 Teile Eisessig, 3 Teile Dimethylsulfat. Die Patentnehmerin bezeichnet ihr Produkt als „Tetracetat“, das in Essigsäure, Chloroform und Aceton löslich, in Alkohol und Äther unlöslich ist; erst bei Verwendung von 15 statt 3 Teilen Dimethylsulfat resultiert alkohollösliches Produkt (!).

Bei zwei weiteren Patenten (D. R. P. 180 666 und 180 667; Ung. Anm. K 3004, 1906; Franz. Pat. 369 123) wird mit Benzolsulfinsäure als Überträger acetyliert; der Vorteil besteht darin, daß die Benzolsulfinsäure eine direkte Verwertung der Reaktionsmasse ohne Auswaschen oder Fällen zulassen soll.

In dem Beispiel von 180 667 werden auf 1 Teil Cellulose (Watte) 5 Teile Essigsäureanhydrid, 4 Teile Eisessig und 0,1 Teil Benzolsulfinsäure verwendet und bei mittlerer Temperatur gearbeitet. Bei 180 666 wird ein anderes Verhältnis gewählt: auf 1 Teil Cellulose kommen 1 Teil Benzolsulfinsäure mit 10 Teilen Eisessig und 4 Teilen Essigsäureanhydrid in Wechselwirkung. Will man die Essigsäureanhydridmenge noch vermindern, so kann man auf 1 Teil Cellulose (Baumwolle), 8 Teile Eisessig, 3 Teile Essigsäureanhydrid und 4—8 Teile Benzolsulfinsäure reagieren lassen. (Vgl. Frz. Pat. 324 862).

Im Patent (D. R. P. 179 947, Franz. Pat. 368 766, Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen) lenkt Lederer die Aufmerksamkeit auf eine technisch noch nicht beachtete Gruppe von Verbindungen auf die gemischten Celluloseester, indem er Nitrocellulose acetyliert. Man kann mit oder ohne Kondensationsmittel arbeiten, hat aber in letzterem Falle den Nachteil, daß Erwärmung notwendig ist. Außer Acetylchlorid kann auch Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht werden, während als Nitrocellulose Kolloidumwolle, Celluloid usw. in Frage kommt; im Patentanspruch ist Wert auf ein Arbeiten unter 60° gelegt. Als Absatzgebiet ist künstliche Seide gedacht, die aber dann denitriert werden muß, was entschieden ein Nachteil im Gegensatz zu der bisherigen Acetatseide wäre. Für ballistische und pyrotechnische Zwecke werden die neuen Nitroverbindungen wenig Anklang finden. Wertvoll ist die angeführte Acetonlöslichkeit der neuen Körper.

Eine große Anzahl neuerer Vorschriften bezieht sich auf die Verarbeitung der Acetylcellulose nach beendeter Reaktion. Der Hauptanteil an dieser Arbeit gebührt entschieden Lederer, der sich der Frage mit großem Eifer gewidmet hat. Das Franz. Pat. 371 357 und Belg. Pat. 195 839 behandeln die Konservierung der Lösungen von Celluloseestern, indem direkt bei der Reaktionsmasse das Kondensationsmittel, die Schwefelsäure, durch entsprechenden Zusatz gebunden und damit unschädlich gemacht wird. In einem anderen Verfahren (Belg. Pat. 195 838, Franz. Pat. 371 356) wird das Abscheiden von Celluloseestern aus ihren Lösungen mittels Kohlenstofftetrachlorid besprochen, was den Vorteil hat, daß man nicht in Wirkung getretenes Essigsäureanhydrid und eventuell zur Verdünnung erforderlichen Eisessig durch Destillieren zurückgewinnen kann. Dem photographischen Gebiete

sind Belg. Pat. 195 837 und Franz. Pat. 371 358 gewidmet, wo Celluloseacetat zur Herstellung photographischer Emulsionen geeignet gemacht wird. Ein gleiches Ziel verfolgte seinerzeit Bayer mit der nach Patent D. R. P. 153 350 hergestellten alkohollöslichen Acetylcellulose, doch gelangte man damals auf anderem Wege zu diesem Resultate. Das gleiche alkohollösliche Material wurde von dem Erfinder auch zu Appreturzwecken empfohlen (Lpz. Färberztg. Gustav Weigel 54, 81 [1905]), aber ohne einen Erfolg dabei zu erzielen (vgl. Grasdumoggin, Z. f. Farbenind. 6, 2 [1907]). Als Beispieldvorschrift zum Drucken mit Körperfarben schlägt Bayer vor:

40 g Zinkweiß und 4 g Acetylcellulose werden in 56 g Alkohol, 20 g Glycerin, 10 g Aceton gelöst. Nachdem Drucken werden die Waren getrocknet und auf die übliche Weise gedämpft.

Für basische Farbstoffe wird das folgende Rezept gegeben:

1 g Methylviolett und 4 g Acetylcellulose löst man in 60 g Alkohol und erhitzt die Mischung bis zur Lösung, worauf man die ganze Masse mit Essigsäure auf 97 g bringt und noch 3 g essigsaurer Tanninlösung hinzusetzt. (Ähnliche Effekte berücksichtigt das von Lederer genommene Franz. Pat. 320 885.)

Zur Herstellung von Celluloseacetatlösungen bedient sich die Bad. Anilin- & Soda-Fabrik (D. R. P. angem. B. 39 871: Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetatlösungen, welche zur Verwendung als Lacke, sowie zur Herstellung von Kunstfäden und Filmen geeignet sind) des Äthylenchlorhydrins, welches gute und brauchbare Resultate ergeben soll. Eine Vorbedingung für die Rentabilität ist aber, daß der vorläufig sehr hohe Preis (ca. 190 M pro 1 kg) für das Solvens ein bedeutend wohlfeiler wird. Als ein anderes neues Verflüssigungsmittel schlägt Lederer (D. R. P. 175 379, Engl. Pat. 26501, Ung. Pat. 38 344, Frz. Pat. 352 897, Amer. Pat. 804 960) Acetylentetrachlorid vor, wo er die damit erhaltenen Lösungen als für Lackzwecke geeignet empfiehlt.

Da das Färben von Acetatfäden mit Schwierigkeiten verbunden sein soll, hat sich die A.-G. für Anilinfabrikation ein Verfahren geschützen lassen, nach dem man Teerfarbstoffe in einem mit Methyläthylalkohol, Aceton oder Eisessig versetzten wässrigen Bade aufbringt. Ganz so unmöglich scheint aber das Färben von Acetatfäden doch nicht zu sein, da bereits Otto Witt in seinem Vortrage über künstliche Seiden am 7./3. 1904 „die ersten Muster von Acetatseide in rohem und gefärbtem Zustand“ vorlegte (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbeleiß. 1904, 82) und kein Patent auf Acetatfärbung vor dem der Bad. Anilin- & Soda-Fabrik nachgesucht wurde. (D. R. P. a. A. 12 146, Frz. P. 362 721).

Lilienfeld hat eine neue Verwertung von Acetylcellulose gefunden, indem er seidenglänzende Effekte, Appreturen u. dgl. auf Geweben usw. mittels Glimmer, Pigmenten usw. und Celluloseacetatlösungen u. dgl. ev. unter Zusatz von Sebacinsäureestern herstellt. (D. R. P. 169 782 und 175 664). Auch zur Fabrikation hornartiger Produkte kann Acetat dienen, was sich Lederer hat schützen lassen (D. R. P. 145 106, 151 918, 152 111), indem er außer den schon bekannten Phenolen Chloralver-

bindungen in Reaktion treten läßt. Einen ähnlichen Vorschlag hatten schon Zühl & Eisenmann in ihrem D.R.P. 162 239 gemacht, doch mit dem Unterschied, daß sie Nitrocellulose und Acetylcellulose mischten, während Lederer nur mit Essigsäureester arbeitet. (Vgl. D.R.P.a.F. 15284.)

Dem Celluloseacetat steht anscheinend ein weites Gebiet offen: außer für Kuntseidefabrikate dürfte es auch als großer Rival der Nitrocellulose für Celluloidersatz eine wichtige Rolle spielen, zumal infolge der letzten Unglücksfälle die polizeilichen Vorschriften für Celluloidlagerung noch bedeutend verschärft werden dürfen. Die wertvollen dielektrischen Eigenschaften, das abstoßende Verhalten gegen Wasser, die hohe Biegksamkeit und Geschmeidigkeit, sowie die vorteilhafte Viscosität der Lösungen sprechen sehr für eine glänzende Zukunft der Acetylcellulose. Auf dem Markte befinden sich zurzeit drei Fabrikate, welche näher bekannt geworden sind: außer den Ledererschen Acetaten, mit deren Herstellung sich die Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerke in Sydowsaue (Kreis Greifenhagen) befassen, und dem Bayerschen chloroformlöslichen „Cellit“ bzw. Cellit neu, das acetonlöslich ist (das Patent für alkohollösliches Acetat ist in die Hände einer photographischen Firma übergegangen) gelangt neuerdings das „Fibracit“ der Bad. Anilin- & Soda-Fabrik zum Verkauf, das im Gegensatz zu den älteren Fabrikaten eine schießbaumwollähnliche Form besitzt. Der Preis für alle drei Fabrikate ist annähernd gleich und beträgt bei Großbezug ca. M18 pro Kilo. Als Isolationsmittel verwendet die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft Acetylcellulose für Herstellung ihres Acetatdrahtes, dem eine Zeitlang die unangenehme Eigenschaft nachgesagt wurde, daß sich die Isolationsschicht bei längerem Gebrauche zersetze, Säure abspalte und dadurch unbrauchbar werde. Das Vorkommnis kann sich nur bei Verarbeitung eines Materials ereignet haben, das vielleicht durch Überhitzung beim Trocknen oder ähnliches gelitten hat; möglicherweise hat auch beim Gebrauch die nicht allzu große Widerstandsfähigkeit des Acetates gegen kaustische Alkalien, starke Säuren und überhitzten Wasserdampf keine genügende Beachtung gefunden.

### Pergamyn.

Vortrag gehalten von Dr. HANS HOFMANN auf der Hauptversammlung im Papierhaus zu Berlin, 22. November 1906.

Pergamynstoff gewinnt man bekanntlich, indem man Sulfitzellstoff im Holländer kräftig quetscht, bis seine Fasern möglichst zerlegt sind. Dadurch erhält der Stoff gallertige Beschaffenheit, es entsteht „Zellstoffschleim“. Die folgenden Untersuchungen behandeln die Frage, ob die Bildung von Zellstoffschleim ein rein mechanischer Vorgang ist, oder ob der Zellstoff sich auch chemisch etwa durch Wasseraufnahme verändert. Ich habe diese Arbeit wie die über Veränderung von Zellstoff durch Trocknung im agrikulturchemischen Laboratorium der

Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Tolle in der Zeit vom Oktober 1905 bis Juli 1906 ausgeführt. Es gelang mir nachzuweisen, daß keinerlei chemische Veränderung des Zellstoffs im Holländer stattfindet, und der „Schleim“ lediglich aus feinsten Zellstofffibrillen besteht. Zur Klärung der Frage haben eine Reihe technischer Untersuchungen wesentlich beigetragen, die ich dank der liebenswürdigen Unterstützung der Herren Prof. Herzberg, Prof. Dálen und Lutz in der Papierprüfungsabteilung des Kgl. Materialprüfungsamts in Groß-Lichterfelde ausführen konnte.

Zuerst stellte ich in einem Versuchsholländer Pergamyn aus ungebleichtem Mitscherlich-Sulfitzellstoff her. Während der Anfertigung entnahm ich dem Holländer von Zeit zu Zeit Proben, stellte mikroskopische Präparate her und photographierte sie vergrößert. Die Bilder sind auf der Tafel, die ich herumgebe, zusammengestellt. Man kann aus ihnen deutlich den allmäßlichen Übergang des Sulfitzstoffes zum Pergamynstoff verfolgen. (Siehe Bilder I—5, welche die Fasergebilde 60fach vergrößert zeigen. Bild 1 zeigt unveränderten Mitscherlichstoff, 2, 3 und 4 sind allmäßliche Übergänge zu Bild 5, Pergamynstoff.)

Um zu untersuchen, ob die im Zellstoff vorhandenen Gummistoffe Einfluß auf die Pergamynbereitung haben, befreite ich Mitscherlich-Sulfitzellstoff möglichst von Gummi durch Auslaugen mit Ammoniak und schwachen Alkalien und verarbeitete ihn dann auf Pergamyn. Da ich trotz energischen Auslaugens sehr gutes Pergamyn erhielt, war bewiesen, daß der Gummi bei der Pergamynbereitung nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen kann. Die Belanglosigkeit aller Inkrusten des Zellstoffs für die Herstellung von Pergamyn war aber erst dargetan, nachdem es gelungen war, aus ägyptischer Makkobaumwolle, also fast reinem Zellstoff, Pergamyn zu bereiten.

Bei meinen chemischen Untersuchungen ging ich von der Annahme aus, der Zellstoffschleim, eine vom Zellstoff verschiedene gallertige Masse, sei der ausschlaggebende Bestandteil des Pergamyns. Ich suchte ihn daher vom Pergamyn zu trennen. Zunächst rein mechanisch, indem ich nassen Pergamynstoff in einem Leinenbeutel unter der Presse einem Drucke von 5000 kg aussetzte. Die abgelauene Flüssigkeit enthielt neben Spuren Pentose und organischer Kalkverbindungen durch Alkohol fällbaren Gummi, aber auch von diesem nur sehr wenig. Hieraus schloß ich, daß Gummi zwar der wesentliche Bestandteil des Zellstoffschleims sei, daß aber Abpressen zu seiner Gewinnung nicht genüge. Da ich nun sowohl aus Sulfitzstoff wie aus Pergamynstoff durch Auslaugen mit 5%igem Natron große Mengen Gummi erhielt, welcher mit Phloroglucin und konz. HCl deutliche Pentosenreaktion (die bekannte Rotfärbung) zeigte, so hoffte ich, den Zellstoffschleim durch Behandeln mit 5%iger Natronlauge völlig zu gewinnen. Ich zog daher Pergamynstoff mit 5%iger Natronlauge aus und verarbeitete die Lösung, konnte aber lediglich Gummi als anwesend feststellen, der Pentose (eine Zuckerart) enthielt, wie sich durch seine Hydrolyse (Zersetzung unter Wasseraufnahme durch Einwirkung verdünnter Säure in der Siedehitze) ergab.