

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 1—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.

Ich betrachtete den Versuch, den Zellstoffschleim für sich zu gewinnen, als gescheitert und unternahm deshalb vergleichende Versuche mit Sulfitstoff und daraus gewonnenem Pergamynstoff. Aus diesen ergab sich dann die chemische Übereinstimmung beider Stoffe. Beide enthalten gleich große Mengen in Wasser löslicher Stoffe, wie ich durch gleich langes, 18 Stunden anhaltendes Ausziehen beider Stoffe mit Wasser feststellte. Aus beiden Stoffen läßt sich auch derselbe Zucker, Xylose, gewinnen. Beim Sulfitstoff verfuhr ich dazu auf folgende Weise. Ich behandelte den Stoff in der Wärme erst 24 Stunden mit 2%igem Ammoniak, preßte die Flüssigkeit ab, wusch mit heißem Wasser zur Entfernung des Ammoniaks aus und

siebenfachen Menge 5%iger  $H_2SO_4$  6 Stunden lang hydrolysiert. Die Flüssigkeit wurde mit Calciumcarbonat in der Wärme neutralisiert, abgesaugt, unter Rühren zu dicklichem Sirup eingedampft und wiederholt mit Alkohol und Äther von Gummistoffen gereinigt. Der schließlich erhaltene Sirup krystallisierte nach längerer Zeit. Der Zucker wurde zur Reinigung mit Blutkohle umkrystallisiert und auf Ton gestrichen. Bei der Polarisation erwies er sich als Xylose.

Den Pergamynstoff preßte ich erst möglichst trocken und hydrolysierte ihn dann auf dieselbe Weise wie vorher den aus dem Sulfitstoff gewonnenen Gummi. Die Flüssigkeit wurde abgepreßt, neutralisiert, zu Sirup eingedampft, wiederholt mit



Bild 1.



Bild 2.

behandelte dann 48 Stunden lang mit 5%iger Natronlauge. Dann preßte ich wieder ab, neutralisierte die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, dampfte ein und füllte mit 85%igem Alkohol den Gummi. Dieser setzte sich nach wiederholtem Behandeln mit 85%igem und 96%igem Alkohol nach längerer Zeit ab. Ich reinigte ihn durch Auflösen in Natronlauge, erneutes Fällen und schließlich durch Dialyse. Die so gewonnene Masse wurde im Trockenschrank bei 83° C getrocknet und dann in mit langem Steigrohr versehenem Kolben, in siedendem Wasserbade mit der

Alkohol und Äther gereinigt. Als der Sirup nach monatelanger Behandlung noch nicht krystallisiert war, wies ich nach, daß er Xylose enthielt, indem ich das Doppelsalz von xylonsaurem Cadmium und Bromcadmium nach Bertrand darstellte.

Weiterhin stellte ich fest, wieviel Pentosan und Methylpentosan die von mir untersuchten Stoffe und Papiere enthielten. (Pentosan ist ein in den meisten Holzzellen enthaltener Stoff, welcher bei Behandlung mit Säure die Zuckerart Pentose ergibt. (Siehe Tabelle.)

	Pentosan berechnet auf		Methylpentosan berechnet auf	
	lufttrockene Substanz	aschenfreie Trocken-Substanz	lufttrockene Substanz	aschenfreie Trocken-Substanz
a) roher Sulfitstoff . . . . .	5,59 v. H.	6,16 v. H.	0,925 v. H.	1,02 v. H.
b) extrahiert. Sulfitstoff . . . . .	2,86 "	3,28 "	0,68 "	0,78 "
c) Pergamynst. aus b, nochmals extrah. . . . .	2,09 "	2,35 "	0,88 "	1,00 "
d) hydrolysiert. Pergamynstoff . . . . .	4,17 "	4,71 "	0,60 "	0,68 "
e) Pergamynstoff aus a . . . . .	4,68 "	5,19 "	0,81 "	0,90 "
f) Pergamynpapier . . . . .	5,35 "	5,99 "	1,65 "	1,96 "
g) Pergamynpapier aus b . . . . .	1,52 "	1,66 "	1,30 "	1,42 "
h) Pergamynpapier aus Baumwolle . . . . .	0,39 "	0,42 "	---	---

Die Pentosanbestimmungen führte ich aus durch Furfurol-Salzsäuredestillation nach Kroeber und Tollen s, die Methylpentosanbestimmungen nach E l l e t und T o l l e n s. Alle untersuchten Stoffe hatten gleichen Trockengehalt und wurden lufttrocken untersucht. Es ergab sich, daß bei der Bildung des Pergamynstoffes, wahrscheinlich durch Verdünnung im Holländer, ein volles Prozent Pentosan verloren geht, und daß ein weiterer beträchtlicher Pentosanverlust eintritt, ehe der Stoff zu Papier wird. Schließlich konnte ich auch die Tatsache feststellen, daß Pergamynpapier aus Baumwolle noch fast  $\frac{1}{2}\%$  Pentosan enthält.

Es blieb nun noch die Frage zu entscheiden, ob der Zellstoff bei der Pergamynbereitung überhaupt eine chemische Veränderung erleidet. Dies läßt sich feststellen durch vergleichende Zuckerbestimmungen in den unter genau gleichen Bedingungen hydrolysierten Stoffen. Hat eine chemische Veränderung durch Hydratisierung des Zellstoffs stattge-

und dem aus diesem hergestellten Pergamynstoff. Beide Stoffe hatten gleichen lufttrocknen Zustand.

Ich verfuhr dabei folgendermaßen. Ein 250 bis 300 ccm fassender, mit Steigrohr versehener Erlenmeyerkolben wird mit 20 g Stoff (lufttrocken gerechnet) und mit 200 ccm 6%iger  $H_2SO_4$  beschickt. 4 solcher Kolben werden gleichzeitig in einem großen siedenden Wasserbad 6 Stunden lang hydrolysiert. Mit Hilfe der Nutsche wird abfiltriert und der Stoff bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen (zum Zeichen, daß aller zuckerhaltige Stoff entfernt ist). Dann wurde mit Na-tronlauge neutralisiert, zum Liter aufgefüllt und in jeder Portion mindestens 2 Zuckerbestimmungen nach der gewichtsanalytischen Methode in je 25 ccm ausgeführt. 60 ccm Fehlingscher Lösung (gemischt aus je 30 ccm der Kupfersulfat- und der Seignette-Salz + Natronlaugelösung)

wurden mit 60 ccm Wasser zum Sieden er-

hitzt, dann 20 ccm der zu untersuchenden Lösung zugesetzt, wieder zum Sieden erhitzt und 3 Minuten

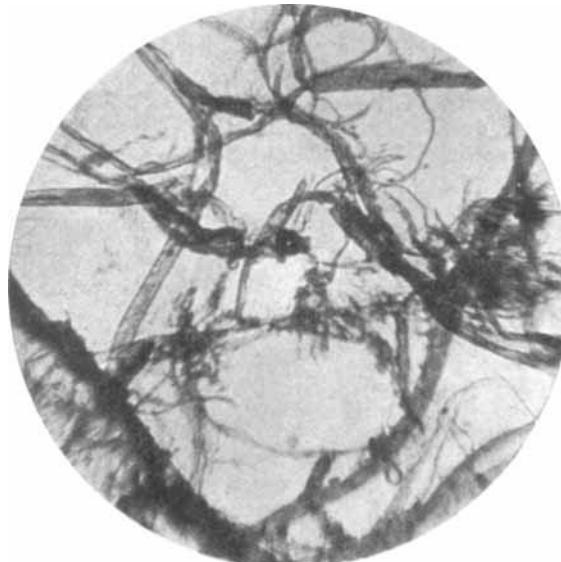


Bild 3.

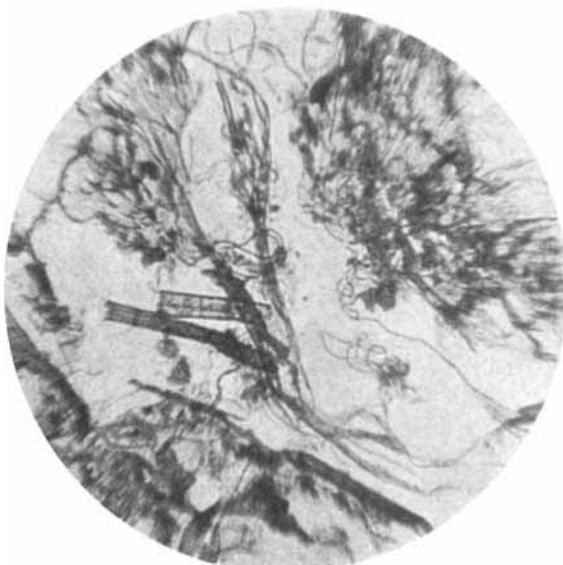


Bild 4.



Bild 5.

funden, so muß die Hydrolyse des Pergamynstoffs mehr Zucker ergeben als die Hydrolyse des Sulfitstoffs, da durch die Wasseraufnahme die Hydrolyse ja bereits eingeleitet und die Hydrocellulose voraussichtlich leichter als die unveränderte der Hydrolyse und der Umwandlung in Zucker zugänglich ist. Ich stellte nebeneinander Hydrolysen an mit Sulfitstoff

im Sieden erhalten. Das abgeschiedene Kupferoxydul wurde in S o x h e t sche Asbestfilterröhren abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, zu Kupfer reduziert und gewogen. Berechnet wurde auf Dextrose nach den A l l i h n-schen Tabellen. Diese Art der Berechnung ist hinreichend genau, da es sich ja nur um die Feststellung

von Vergleichszahlen handelt. Die Reduktion des Kupferoxyduls führte ich mit Leuchtgas aus, nachdem ich festgestellt hatte, daß dieses für diesen Zweck rein genug sei. Die Filterröhren wurden für neue Bestimmungen mit Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und waren so sehr lange gebrauchsfähig.

Als Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab sich, daß Pergamynstoff etwas weniger Zucker liefert als Sulfitstoff, daß also Hydratisierung im Holländer bei seiner Bereitung nicht stattgefunden hat, denn er hätte, wenn dies der Fall wäre, mehr Zucker liefern müssen als seine Ausgangssubstanz, der Sulfitstoff. Die Abnahme der Zuckermenge beim Pergamynstoff erklärt sich leicht aus der schon oben beobachteten Erscheinung, daß durch das Verdünnen im Holländer etwas Zucker liefernde Substanz verloren geht. Die Ergebnisse meiner Arbeit kann ich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es ist mir nicht gelungen, einen vom Zellstoff verschiedenen „Zellstoffschleim“ zu isolieren.
2. Der Gummi spielt bei der Pergamynbereitung keine wesentliche Rolle.
3. Sulfitstoff und Pergamynstoff enthalten etwa gleichviel in Wasser Lösliches.
4. Aus Sulfitstoff wie aus Pergamynstoff läßt sich derselbe Zucker (Xylose) gewinnen.
5. Im Pergamyn befindet sich weniger Pentosan und Methylpentosan als im Sulfitstoff.
6. Hydratisierung des Zellstoffs findet im Holländer nicht statt.
7. „Zellstoffschleim“ ist in feine Fibrillen zerschlagener Zellstoff, der dem im Wasser schwebenden Papierstoff gallertige Beschaffenheit erteilt.

Die genauen Einzelheiten dieser Arbeit sind in meiner Doktordissertation enthalten. (*Untersuchungen über Pergamyn — Veränderung von Zellstoff durch Trocknung.* Von Dr. Hans Hoffmann. Preis 2 M. Zu beziehen durch die Papier-Zeitung.)

## Kolloidfällung und Adsorption<sup>1)</sup>.

Von H. FREUNDLICH.

(Eingeg. d. 14./3. 1907.)

Mit Hilfe des Ultramikroskops haben Siegel und Zsigmondy endgültig bewiesen, daß die sogen. kolloidalen Lösungen oder Sole nicht zu den wahren Lösungen zu rechnen sind, sondern vielmehr als Suspensionen eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit aufgefaßt werden müssen. Unter der großen Anzahl kolloidalen Lösungen sind zwei Klassen zu unterscheiden: entweder tritt der suspendierte Stoff mit dem umgebenden Wasser in Wechselwirkung, er ist quellungsfähig, dann hat man ein hydrophiles Sol; zu diesen gehören die Lösungen der Eiweißstoffe, Stärke usw.; oder der suspendierte Stoff quillt nicht, dann hat man ein hydrophobes Sol, zu denen die kolloidalen

Lösungen der Metalle, der Sulfide, der Hydroxyde (zum Teil) zu zählen sind. Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die hydrophoben Sole, die der Untersuchung geringere Schwierigkeiten bereiten.

Man kann diese wieder in zwei Gruppen sondern, in positive und negative Sole, und zwar gibt ihr Verhalten gegen den elektrischen Strom zu dieser Unterscheidung den Anlaß. Die suspendierten Teilchen verhalten sich nämlich wie positiv oder negativ geladen und wandern entsprechend beim Stromdurchgang zur Kathode oder Anode. Bei weitem die meisten Sole sind negativ, so die kolloidalen Lösungen der Metalle, Sulfide usw., nur die einiger Hydroxyde ( $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  u. a.) sind positiv.

Von dem Vorzeichen des Sols hängen nun eine Reihe anderer Eigenschaften desselben ab; zunächst sein Verhalten gegen Elektrolyte. Setzt man eine Salzlösung zu einer kolloidalen Lösung, so ballen sich die suspendierten Teilchen zu Flocken, die sich absetzen. Es zeigt sich nun, daß bei negativen Solen die Kationen vor allem für die Fällung maßgebend sind; um eine bestimmte Menge eines Sols völlig auszuflocken, ist eine um so geringere Konzentration des Salzes erforderlich, je höherwertig das Kation ist; gleichwertige Kationen wirken in äquivalenten Mengen etwa gleich stark flockend. Von dieser Regel weichen die Säuren, die Salze der Schwermetalle und organischen Basen insoweit ab, als sie viel geringere Konzentrationen erfordern, als es ihrer Wertigkeit entspricht, während die Basen und Salze der organischen Säuren höhere Konzentrationen erfordern. Gerade umgekehrt verhalten sich positive Sole. Hier kommt es auf die Wertigkeit der Anionen an, Basen und Salze mit organischen Anionen wirken stärker flockend, Säuren und Salze organischer Basen dagegen schwächer.

Eine andere Erscheinung, die mit dem Vorzeichen des Sols verknüpft ist, besteht darin, daß von den Flocken eines negativen Sols immer etwas Base mitgerissen wird, von denen eines positiven dagegen etwas Säure und zwar beide in äquivalenten Mengen. Es tritt also eine teilweise hydrolytische Spaltung des Elektrolyten ein.

Obwohl man weiß, daß es sich bei der Fällung um einen sehr verwickelten Vorgang handelt, bei dem z. B. die sogen. Brown'sche Bewegung der suspendierten Teilchen eine Rolle spielt, gelingt es doch, weiteren Einblick zu gewinnen, ohne daß man sich ein allzusehr ins einzelne gehendes Bild des Mechanismus zu machen braucht. Dies dankt man der Erkenntnis der Tatsache, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Stabilität eines Sols und seiner sogen. Neutralisation besteht; unter Neutralisation ist folgende Erscheinung verstanden: Setzt man zu einer kolloidalen Lösung etwas Salz hinzu, so wandern die suspendierten Teilchen beim Stromdurchgang langsamer zum entgegengesetzten geladenen Pol. Sobald die Elektrolytkonzentration so groß geworden ist, daß die Teilchen gar nicht mehr wandern, also sich wie neutral verhalten, tritt die Ausflockung ein.

Man gelangt somit zu der Vorstellung, daß eine bestimmte Menge Kationen z. B. an die Oberfläche

<sup>1)</sup> Auszug aus einem Vortrag, gehalten im Bezirksverein Sachsen-Thüringen des Vereins Deutscher Chemiker am 24./2. 1907.