

die mit ganz schwachen kalten Alkalien behandelt war, so deuten darf. Verd. heiße Alkalien scheinen zunächst wirkungslos zu sein, — vermehrte Farbstoffaufnahme findet nach H ü b n e r und P o p e n i c h t statt —; bei längerer Einwirkung, besonders bei Luftzutritt, sollen sie nach Angaben aus der Textilindustrie Oxycellulosen 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 Typcellulose, der Baumwollcellulose, 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. Oxycellulosen und ev. Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe.

Vergleicht man mit der vorstehenden die Einteilungen, die von T o l l e n s und von B u m c k e und W o l f f e n s t e i n gegeben worden sind, so sieht man, daß nach T o l l e n s die Hydrocellulose zu den hydratisierten gehört, während B u m c k e und W o l f f e n s t e i n Hydro- und Oxycellulosen 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 B u m c k e<sup>38)</sup> und W o l f f e n s t e i n<sup>39)</sup> die Hydratcellulose dazu, nach T o l l e n s die Pektinsäuren. Die Löslichkeit in Natronlauge, die ein Hauptkriterium für die Auffassung als carboxylhaltige Cellulose abgibt — B u m c k e und W o l f f e n s t e i n unterscheiden die natronlösliche Oxycellulose von der ebenfalls natronlöslichen Acidcellulose durch das Reduktionsvermögen — findet sich auch bei Hydratcellulosen nach Angaben der Vereinigten Kunstseidenfabriken A.-G.<sup>40)</sup> Vorderhand ist es also wohl besser, von der Aufstellung einer vierten Gruppe abzu-  
sehen.

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.

<sup>38)</sup> B u m c k e und W o l f f e n s t e i n, Berl. Berichte **34**, 2415 (1901).

<sup>39)</sup> T o l l e n s, Berl. Berichte **34**, 1436 (1901).

<sup>40)</sup> D. R. P. 155 745 Kl. 29 b.

Nr.	Substanz	Kupfer- zahl	Hygros- kop. Wasser
1.	Baumwollsatın, gebleicht, ausge- kocht, gemahlen . . . . .	0,014	7,8
2.	Verbandwatte . . . . .	1,6	5,2
3.	Baumwollsatın, 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 Baumwollsatınpa- pier . . . . .	1,9	10,1
9.	Technisches Pergament . . . . .	4,2	
10.	Pergament aus loser Faser . . . . .	7,7	5,4
11.	Hydrocellulose, Baumwollsatın in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt . . . . .	7,9	5,3
12.	Hydrocellulose aus Baumwoll- satın mit 45° Bé. Schwefelsäure	3,9	6,3
13.	Hydrocellulose aus Baumwoll- satın mit Salzsäuregas . . . . .	4,0	3,8
14.	Hydrocellulose aus Filtrierpapier mit Salzsäuregas . . . . .	5,6	1,2
15.	Hydrocellulose aus Baumwoll- satın mit 3%iger Schwefelsäure	5,6	3,6
16.	Hydrocellulose aus Verbandwatte mit 3%iger Schwefelsäure . . . . .	5,2	
17.	Hydrocellulose aus Filtrierpapier mit 3%iger Schwefelsäure . . . . .	6,2	3,8
18.	Hydrocellulose aus Pergament m. 3%iger Schwefelsäure . . . . .	8,7	6,0
19.	Hydrocellulose aus merc. Baum- wolle mit 3%iger Schwefelsäure	8,8	6,3
20.	Oxycellulose aus Filtrierpapier m. Chlorkalk . . . . .	7,6	
21.	Oxycellulose aus Baumwollsatın mit Natriumhypochlorit u. Koh- lendioxyd . . . . .	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 M a c L e o d s c h e n Apparat (Kompressionsdruckmessung) ausgeführt. Für manche Zwecke, z. B. bei Vakuumdestillationen, haben die in letzter Zeit an vielen Stellen beschriebenen M a c L e o d s c h e n 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 Donnermarktschen Kunstseiden- und Acetatwerken, Sydowsaue b. Stettin, und den Vereinigten Kunstseidenfabriken, A.-G., Frankfurt a. M., zu Dank verpflichtet.

gleich nur durch Diffusion vor sich gehen kann, die aber wegen der meist langen Rohrleitungen so langsam verläuft, daß man z. B. außer Stande ist, eine Destillation in ihren einzelnen Phasen genügend zu verfolgen.

Dieser Fehler dürfte sich oft ohne weiteres beseitigen lassen, wenn man den Apparat so einrichtet, daß man das Gas-Dampfgemisch mit der Pumpe durch den Mac Leod hindurch saugen kann.

Zu diesem Zwecke bringt man am oberen Ende der Capillare o, welche sich über der Kugel n des Mac Leod befindet<sup>1)</sup>, einen Hahn an (den man in geeigneter Weise dichtet), verbindet durch denselben mit der Pumpe und saugt vor jeder Messung die Gase und Dämpfe aus dem Destillationsapparat durch den Mac-Leod auf dem Wege w q m n<sup>1)</sup> hindurch, indem man durch einen anderen Hahn die direkte Verbindung zwischen Pumpe und Destillationsapparat während der Zeit versperrt. Vor der Messung schließt man dann den Hahn über o zu und führt die Messung in üblicher Weise aus.

#### Erwiderung an Hermann J. Reiff:

Auf Seite 1896, Absatz 1, Spalte 2, sagt Reiff, daß die Messungen auf einem Kompressionsdruckmesser (Mac-Leod) wegen der dabei auftretenden Temperaturänderungen dadurch kontrollieren müsse, daß man viele Ablesungen bei verschiedenen Kompressionsverhältnissen mache und feststelle, ob die Ablesungen nach Maßgabe des Boyle-Mariotteschen Gesetzes übereinstimmen. Nach Reiff beeinflusst die Kompressionswärme von Gasen und Dämpfen die Ablesungen stark.

Was nun die Gase anbelangt, so hätte Reiff an einer einfachen thermodynamischen Rechnung finden können, daß die Kompressionswärme des doch stark verdünnten und in entsprechend geringer Masse vorhandenen Gases so klein ist, daß sie außerhalb jeder Betrachtung bleibt. Auch die durch Kondensation von Dämpfen frei werdende Wärme wird schnell abgeleitet, da sich das Gasgemisch über einer sehr großen Masse des die Wärme gut leitenden Quecksilbers befindet<sup>2)</sup>, da ferner die Kompression immer längere Zeit dauert, und die Ablesung erst vorgenommen werden kann, wenn das anfangs noch pendelnde Quecksilber zur Ruhe gekommen ist. Wenn aber infolge ungünstiger Abmessungen der Apparate die Wärme dann noch nicht abgeleitet sein sollte, so wartet man, bis dies der Fall ist, was durch zwei aufeinander folgende Ablesungen festgestellt werden kann, da sich bei Temperaturschwankungen der abgelesene Druck ändern muß. Unnötig ist also hierfür das umständliche, von Reiff die Boyle-Mariottesche Kontrolle genannte Verfahren. Man wendet dieses Verfahren jedoch aus anderen, von Reiff aber nicht erwähnten Gründen an, nämlich, um z. B. Capillarwirkungen, Kondensationspunkte usw. usw. festzustellen.

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 19, 754, Fig. 2 (1906).

<sup>2)</sup> Anfangs bietet dieses in der Kugel des Mac Leod eine große und wechselnde Oberfläche; die geringe, in der Capillare aber noch auftretende Kompressionswärme wird von Quecksilber und Glascapillare leicht abgeleitet.

Ferner macht Reiff (Seite 1896, Spalte 2, vorletzte Zeile) die überraschende Mitteilung, daß ein von mir angegebene Verfahren nicht anwendbar sei, weil es die oben genannte Kontrolle bei verschiedenen Kompressionsverhältnissen nicht zulasse. Dazu ist zu bemerken, daß dies Verfahren gerade auf der Messung bei verschiedenen Kompressionsverhältnissen nacheinander beruht, wie Kurven und Tabellen der Originalabhandlung zeigen<sup>3)</sup>.

Das Reiff'sche und mein Verfahren sind übrigens gar nicht in Vergleich zu stellen, denn das letztere soll ungesättigte Dämpfe von sehr kleinem Druck (bis  $\frac{1}{100}$  mm Quecksilber) neben Gasen von ebenfalls sehr kleinem Druck messen und erst dann angewendet werden, wenn das Reiff'sche Verfahren versagt, welches auf gewöhnlicher Barometerablesung beruht, in vorliegender Ausführung bei etwa 1 mm ungenau wird und sich nur zur Messung gesättigter Dämpfe eignet. Ich selbst habe meine Messungen übrigens nur als bis zu einem gewissen Grade genau bezeichnet und auf naheliegende Ursachen von Abweichungen hingewiesen, die jedoch mit den Einwendungen von Reiff nichts zu tun haben.

Die Mitteilung von Reiff (S. 1897, Fußnote 2) bezüglich des von mir angegebenen kippbaren Barometers mit wiederherstellbarer Leere<sup>4)</sup> soll nach persönlicher Mitteilung von Reiff besagen, daß zwar durch das S. 231 beschriebene Kippen des Apparates Gase entfernt werden können, nicht aber die unter den jeweiligen Umständen kondensierbaren Dämpfe. Das bedurfte keiner besonderen Erwähnung. Falls solche Dämpfe, was seltener geschieht, in das Barometer eindringen, so entfernt man das Quecksilber, reinigt den Apparat und führt neues Quecksilber ein, braucht aber das Barometer nicht vom Glasbläser auskochen zu lassen.

Hierin eben ist der Vorzug des Apparates zu sehen.

<sup>3)</sup> Ausführlich behandelt in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1906, 134 und 135 (17./6.).

<sup>4)</sup> Beschrieben in dieser Z. 20, 231 (1907) und Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1906, 309—312.

#### Zuschrift an die Redaktion.

Herr V. Sckworzow beklagt sich irrtümlicherweise in einem Aufsätze, der mit „Eine Schüttelmaschine“ im 20. Jahrgang, Heft 45, der Zeitschrift für angewandte Chemie überschrieben ist, über die Unbequemlichkeit der heutzutage im Handel zu erhaltenen Schüttelapparate. Er beschreibt daher eine nach seiner Meinung äußerst einfache neue Maschine.

Hierzu möchte ich mir die bescheidene Entgegnung erlauben, daß ich die beschriebene Maschine schon seit Jahrzehnten in meinen Listen führe und verkaufe. Außer diesem Schüttelapparat führe ich noch eine große Auswahl anderer Systeme, und ich werde in nächster Zeit an dieser Stelle ausführlicher auf diese Apparate zurückkommen.

Berlin N, 28. Nov. 1907.

A. L e n t z.