

möglichst präzisen und für die Zwangsvollstreckungsinstanz brauchbaren Fassung des Urteilstenors hinzuweisen, die sich um so leichter wird finden lassen, wenn schon von vornherein auf eine entsprechende Formulierung der Klageanträge seitens der Parteien geachtet wird.

Endlich glaube ich annehmen zu dürfen, daß sich die Anlegung von Generalakten über grundsätzliche Entscheidungen und über die auf dem Gebiete des Sachverständigenwesens gemachten Erfahrungen bei den sogen. Spezial-(Patent-)Kammern zweckdienlich erweisen würde.

B e s e l e r .

Zur Kenntnis der Hydro- und Hydratcellulosen.

Von CARL G. SCHWALBE.

(Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule zu Darmstadt.)

(Eingeg. d. 18/11. 1907.)

Über Hydrocellulosen habe ich auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Dresden einiges vorgetragen*). Im folgenden sollen meine Untersuchungen ausführlich wiedergegeben werden. Herr cand. chem. R. Neubauer hat einen großen Teil der sehr zahlreichen Analysen und Versuche mit großer Sorgfalt und Geschick durchgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

Der Begriff der Hydro- bzw. Hydratcellulosen ist in der Fachliteratur durchaus schwankend. Während einige Forscher, wie Ost¹⁾, die Hydro- und Hydratcellulosen, so z. B. Viscose und Girard'sche Hydrocellulose als identisch betrachten, vertreten andere, wie Cross und Bevan²⁾, die Anschauung, daß zwischen Hydratation und Hydrolyse Unterschieden werden müsse. Ich habe nun vor einigen Monaten zeigen können, daß eine typische Hydratcellulose, die mercerisierte Baumwolle³⁾, die nach Ansicht aller Autoren durch Wasseraufnahme entsteht, in ihrem Reduktionsvermögen beträchtlich verschieden ist von der Hydrocellulose, wie sie Girard⁴⁾ beim Tränken von Baumwolle mit 3%iger Schwefelsäure und nachträglichem Erhitzen erhalten hat. Die weitere Ausdehnung der zitierten Untersuchung über das Reduktionsvermögen von Cellulosen hat nun ergeben, daß man Hydratation und Hydrolyse als verschiedene Vorgänge unterscheiden muß. Als Typus einer Hydratation kann die Mercerisation der Baumwolle cellulose gelten. Die mercerisierte Baumwolle wird durch Einwirkung starker Alkalien, starker Säuren und Salzlösungen erhalten. Während die Frage, ob der Glanz der mercerisierten Baumwolle, der auftritt, wenn langstaplige Baumwollen zur Verwendung kommen, auf Sprengung der Cuticula oder Aufquellen des plattgedrückten

Zellschlauches zum glatten oder korkzieherförmig gedrehten Zylinder zurückzuführen ist, noch strittig bleiben muß, herrscht Einigkeit darüber, daß es sich bei der Behandlung der Baumwolle mit Natronlauge und nachherigem gründlichen Auswaschen mit Wasser um eine Wasseraufnahme handelt. Diese hydratisierte Baumwolle zeichnet sich durch ihre gesteigerte Reaktionsfähigkeit aus. Es ist zur Genüge bekannt, wie beträchtlich die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe durch Mercerisation vergrößert wird⁵⁾. Die Mercerisation oder vielmehr die bloße Quellung ohne Rücksicht auf Glanz bildet auch das vorbereitende Stadium für die in den Industrien der künstlichen Seiden wichtigen Operationen des Nitrierens, des Auflösens in Kupferoxyd-ammoniak, in Schwefelkohlenstoff, in Chlorzink. Durch die Mercerisation oder Hydratation wird nach Cross und Bevan⁶⁾ auch die Hydrolysfähigkeit gesteigert. Mit der Hydratation geht auch eine erhöhte Hygroskopizität einher, wie sie ähnlich Will⁷⁾ an den Nitrocellulosen nachgewiesen hat, und wie es, man vergleiche die unten gegebene Tabelle, auch der Gehalt an hygroskopischem Wasser bei der mercerisierten Baumwolle, bei Viscone und Paulyseide darstellt.

Bei der Einwirkung von starken Alkalien auf Baumwolle wird, wie Gladstone⁸⁾ nachgewiesen hat, Alkali aufgenommen. Durch Wasser wird die Alkaliverbindung zersetzt, und es hinterbleibt ein Hydrat der Cellulose. Ist das Cellulosehydrat nun als ein chemischer oder nur physikalisch von dem Ausgangsmaterial verschiedener Stoff anzusprechen? Nach Cross und Bevan⁹⁾ ist chemische Veränderung anzunehmen, ein Konfigurationswechsel unter Wirkung der Alkalien, eine Wanderung der CO-Gruppen des Moleküls wahrscheinlich. Auch Wichelhaus und Vieweg¹⁰⁾ halten die Mercerisation für einen chemischen Vorgang. Die Autoren erhielten aus mercerisierter Baumwolle eine höhere Ausbeute an Benzoat als aus nicht mercerisiertem Material. Hierzu stimmen die Beobachtungen von Will¹¹⁾, daß Kolloidum aus mercerisierter Baumwolle eine andere Löslichkeit als das aus gewöhnlicher Baumwolle bereitete besitzt. Berücksichtigt man jedoch, daß die mercerisierte Baumwolle in ihrem Reduktionsvermögen kaum eine Änderung gegenüber dem des Ausgangsmaterials erfährt, ihren Alkoholcharakter also völlig bewahrt hat, berücksichtigt man ferner, daß durch die Mercerisation eine beträchtliche Quellungsfähigkeit, gesteigerte Hygroskopizität erzeugt wird, so könnte man ungezwungen die Erhöhung der Benzoatausbeute, die veränderte Löslichkeit

*) Vgl. diese Z. 20, 1735 (1907).

¹⁾ Ost, diese Z. 19, 994 (1906).

²⁾ Cross und Bevan, „Cellulose“, London, S. 205—250.

³⁾ Schwalbe, Berl. Berichte 40, 1347—1351 (1907).

⁴⁾ Girard, Ann. Chim. [5] 24, 337—384 (1881).

⁵⁾ Man vergleiche die gründliche Studie von Hübner und Pope; vgl. diese Z. 17, 777 (1904), Original im Journal of the Society of Chemical Industry 1903, 1904.

⁶⁾ Cross und Bevan, „Researches on Cellulose 1895—1900“, S. 20; „Cellulose“, S. 29.

⁷⁾ Will, Mitteilungen aus der Zentralstelle 1905, Heft 4.

⁸⁾ Gladstone, J. Chem. Soc. 5, 7 (1852).

⁹⁾ Cross und Bevan, Researches, 1895 bis 1900, S. 80.

¹⁰⁾ Wichelhaus und Vieweg, Berl. Berichte 40, 441—443 (1907).

¹¹⁾ Will, vgl. bei Wichelhaus u. Vieweg.

der Nitrocellulosen auf Rechnung des gequollenen Zustandes, auf gesteigerte Oberflächenentwicklung und damit vergrößerte Reaktionsfähigkeit setzen und als einen physikalischen Vorgang auffassen. Wie weg¹²⁾ hat jüngst die schon von Mercer, Gross und anderen¹³⁾ studierte Aufnahme von Natronlauge durch Baumwollwatte erneut untersucht und kommt zu dem Schluß, daß der von ihm beobachtete Knick in der Absorptionskurve zur Annahme einer chemischen Verbindung zwischen Ätznatron und Cellulose berechtige, die Mercerisation daher als ein chemischer Vorgang aufzufassen sei. Wie die sich widersprechenden Schlüsse der einzelnen Forscher beweisen, ist die Methode der Konzentrationsmessung nicht genügend scharf, die Versuchsfehler sind zu groß; das Verfahren nicht einwandfrei. Außerdem ist der Schluß, daß, wenn eine Cellulosenatronverbindung existiert, auch nach deren Zerstörung durch Waschen mit Wasser das entsprechende Hydrat resultieren müsse, zwar höchst wahrscheinlich, aber durch die Messung der Natronlaugenkonzentration nicht bewiesen. Die Versuche von Hüner und Pöpke, denen es gelungen ist, auch mit Quecksilberbariumjodid und anderen Salzen Mercerisation der Baumwolle zu erreichen, machen chemische Verbindung doch recht unwahrscheinlich. Schließlich ist der Begriff Hydrat noch so schwankend, besonders bei organischen Gelen, ihre Existenz als chemische oder physikalische Verbindung so umstritten, daß exakt beweisbar zurzeit eigentlich nur die Frage ist: Nimmt Cellulose bei der Behandlung mit Alkalien usw. wirklich Wasser auf oder nicht?

Die Aufnahme des Wassers sollte sich analytisch nachweisen lassen. Man hat dies z. B. auf dem Wege der Elementaranalyse versucht. Die Prozentzahlen für hydratisierte und gewöhnliche Cellulose weichen aber so wenig voneinander ab, die Unterschiede liegen fast innerhalb der Grenze der Versuchsfehler, so daß eine sichere Entscheidung nicht getroffen werden kann, und die Zahlen verschiedener Autoren sich direkt widersprechen¹⁴⁾. Es liegt nahe, eine direkte Wasserbestimmung in der mercerisierten Cellulose zu versuchen, besonders wenn man sich die mercerisierte Cellulose als ein Hydrat, und das Wasser darin als eine Art von Konstitutionswasser vorstellt. Wie krystallisierte anorganische Stoffe bei gewissen Temperaturen einen Teil ihres Wassergehaltes, einen anderen Teil aber erst bei anderen höheren Temperaturen abgeben, so könnte vielleicht auch bei der mercerisierten Cellulose das Hydratwasser erst bei höherer Temperatur abgespalten werden. Merkwürdigerweise ist anscheinend eine derartige Bestimmung noch nicht ausgeführt worden. Zwar haben Cross und Bevan¹⁵⁾ Baumwolle im Kohlensäurestrom auf 120° erhitzt und nur geringfügige Zunahme der schon bei 100° abgespaltenen Wassermenge beobachten können, während eine gelatinöse Cellulose beträchtlich größere Wassermengen bei

¹²⁾ Wie weg, Berl. Berichte 40, 3876 (1907).

¹³⁾ Man vgl. Wie weg: Verein der Papier- u. Zellstoffchemiker Hauptversammlung 190, S. 47.

¹⁴⁾ Man vergleiche bei Ost, diese Z. 19, 994 (1906).

¹⁵⁾ Cross und Bevan, „Cellulose“, London 1895, 4.

120 als bei 100° abspaltete. Abgesehen davon, daß die Versuche offenbar nicht auf mercerisierte Baumwolle ausgedehnt worden sind, gewährleistet die Versuchsanordnung von Cross und Bevan nicht völligen Ausschluß des Luftsauerstoffes. In den Zellröhren konnte Sauerstoff trotz des indifferenten Gasstromes verbleiben. Bei einer etwaigen Erhitzung im Vakuum war man auch nicht sicher, ob wirklich jede Spur Sauerstoff aus den Zellschlängen entfernt war. Nun ist es aber nicht ausgeschlossen, daß Cellulose bei höheren Temperaturen von Luftsauerstoff allmählich angegriffen wird, für einen nahen Verwandten der typischen Baumwollcellulose für den Sulfitzellstoff ist von Hofmann¹⁶⁾ nachgewiesen, daß die Zersetzung schon zwischen 90—100° beginnt. Es schien daher richtiger, die Erhitzung der Cellulose in einem Medium vorzunehmen, das Gegenwart des Luftsauerstoffes völlig ausschloß. Als solche empfahlen sich flüssige Kohlenwasserstoffe von geeignetem Siedepunkt, wie Toluol, Xylol, gewisse Petroleumfraktionen. Diese netzen die Cellulose leicht und vollkommen, bei der Erwärmung wird die Luft also völlig ausgetrieben. Treibt man nun das Erhitzen bis zum Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes, so geht mit dessen ersten Anteilen gleichzeitig der gesamte Wassergehalt der Cellulose mit über. Fängt man die Kohlenwasserstoff-Wassermischung in einer gewogenen, mit Chlorcalcium beschickten Vorlage auf, so wird nach 24ständigem Stehen unter zeitweiligem Schütteln das Wasser vom Chlorcalcium absorbiert. Nach Verdrängung des hochsiedenden Kohlenwasserstoffes durch einen leichtsiedenden, etwa Petroläther, und Abheben der Flüssigkeit und Trocknen bei 40—60° bis zu konstantem Gewicht¹⁷⁾ ist die Menge des abgespaltenen und von Chlorcalcium aufgenommenen Wassers direkt bestimmbar. Derartige Versuche sind an Baumwollcellulose, an mercerisierter Baumwolle und Hydrocellulose durchgeführt worden. Als Apparat diente vorerst¹⁸⁾ ein Rundkolben von etwa 1/2—3/4 l Inhalt, der eine seitliche Tubulatur zum Eintragen der Cellulose trug, und dessen Hals zu einem nach abwärts gebogenen Rohr ausgezogen war. Letzteres war mit Schliff in ein Voitsches Kölbchen eingesetzt. Die Kühlung der Vorlage erfolgte mit fließendem Wasser; um Zurückdiffundierung feuchter Luft zu vermeiden, war ein Kugelrührchen, mit etwas Kohlenwasserstoff beschickt, vorgelegt. Als Kohlenwasserstoff wurde meist Toluol verwendet, nachdem sich gezeigt hatte, daß Xylol kaum andere Zahlen ergab. Das Toluol wurde sorgfältig durch

¹⁶⁾ Hofmann, diese Z. 29, 746, (1907).

¹⁷⁾ Ein Trocknen im Vakuum oder im trockenen Luftstrom ist unstatthaft. Die Tension des hydratisierten Kupfersulfates z. B. ist merklich, konstantes Gewicht konnte nicht, wohl aber fort dauernde Abnahme beobachtet werden.

¹⁸⁾ Der zerbrechliche Glasapparat hat sich durch einen handlichen Metallapparat ersetzen lassen; außerdem gestattet die Volummessung des Wassers anstelle der Wägung die rasche Bestimmung in 1/4—1/2 Stunde nicht nur des Hydrat- auch des hygrokopischen Wassers und damit auch des Feuchtigkeitsgehaltes von Cellulosen. Über diesen Apparat und diese Methode wird demnächst berichtet werden.

Wasser dampfdestillation gereinigt. Es scheint nicht allgemein bekannt zu sein, daß man durch Wasserdampfdestillation besser als durch fraktionierte Destillation Kohlenwasserstoffe von den Spuren der sog. „Schwänze“ (kleinen Mengen hochsiedender Bestandteile) befreien kann. Diese Reinigung war nötig, damit nicht im Chlorcalcium etwa solche schwerflüchtigen Bestandteile des Toluols oder Petroläthers zurückblieben.

Als Cellulosematerial diente ein sogenannter Baumwollsatin. Meist aber werden Verbandwatte und Filtrierpapier als reinste Formen der Cellulose zu chemischen Untersuchungen benutzt. Meine Bestimmungen der Reduktionszahl (vgl. die Tabelle) haben aber gezeigt, daß Verbandwatte und Filtrierpapier deutlich Reduktionsvermögen zeigen. Dieses kommt reiner Cellulose nicht zu. Es ist das Reduktionsvermögen minimal bei den guten Sorten von gebleichten Baumwollgeweben, wie sie in großartigen Musterbetrieben für die Zwecke der Textilindustrie erzeugt werden. Dasselbst geschieht die Bleiche mit großer Vorsicht, da man vom Gewebe größtmögliche Festigkeit verlangt, die durch Überbleiche leiden würde. Bei der Verbandwatte spielt die Festigkeit der Einzelfaser keine Rolle, man nimmt es darum mit der Bleiche nicht so genau; diese ist auch bei dem voluminösen Material schwieriger zu kontrollieren. Filtrierpapier endlich, das aus neuen und alten Abfällen der Textilien bereitet wird, kann schon nach seiner Herkunft nicht reinste Cellulose sein, da es erstmalig als Gewebe, dann als Papierbrei mannigfaltigen chemischen Eingriffen ausgesetzt gewesen ist. Die Form des Gewebes ist nun zwar für viele Untersuchungen nicht günstig. Die gedrehten Einzelfäden nehmen Reagenzien nur langsam auf, an den Bindungsstellen der Fäden dringen die Reagenzien schwierig ein. Es ist daher notwendig, das Gewebe wieder in Einzelfasern aufzulösen, wie es unschwer durch Vermahlen in einem Papiermahlhändler geschehen kann. Der Papierbrei wurde zu möglichst dünnen Papieren geformt und diese zu den Untersuchungen benutzt.

In dem skizzierten Apparat wurde der zu Papier geformte Baumwollsatin, ein daraus durch Behandlung mit 16%iger Natronlauge gewonnenes mercerisiertes Produkt und eine ebenfalls aus diesem Papier bereitete Hydrocellulose (nach Girard mit 3%iger Schwefelsäure) untersucht.

1. 3,0562 g Baumwollsatin in Papierform geben 0,1637 g hygroskopisches Wasser¹⁹⁾, 3,4493 g Baumwollsatin in Papierform geben 0,2387 g Hydratwasser + hygroskopisches Wasser.

2. 2,7264 g mercerisierte Cellulose in Papierform geben 0,2038 g hygroskopisches Wasser, 2,3860 g mercerisierte Cellulose in Papierform geben 0,3287 g Hydratwasser + hygroskopisches Wasser.

3. 5,6611 g Hydrocellulose geben in Pulverform 0,3456 g hygroskopisches Wasser, 4,0270 g Hydrocellulose geben in Pulverform 0,2946 g Hydratwasser + hygroskopisches Wasser.

Rechnet man auf Prozente um, so ergibt sich bei

- | | | | | |
|------|--------------------------|-------------------------|---|------------------|
| 1. { | 6,92% Hydratwasser | 5,36% hygroskop. Wasser | } | Differenz 1,56%. |
| 2. { | 13,78% Hydratwasser usw. | 7,47% hygroskop. Wasser | } | Differenz 6,31%. |
| 3. { | 7,3% Hydratwasser usw. | 6,1% hygroskop. Wasser | } | Differenz 1,2%. |

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß mercerisierte Cellulose in der Tat mehr Wasser führt als gewöhnliche Baumwollcellulose. Allerdings sollte die Differenz im Wassergehalt bei der gewöhnlichen Cellulose Null betragen. Schon Cross und Bevan haben ja festgestellt, daß beim Erhitzen auf 120° nur 0,5% Wasser mehr als bei 100° abgespalten werden. Die Ursache für die Abweichung liegt im Mahlungszustand. Beim Auflösen eines derben Baumwollgewebes im Mahlhändler erfordern die festgedrehten Fäden zu ihrer Auflösung längere Mahlzeit. Infolgedessen läßt sich die Bildung von Zellstoffschleim nicht vermeiden, der offenbar Wasser fester hält als die poröse Faser. Bewiesen wird meine Auffassung, abgesehen von der Angabe von Cross und Bevan, die wahrscheinlich Verbandwatte benutzt haben, durch einen Versuch der Hydratwasserbestimmung an einem unzermahlenen, nur in Stückchen geschnittenen, mit Wasser ausgekochten Baumwollgewebe (Elsäss. Cretonne). Es gaben

10,1936 g Cretonne 0,6835 g Hydratwasser
16,0224 g Cretonne 1,0324 g hygrosk. Wasser.

Berechnet man in Prozenten, so erhält man
6,67 Hydratwasser { 0,23% Differenz.
6,44 hygroskop. Wasser }

Diese Zahl liegt Null beträchtlich näher, als die oben gefundene. Die geringe Menge Hydratwasser wird wohl dem Einfluße der verschiedenen bei der Bleiche erforderlichen chemischen Prozesse, insbesondere dem Abkochen oder Versuchsfehlern zuzuschreiben sein.

Die Hydrocellulose ist nach den oben angeführten Versuchen auch schwach hydratisiert. Da aber ihre charakteristische Eigenschaft ihr Reduktionsvermögen ist, ziehe ich es vor, sie nicht den Hydratcellulosen unter-, sondern nebenuordnen, worauf später noch zurückzukommen sein wird. Die Bestimmung des Hydratwassers in der Cellulose ist mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Das mit Toluol bedeckte, sandige Pulver „stößt“ ganz erheblich, so daß beständiges Schütteln des Apparates erforderlich ist; eine bei der nötigen Wasserberieselung der Vorlage und der Heizung des Kolbens, bei der Sorge für Dichthaltung der Schlitte nicht ganz einfache Aufgabe.

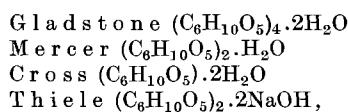
Es ist also nachgewiesen, daß der Hydratzustand tatsächlich einen gesteigerten Wassergehalt und zwar nicht nur den hygroskopischen bedeutet. Da wir die Größe des Moleküls der Cellulose nicht kennen, ist es eigentlich überflüssig, die Prozentzahlen zur Aufstellung von Molekularformeln zu benutzen. Da jedoch auch früher ohne Kenntnis der Molekülgröße derartige Formeln aufgestellt worden sind, so von Gladstone²⁰⁾, Mercer²¹⁾,

¹⁹⁾ Das „hygroskopische Wasser“ wurde durch Trocknung im Toluoltrockenschrank, dessen Inneres die Temperatur von 100—105° anzeigte, bestimmt.

²⁰⁾ Gladstone, a. a. O.

²¹⁾ Mercer, vgl. z. B. Knecht, Rawson, Loewenthal: Gespinnstfasern I, 85, 1900.

Cross²²⁾, Thiele²³⁾, soll auch hier die Umrechnung gegeben werden. Die Prozentzahlen stimmen für mercerisierte Cellulose recht gut auf $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$. Es fanden



wenn, wie es üblich ist, an Stelle der Natronmoleküle die entsprechende Zahl von Wassermolekülen gesetzt wird²⁴⁾. Vieweg hat aus der Absorptionskurve bzw. deren Knicken, die Existenz zweier Hydrate angenommen. Das zweite soll durch Anwendung 40%iger Natronlauge entstehen. Da meine Nachprüfung der Viewegschen Angaben nach meiner Methode der Hydratbestimmung mittels siedender Kohlenwasserstoffe noch nicht abgeschlossen ist, werde ich erst später auf die Existenz oder Nichtexistenz verschiedener durch Natronlauge entstehender Hydrate eingehen. Ich möchte noch erwähnen, daß die Hydratbestimmung mittels Kohlenwasserstoff, indem sie den Hydratationsgrad der Cellulose angibt, geeignet ist als analytisches Kontrollmittel, ob ein Cellulosematerial für industrielle Zwecke brauchbar ist. Als Vorbereitung für die Nitrierung der Cellulose wird unter anderem eine Behandlung mit Natronlauge angegeben, desgleichen bei der Herstellung von Glanzstoff eine solche mit dünnen Kupferoxydammoniaklösungen. Die Bereitung von Viscose erfordert ebenfalls eine Vorbehandlung mit Alkalien. Diese vorbereitenden Operationen sind meines Erachtens als Hydratationsvorgänge aufzufassen. Kann man sie exakt messen, so ist damit eine Betriebskontrolle möglich. Die Bestimmung der Hydratzahlen wird aber hoffentlich noch in anderer Richtung sich nutzbringend erweisen. Von den in der Natur vorkommenden Cellulosen sind zahlreiche hoch hydratisiert, insbesondere die sog. Hemicellulosen. Es wird hoffentlich gelingen, deren Hydratationszustand bei der Charakterisierung heranzuziehen.

Die im vorstehenden beschriebene Methode gestattet quantitative Messung des Hydratationsgrades. Für die qualitative Erkennung hat man schon lange in der Chlorzinkjodlösung, in der Jod-Jodkaliumlösung ein Reagens. Schon Cross und Bevan²⁵⁾ geben an, daß Hydrate mit Jod blau gefärbt werden. Prüft man gewöhnliche Baumwolle und mercerisierte Baumwolle mit Chlorzinkjod, so gibt nur letztere mit dem Reagens eine gegen das Auswaschen mit Wasser lange beständige Blauschwarzfärbung, wie Lange²⁶⁾ schon vor längerer Zeit angegeben hat. Von der Viscoseseide haben Cross und Bevan angegeben, daß sie stark hy-

driatisiert sei, oben wurde der hohe Hydratwasser gehalt einer gelatinösen Cellulose zitiert. Auch Viscoseseide gibt nun eine gegen Wasser außerordentlich beständige Schwarzblaufärbung. Man darf also wohl schon jetzt, bevor die Hydratzahlen aller Kunstseiden und sonstiger Stoffe, die im Verdacht stehen, Hydratcellulosen zu sein, bestimmt sind, annehmen, daß die Blauschwarzfärbung ein Reagens auf den Hydratzustand ist. Zugleich zeigt aber die Reaktion die tiefe Kluft zwischen echten Hydrat- und den Hydrocellulosen. Letztere enthalten ja nach der Toluol-Hydratmethode ein wenig Hydratwasser. Aber sie sind nicht imstande, Chlorzinkjodlösung oder Jod-Jodkaliumlösung blauschwarz zu färben. Tritt die Färbung ev. im ersten Augenblicke ein, so ist sie doch durchaus nicht wasserbeständig, sondern verschwindet momentan. Eine Mittelstellung scheint die Paulyseide der Glanzstoff einzunehmen, die grünlichschwarze Färbung verschwindet im Vergleich zur Viscoseseide ziemlich rasch. Die Paulyseide fällt nun aber eigentlich, nach den Angaben von Bumcke und Wolffstein²⁷⁾ zu schließen, gar nicht in die Klasse der hier behandelten Cellulosen, es ist eine Acidcellulose, wenigstens geben die Autoren an, daß die aus Kupferoxydammoniak abgeschiedene Cellulose sich als Acidcellulose erwiesen habe. Nach dem Trocknen liegt sie wahrscheinlich in einer Lactonform vor, sie ist jedenfalls chemisch ein ganz anderer Stoff als die bloß hydratisierten Cellulosen, wie mercerisierte Baumwolle, wie Viscoseseide.

Es liegt auf der Hand, daß man das eben geschilderte verschiedene Verhalten der Viscose- und der Paulyseide zur Unterscheidung dieser Kunstseidenarten heranziehen kann. Man durchträgt, wie ich vor kurzem angegeben habe, kleine Pröbchen mit Chlorzinklösung und wäscht nach einigen Augenblicken aus; die sich zuerst entfärrende Kunstseide ist Paulyseide. Wie ich noch gleich hier hinzufügen möchte, kann die ebenfalls wie Viscose ihre Blauschwarzfärbung lange behaltende Chardonneseide an ihrem Reduktionsvermögen von der Viscoseseide unterschieden werden. Aus dem Reduktionsvermögen²⁸⁾ muß man schließen, daß die Chardonneseide nicht zu den eigentlichen Hydratcellulosen gehört. Das Reduktionsvermögen ist, wie schon früher nachgewiesen wurde (siehe oben), ein Kriterium dafür, ob eine Cellulose zu der Gruppe der eigentlichen Cellulose und ihrer Hydrate oder zu den großen Klassen der Hydro- und Oxycellulosen zu zählen ist. Versucht man nun, die Kunstseiden nach der früher angegebenen Methode²⁹⁾ zu untersuchen, so ergeben sich Schwierigkeiten durch den Umstand, daß Kun-

²²⁾ Cross, „Cellulose“ S. 23.

²³⁾ Thiele, vgl. Vieweg, Hauptversammlung usw. S. 47.

²⁴⁾ Bei der gleichen Berechnung ergibt sich für Hydrocellulose der von Ost (loc. cit.) durch Verbrennung gefundene Wert $6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$. Stern (Chem.-Ztg. 1904, 246) leugnet die Wasseraufnahme.

²⁵⁾ „Cellulose“, London 1905, S. 7.

²⁶⁾ Lange, Färber-Ztg. 1903, 368.

²⁷⁾ Bumcke und Wolffstein, a. a. O.

²⁸⁾ Sie ist eine Oxycellulose infolge der unvermeidlichen Oxydationswirkung der Salpetersäure. Man vgl. Lunge und Bebie, Anfärben mit Methylenblau, diese Z. 14, 510 (1901).

²⁹⁾ Färber-Ztg. (Lehne) 18, 273 (1907).

²⁹⁾ Berl. Berichte 40, 1347.

Statt des dort geforderten Filters nimmt man besser ein gewöhnliches quantitatives, da erstere leicht blaue Kupferverbindung zurückhalten, wodurch, wenn man sich nicht der schwierigen Trennung von Filter und Faser unterziehen will, die Anzahl zu hoch wird.

seiden leicht blaue Kupferalkalicelluloseverbindungen geben. Hat man nun durch Kochen mit F e h l i n g s e r Lösung eine gewisse Menge Kupferoxydul erhalten, will dieses mit den Kunstseidefäden absaugen, auswaschen und durch Ausziehen mit Säuren in einer für die Elektrolyse brauchbaren Form gewinnen, so findet man zu hohe Werte, da ja noch der Kupfergehalt der Kupfercellulosealkaliverbindung mitgemessen wird. Eine Korrektur kann man anbringen, wenn man nach dem Ausziehen mit Säuren das völlig ausgewaschene Kunstseidenmaterial sich in warmer F e h l i n g s e r Lösung vollsaugen läßt, bis zur Kupferfreiheit des Filtrates mit siedendem Wasser auswäsch und nun durch Digerieren mit Säuren die aufgenommene Kupfermenge — die der Kupferalkalicellulose — auszicht. Wird auch die Kupfermenge des zweiten, sauren Auszuges elektrolytisch bestimmt, so ergibt die Differenz zwischen der ersten größeren und zweiten kleineren Zahl die wahre Kupferzahl der Kunstseide. Für das erste Ausziehen mit Säure darf man freilich nicht Salpetersäure nehmen; denn Digerieren mit warmer Salpetersäure führt die Cellulose in Oxycellulose über. Deren starkes Reduktionsvermögen ruft aber beim Einlegen in warme F e h l i n g s e r Lösung erneute Kupferoxydulabscheidung hervor, so daß viel zu hohe Kupferzahlen erhalten werden. Bei Befolgung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln ergab eine mercerisierte Baumwolle die Kupferzahl 0,4, während ohne Berücksichtigung der Kupferalkalicelluloseverbindung 1,6 gefunden worden war³⁰⁾. Vergleicht man die drei wichtigsten Kunstseiden — die Acetatseide scheidet als ein Ester und daher gänzlich verschieden aus der Betrachtung aus — so ist die Viscose als echte Hydratcellulose zu betrachten, bei der Paulysseide wird man eine gewisse Hydratisierung zwar auch annehmen dürfen, ihre chemische Natur aber, falls sich die durch die Arbeiten von B u m e k e und W o l f f e n s t e i n bedingte Auffassung bei der Nachprüfung bewahrheiten sollte, zwingt dazu, sie ev. in die Klasse der Cellulosesäuren einzzuordnen.

Noch ein weiterer Celluloseabkömmling, das vegetabilische Pergament, das A m y l o i d , gibt die Chlorzinkjodreaktion. Es scheint also hier auch ein Hydratisierungsprodukt vorzuliegen. Man muß das annehmen, da sich Produkte von den physikalischen Eigenschaften der mercerisierten Baumwolle auch durch Wirkung starker Säuren erzeugen lassen, also auch durch diese eine Mercerisation möglich ist. Auch das Pergamentpapier weist ja einen der Vorzüge der mercerisierten Baumwolle auf: die gegenüber dem Ausgangsmaterial außerordentlich gesteigerte Festigkeit. Außerdem liegt auch noch eine Ähnlichkeit in dem durchscheinenden Aussehen, das sowohl der mercerisierten Baumwolle, wie dem Pergament eigen ist. Bei der Herstellung des Pergaments beobachtet man, wie bei der Mercerisation, starke Kontraktion. Dennoch gibt es ein unterscheidendes Merkmal: Das Reduktionsvermögen der mercerisierten Baumwolle ist

gering, das des Pergaments recht deutlich. Abgesehen von der Konzentration der Säure, ist die Zeitdauer der Einwirkung von gewaltigem Einfluß auf die Natur der entstehenden Produkte. Nimmt man eine Säure von 77% in sehr großem Überschuß und wendet die Cellulose als Saugkuchen mit 30% Feuchtigkeit an, derart, daß die Zimmertemperatur nicht überschritten wird, und läßt damit bis zur Kleisterbildung stehen, so erhält man ein Produkt von recht hoher Kupferzahl, nämlich 7,9. Verwendet man das gleiche Cellulosematerial in Form von dünnem, lufttrockenem Papier und 77%ige Schwefelsäure, und taucht nur ca. 20—40 Sekunden ein, so zeigt das entstehende Pergament die wesentlich geringere Kupferzahl 1,9. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese Unterschiede dadurch erklärt, daß, abgesehen vom Zeitunterschied, im ersten Falle trotz Kühlung die Säure ihre typische hydrolysirende Wirkung ausübt, weil lokale Erhitzung nicht zu vermeiden war, während diese im zweiten Falle nicht auftrat. Der Vorgang der Hydratisierung ist begleitet oder wird gefolgt von dem der Hydrolyse. Längere Einwirkung hochkonzentrierter und kalter Säure führt unter allen Umständen Hydrolyse und Bildung von Hydrocellulose herbei. Wird Cellulose als Saugkuchen in konz. Schwefelsäure eingeträgt und darin bis zur völligen Durchsichtigkeit, also fast bis zur Lösung, belassen, so entsteht eine brüchige H y d r o c e l l u l o s e von der Kupferzahl 7,9. Pergament oder Amyloid ist also wohl als ein Gemenge von Hydrat- und Hydrocellulose aufzufassen, in dem das Hydrat überwiegen mag.

Es wurde soeben behauptet, daß längere Einwirkung von Säuren zur Hydrocellulose führe. Es ist bekannt, daß G i r a r d durch Erhitzen einer mit 3%iger Schwefelsäure getränkter Cellulose solche zu erzeugen vermochte. Die Untersuchungen G i r a r d s und vieler anderer, die Praxis der Carbonisation lehren es, daß höchst verd. Säuren allmählich Cellulose in Hydrocellulose überführen. Verdünnte Säure ist relativ wirksamer — wenigstens bei höherer Temperatur — als konzentriertere. So ergab eine Hydrocellulose mit 3%iger Schwefelsäure durch Erhitzen auf 60° bereitet, die Kupferzahl 5,6, während bei Anwendung einer 55%igen Säure (45° Bé.) die Kupferzahl nur 3,9 betrug. Bei welcher Konzentration die Säure — es ist hier nur von Schwefelsäure die Rede — anfängt, hydratisierende Wirkung auszuüben, ist der Gegenstand weiterer Untersuchung. Noch erwähnt sei, daß bei der bei mikroskopischen Untersuchungen üblichen Reaktion mit Jod-Jodkalium und konz. Schwefelsäure die letztere also nicht, wie C r o s s und B e v a n³¹⁾ annehmen, eine deshydratisierende, sondern eine hydratisierende Wirkung ausübt³²⁾.

Die Hydrocellulosen sind, wie mehrfach hervorgehoben wurde, durch ihr Reduktionsvermögen von der typischen Baumwollecellulose, von der mer-

³¹⁾ C r o s s und B e v a n , „Cellulose“, London 1905.

³²⁾ Vielleicht kann ja zunächst Wasserentziehung, dann Wasseranlagerung stattfinden. Dafür, daß recht hochkonzentrierte Schwefelsäure Wasseranlagerung hervorrufen kann, liefert die organische Chemie zahlreiche Beispiele.

³⁰⁾ Zur Elektrolyse muß man einen Teil der Essigsäure durch Verdampfen verjagen und Salpetersäure hinzugeben.

cerisierten Cellulose usw. verschieden. Dieser Befund steht in direktem Gegensatz zu einer Angabe Vignons, der behauptet, der Hydrocellulose komme ebenso wenig wie der gewöhnlichen Cellulose ein Reduktionsvermögen zu³³⁾. Wie Vignon, der auch mit alkalischen Kupferlösungen schon quantitativ gearbeitet hat, -- worauf mich aufmerksam zu machen Herr Prof. Dr. Häussermann an die große Freundlichkeit hatte -- zu diesem Ergebnis gekommen ist, bleibt unerklärt. Ich habe jedenfalls in zahlreichen Bestimmungen stets Reduktionsvermögen gefunden, auch Ost gibt qualitativ ein solches für Hydrocellulose an. Die Größe des Reduktionsvermögens ist freilich je nach Beleuchtungsart sehr verschieden, wie die unten folgende Tabelle, die Angaben über Hygroskopizität und Kupferzahl enthält, deutlich erkennen läßt. Sehr hohen Wert erreicht das Reduktionsvermögen beim Lösen der Cellulose in Schwefelsäure von 96% und Wiederausfällen durch Eingießen in viel Wasser. Verhältnismäßig gering ist es -- offenbar weil Hydratisierung Hauptreaktion bei der Verwendung von Schwefelsäure von 55%. Höher ist der Wert wieder für die Hydrocellulose, mit 3%iger Schwefelsäure bereitet. Interessant ist die Tatsache, daß eine mercerisierte Cellulose, also eine Hydratcellulose, bei der Behandlung mit 3%iger Schwefelsäure und Erhitzen auf 60° die hohe Kupferzahl 8,8 aufweist. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung damit, daß Hydratcellulosen, so z. B. nach Cross und Bevan erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen. Vielleicht ist es auch kein Zufall, daß dieser Wert von 8,8 sich fast genau wiederfindet bei der Hydrocellulose aus Pergament, welches man mittels 77%iger Säure bereitet hatte.

Über Hydrocellulosen finden sich in der Literatur recht widersprechende Angaben; z. B., wie oben erwähnt, bezüglich des Reduktionsvermögens. Hydrocellulose soll ferner nach einer Angabe von Brönner³⁴⁾ unlöslich in Kupferoxidammoniak sein. Bei den typischen mit 3%iger Schwefelsäure hergestellten Hydrocellulose wurde jedoch stets glatte Lösung beobachtet. Hydrocellulose soll sich auch in heißer 1%iger Kalilauge lösen³⁵⁾. Dies trifft nicht zu. Die Hydrocellulose von Bumcke und Wolffenstein³⁶⁾, die von den Autoren durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose erhalten worden ist, liefert beim Kochen

³³⁾ Tollen und Murrrow (Berl. Berichte **34**, 1432 [1901]) haben bei der Hydrocellulose aus Baumwolle mit 45° Bé Schwefelsäure ebenfalls Reduktionsvermögen nicht beobachtet. Die Autoren haben vielleicht Hydratcellulose in Händen gehabt, bei Anwendung von 50° Bé Schwefelsäure beobachteten sie Reduktion der Fehlingschen Lösung.

³⁴⁾ D. R. P. 109 996. Kl. 29.

³⁵⁾ Vgl. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. 1904, 1619.

Die daselbst besprochene Gelbfärbung bei 50° und Schwärzung bei 100° zeigen nur unreine Präparate.

³⁶⁾ Bumcke und Wolffenstein, Berl. Berichte **32**, 2493.

mit Natronlauge zwei Drittel unlösliches Produkt, reine Cellulose, in Lösung befindet sich Acidcellulose. Die Girard sche Hydrocellulose (mit HCl-Dampf) löst sich bei Anwendung von 10 Teilen 10%iger Natronlauge auf 1 Teil Hydrocellulose je nach Kochdauer zu verschiedenen Prozentsätzen. Bei 30 Minuten langem Kochen werden 55% ungelöstes Material zurückhalten, bei 5 Minuten langem Kochen aber 85%, bei bloßem Aufkochen 85% Rückstand. In der Lösung finden sich wechselnde Mengen mit Säuren fällbarer Substanz. Soviel wie Bumcke und Wolffenstein erhielten, konnte nicht erlangt werden. Als reine Cellulose darf man das beim Kochen Ungelöste jedenfalls nicht ansprechen, bei halbständigem Kochen war die Kupferzahl auf 2,5 von 3,8 zurückgegangen, aber doch noch lange nicht gleich Null. Ob daher Hydro- und Hydratcellulose identisch sind, bleibt abzuwarten.

Fuehsinschweiflige Säure wird von Hydrocellulose aus Filtrerpapier gerötet, ebenso röten die Oxycellulosen; Hydrocellulose nach Girard (aus Baumwollsatin) aber nicht. Es scheint also der Gehalt des Filtrerpapiers an Oxycellulosen die Reaktion hervorzurufen.

Beim Kochen mit Natronlauge tritt deutliche Gelbfärbung auf, wie solehe als charakteristisch für Oxycellulosen gilt. Da sowohl Hydrocellulosen, wie Oxycellulosen Reduktionsvermögen zeigen, könnte es fast scheinen, als ob beide Klassen von Verbindungen gar nicht unterschieden werden dürften. Das nehmen z. B. Bumcke und Wolffenstein an. Es gibt aber doch einen sehr wesentlichen Unterschied zwischen Hydro- und Oxycellulosen: Basische Farbstoffe färben nur die letzteren intensiv an³⁷⁾, während sowohl typische Cellulosen wie Hydrocellulosen von basischen Farbstoffen nur ganz schwach und sehr wenig beständig gegen Seifenlösung angefärbt werden. Selbstverständlich wird es auch unter den Oxycellulosen Abstufungen im Färbevermögen geben. Hier soll nun als Typ eine durch Einwirkung von Chlorkalk nach Nassau dargestellte Oxycellulose der Hydrocellulose Girards gegenübergestellt werden. Erwähnenswert ist vielleicht, daß diese Oxycellulose nur eine Kupferzahl 7,6 aufweist, während durch Einwirkung von Natriumhypochlorit und Kohlendioxyd eine solche von der Kupferzahl 34,9 erhalten worden ist. Eine Untersuchung dieser verschiedenen Oxycellulosen wurde in Angriff genommen.

Die vorstehend mitgeteilten Versuche zeigen wohl zur Genüge, wie die Einwirkung von Säuren und Alkalien aufzufassen ist. Konz. kalte Alkalien und Säuren hydrolysieren die Cellulose. Während bei den Alkalien mit der Wasseraufnahme der Prozeß beendet ist, läuft bei den Säuren ein hydrolytischer Vorgang nebenher; die Hydrolyse ist gekennzeichnet durch Auftreten von Reduktionsvermögen. Verd. kalte Alkalien scheinen in sehr abgeschwächtem Maße auch noch zu hydratisieren, wenn man die Versuche von Bünn und Poppe über vermehrte Farbstoffaufnahme bei Cellulose,

³⁷⁾ Über das Färbevermögen verschiedener Cellulosen wird gesondert ausführlich berichtet.

die mit ganz schwachen kalten Alkalien behandelt war, so deuten darf. Verd. heiße Alkalien scheinen zunächst wirkungslos zu sein, — vermehrte Farbstoffaufnahme findet nach Hübner und Popenicht statt —; bei längerer Einwirkung, besonders bei Luftzutritt, sollen sie nach Angaben aus der Textilindustrie Oxyzellulosen erzeugen und lösend, wahrscheinlich hydrolysierend wirken. Die Lösungswirkung ist beträchtlich beim längeren Kochen unter Druck.

Verd. kalte Säuren hydrolysieren, führen zum Zucker. Der hydrolytische Vorgang wird beschleunigt durch Eintrocknenlassen; es entsteht Hydrocellulose, bei verd. heißen Säuren ist der hydrolytische Vorgang beschleunigt, eine Beschleunigung erfährt dieser auch durch Anwendung von Druck.

Versucht man, auf Grund des mitgeteilten Tatsachenmaterials eine Einteilung der von der Type cellulose, der Baumwolle cellulose, sich ableitenden Stoffe zu geben, so erhält man folgendes Schema:

1. Cellulosen und Hydratcellulosen: kein oder ganz geringes Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe.
2. Hydrocellulosen und ev. Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe.
3. Oxyzellulosen und ev. Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe.

Vergleicht man mit der vorstehenden die Einteilungen, die von Tollen und von Bumcke und Wolffenstein gegeben worden sind, so sieht man, daß nach Tollen die Hydrocellulose zu den hydratisierten gehört, während Bumcke und Wolffenstein Hydro- und Oxyzellulosen unter den Hydratcellulosen begreifen und Hydratcellulosen ohne Reduktionsvermögen oder Carboxylgruppen nicht kennen. Über die Cellulosen mit Carboxylgruppen ist das experimentelle Material noch sehr spärlich. Möglicherweise gehört die Paulyseide, nach Bumcke³⁸⁾ und Wolffenstein³⁹⁾ die Hydratcellulose dazu, nach Tollen die Pektinsäuren. Die Löslichkeit in Natronlauge, die ein Hauptkriterium für die Auffassung als carboxylhaltige Cellulose abgibt — Bumcke und Wolffenstein unterscheiden die natronlösliche Oxyzellulose von der ebenfalls natronlöslichen Acidcellulose durch das Reduktionsvermögen — findet sich auch bei Hydratcellulosen nach Angaben der Vereinigten Kunstseidenfabriken A.-G.⁴⁰⁾. Vorderhand ist es also wohl besser, von der Aufstellung einer vierten Gruppe abzsehen.

Die Untersuchungen werden nach den ange deuteten Richtungen fortgesetzt, insbesondere sollen auch die aus den Estern regenerierten Cellulosen in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

³⁸⁾ Bumcke und Wolffenstein, Berl. Berichte **34**, 2415 (1901).

³⁹⁾ Tollen, Berl. Berichte **34**, 1436 (1901).

⁴⁰⁾ D. R. P. 155 745 Kl. 29 b.

Nr.	Substanz	Kupferzahl	Hygroscop. Wasser
1.	Baumwollsatin, gebleicht, ausgekocht, gemahlen	0,014	7,8
2.	Verbandwatte	1,6	5,2
3.	Baumwollsatin, mercerisiert im Laboratorium	0,4	9,8
4.	Mercerisiertes Makogarn	1,6	
5.	„Glanzstoff“, Paulyseide*)	0,9	10,6
6.	Viscoseseide*)	0,8	11,2
7.	Chardonneseide*)	3,1	12,0
8.	Pergament aus Baumwollsatinpapier	1,9	10,1
9.	Technisches Pergament	4,2	
10.	Pergament aus loser Faser	7,7	5,4
11.	Hydrocellulose, Baumwollsatin in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt	7,9	5,3
12.	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit 45° Bé. Schwefelsäure	3,9	6,3
13.	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit Salzsäuregas	4,0	3,8
14.	Hydrocellulose aus Filtrerpapier mit Salzsäuregas	5,6	1,2
15.	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit 3%iger Schwefelsäure	5,6	3,6
16.	Hydrocellulose aus Verbandwatte mit 3%iger Schwefelsäure	5,2	
17.	Hydrocellulose aus Filtrerpapier mit 3%iger Schwefelsäure	6,2	3,8
18.	Hydrocellulose aus Pergament m. 3%iger Schwefelsäure	8,7	6,0
19.	Hydrocellulose aus merc. Baumwolle mit 3%iger Schwefelsäure	8,8	6,3
20.	Oxyzellulose aus Filtrerpapier m. Chlorkalk	7,6	
21.	Oxyzellulose aus Baumwollsatin mit Natriumhypochlorit u. Kohlendioxyd	34,9	9,0

Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation

mit einer Erwiderung an Hermann Reiff-Wetzlar.

Von Dr. L. UBBELOHDE, Karlsruhe.

(Eingeg. den 15.11. 1907.)

Die Messung von Gas- und Dampfdrucken wird oft mit dem MacLeodschen Apparat (Kompressionsdruckmessung) ausgeführt. Für manche Zwecke, z. B. bei Vakuumdestillationen, haben die in letzter Zeit an vielen Stellen beschriebenen MacLeodschen Apparate jedoch den Mangel, daß sie ihren Inhalt nicht schnell genug mit dem des Destillationsapparates ausgleichen können. Freilich gleicht sich der Gesamtdruck von Gas und Dampf durch Zu- oder Abfluß schnell aus, nicht aber das sich ändernde Verhältnis beider Partialdrucke, da dieser Aus-

*) Für Überlassung von Kunstseidenmustern bin ich den Vereinigten Glanzstofffabriken, Elberfeld, den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerken, Sydowsaue b. Stettin, und den Vereinigten Kunstseidenfabriken, A.-G., Frankfurt a. M., zu Dank verpflichtet.