

Wasser ist zu vermeiden. Schließlich wird bei 100 bis 110° getrocknet und gewogen.

#### Beleganalysen:

a) 20 ccm Cyankaliumlösung wurden nach Denigès unter Zusatz von Jodkalium titriert. Verbrauch: 28,15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3 = 0,3668$  g KCN.

b) 20 ccm derselben Lösung, nach vorstehender Methode behandelt, ergaben 0,7544 g  $\text{AgCN} = 0,3670$  g KCN.

Differenz  $+ 0,0002$  g  $= +0,05\%$ .

c) 20 ccm derselben Lösung, mit 10 ccm Chlorkaliumlösung (11 g in 125 ccm) versetzt, nach vorstehender Methode analysiert, ergaben 0,7539 g  $\text{AgCN} = 0,3667$  g KCN.

Differenz:  $-0,0001$  g  $= -0,02\%$ .

d) 20 ccm Cyankaliumlösung nach Denigès titriert. Verbrauch: 28,00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3 - 0,3649$  g KCN.

e) 20 ccm dieser Lösung, nach obiger Methode analysiert, ergaben 0,7486 g  $\text{AgCN} = 0,3642$  g KCN.

Differenz:  $-0,0007$  g  $= -0,19\%$ .

f) 20 ccm derselben Lösung + 10 ccm Chlorkaliumlösung ergaben 0,7511 g  $\text{AgCN} = 0,3654$  g KCN.

Differenz:  $+ 0,0005$  g  $= +0,13\%$ .

Bei den Versuchen c und f wurde ein Teil des Niederschlags bis zur Zersetzung des Cyansilbers gegläht, mit chlorfreier Salpetersäure behandelt und das Ungelöste mit heißem Ammoniak oder Zink und Schwefelsäure behandelt. Es konnte weder in der ammoniakalischen noch in der schwefelsauren Lösung Chlor nachgewiesen werden. Um nachzuweisen, daß bei der Zersetzung des Cyansilbers durch Glühen auch geringere Mengen von Chlorsilber nur teilweise verflüchtigt werden, wurde ein Gemisch von Cyan- und Chlorsilber, das aus 20 ccm der obigen Cyankaliumlösung (Vers. 4) und 0,5 ccm der Chlorkaliumlösung (11 g in 125 ccm) gefällt war, wie oben gegläht und der Rückstand in der gleichen Weise wie vorher auf Chlor geprüft, wobei eine deutliche Reaktion erhalten wurde.

Das zusatzfreie Material wurde bei 570 bis 580°, 620—630°, 670—680°, 720—730°, 770—780°, 820 bis 830°, 870—880°, 920—930°, 970—980°, 1020 bis 1030°, 1070—1080° und 1120—1130°, die chloridhaltigen Gemische bei 570—580°, 620—630°, 720—730°, 820—830°, 920—930°, 1020—1030° und 1120—1130° der Einwirkung des Stickstoffs ausgesetzt. Außerlich machte sich der Eintritt der Reaktion dadurch bemerkbar, daß die ursprünglich mehr oder weniger dunkelgrau gefärbten Materialien nach der Stickstoffeinwirkung schwarz geworden waren. Die bei den relativ niederen Temperaturen bis 730° erhaltenen Produkte sind locker und entwickeln beim Einschütten in Wasser Acetylen, bei den höheren Temperaturen von 820° an werden gesinterte Massen erhalten, oberhalb 1000° ist die Sinterung so stark, daß feste Substanzen entstanden sind, deren Pulverisierung nur mit einiger Kraftanstrengung möglich war.

Bei den Cyanidbestimmungen fiel es auf, daß die innerhalb der Temperaturgrenzen von 570—730° gewonnenen Produkte beim Versetzen der nach Feld erhaltenen wässrig-alkalischen Lösungen

mit ammoniakalischer Silberlösung einen auch in konz. kalter Salpetersäure nur teilweise löslichen, gelben Niederschlag bildeten. Beim Reiben, durch Schlag oder beim Erhitzen explodierte dieser heftig. Zur Prüfung auf Stickstoffgehalt wurde er nach Kjeldahl analysiert: Vorgelegte  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure 20,5 ccm, zum Zurücktitrieren verbraucht 20,45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumcarbonat. Die Substanz war also stickstofffrei.

Die in den Tabellen (s. S. 196) zusammengestellten Resultate sind auf chloridfreies Material bezogen und auf Prozente Bariumcyanid bzw. Bariumcyanamid bzw. elementaren Stickstoff berechnet. Tabelle 1 gibt die ausführlichen Analysenergebnisse für die einzelnen Materialien bei verschiedenen Temperaturen, in Tabelle 2 sind die mit den verschiedenen Materialien bei gleichen Temperaturen erhaltenen Ausbeuten an Cyanid, Cyanamidsalz und Gesamtstickstoff übersichtlich zusammengestellt.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

## Die Chemie der Hydratcellulosen.

VON CARL G. SCHWALBE-Darmstadt\*).

Es ist ein heikles Unterfangen, einen in rascher Entwicklung begriffenen Teil eines Forschungsgebietes zum Gegenstand eines Vortrages zu machen. Wenn ich trotzdem ein solches Thema gewählt habe, so liegt eine Rechtfertigung darin, daß der Gegenstand aktuell und ein Überblick über das Gebiet doch vielleicht Fachleuten willkommen ist.

Als Hydratcellulosen bezeichnet man zurzeit die durch Wasseraufnahme aus der typischen Baumwollcellulose hervorgehenden Abkömmlinge insofern, als diese Wasseraufnahme nicht mit einer wesentlichen Änderung des Reduktionsvermögens verbunden ist. Früher hat man den Begriff Hydro- und Hydratcellulose vielfach als gleichbedeutend angesehen. Ich habe aber feststellen können, worüber ich Ihnen ja im Vorjahre berichtet habe, daß man den Hydrocellulosen ein merkliches Reduktionsvermögen zuschreiben muß, während die Hydratcellulosen ein solches nicht oder nur unbedeutend (infolge des Auftretens von Nebenreaktionen) aufweisen.

Wann entstehen nun Hydratcellulosen? Ihre Bildung hat man beobachtet sowohl bei der Einwirkung von Alkalien, Säuren als auch Salzen auf Baumwollcellulose.

Bekannt und im großartigsten Maßstabe technisch ausgenützt ist ja die Einwirkung von Alkalien auf Baumwollcellulose. Was Gladstone und Mercer fanden, und was später von zahlreichen Autoren bestätigt und vertieft wurde — ich nenne vor allem die erschöpfende und höchst sorgfältige Untersuchung von Hübner und Pope — ist die verschiedenen starke Einwirkung verschieden starker Laugen, das Auftreten einer maximalen

\*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker in Berlin am 24. November 1908.

Einwirkung bei der Laugenkonzentration von 15 bis 24%.

Aber auch mittels Säuren können Hydratcellulosen gebildet werden. Mercer schon hat beobachtet, daß Schwefelsäure von etwa 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt Baumwollcellulose in ganz ähnlicher Weise verändert wie Natronlauge. Eine mit starken Säuren behandelte Baumwollcellulose reagiert mit Jodjodkalium ähnlich wie die mercerisierte Baumwolle. Wie ich in meinem Vortrage vor einem Jahre an dieser Stelle hervorgehoben habe, ist aber bei der Hydratisierung durch Säuren ein parallel gehender oder nachfolgender Vorgang der der eigentlichen Hydrolyse, die Bildung von Hydrocellulosen aber bedeutet Entstehung oder Zunahme des Reduktionsvermögens, so daß die mit Säuren hergestellten Hydratcellulosen, z. B. vegetabilisches Pergament, als Hydratcellulosen, die kleine Mengen Hydrocellulosen enthalten, angesehen werden müssen. Die Konzentration der Säure ist nicht nur für die Nebenreaktion der Hydrocellulosenbildung von Bedeutung. Ebenso wie bei der Einwirkung der Alkalien, werden verschiedene Grade der Hydratisierung erreicht, und diese ist, wie man aus einer Beobachtung von Knecht schließen darf, unter Umständen sehr viel weitergehend als bei Alkalien. Knecht fand, daß die Farbstoffaufnahme bei einem mit Salpetersäure von ca. 70%  $\text{HNO}_3$ -Gehalt mercerisierten Garnstrang beträchtlich höher war, als er sie bei Alkalimercerisation erreichen konnte.

Die hydratisierende Wirkung der Salze endlich ist hauptsächlich von Hübner und Pope studiert worden. Sie fanden, daß Bariumquecksilberjodid und Jodkalium die Baumwolle in bezug auf gesteigerte Farbstoffaufnahme, einige Schrumpfung, ja beim erstgenannten auch Schwellung ähnlich verändern wie Natronlauge. Die hydratisierende Wirkung von Chlorzink ist ja schon lange bekannt. Dieses Salz unterliegt aber leicht hydrolytischer Spaltung, kommt also nicht als typisches Neutralsalz in Betracht. Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, daß auch Gemische von Natronlauge und Salzen mercerisierend wirken. (Zusatz von Natriumsilicat, den Hübner und Pope experimentell behandelten, Chlorkalcium, das Bowman erwähnt, Kochsalz, das Vieweg und die Hanauer Kunstseidenfabrik zur Steigerung der Mercerisationswirkung schwacher Laugen anwenden wollen.)

Hydratcellulosen entstehen des weiteren bei allen Löseprozessen, die man mit der Baumwollcellulose vornehmen kann. Am besten bekannt sind verhältnismäßig diejenigen Hydratcellulosen, die aus der Auflösung von Nitrocellulose in Ätheralkohol mit nachfolgender Denitrirung aus der Auflösung der Baumwolle in Kupferoxydammoniak, aus der Auflösung von Holzzellstoff mittels Alkali und Schwefelkohlenstoff erhalten werden: die Kunstseiden.

Hydratcellulosen müssen wir endlich als weit verbreitet im Pflanzenreich annehmen. Es ist einleuchtend, daß bei der Bildung der Cellulose zunächst wasserreiche Celluloseabkömmlinge entstehen, die sich allmählich entwässern und polymerisieren. Ob man die sog. Hemicellulosen als Hydratcellulosen auffassen darf, muß noch da-

hingestellt bleiben. Vielleicht sind die Unterschiede, die man im färberischen und chemischen Verhalten verschiedener Baumwollsorten, z. B. Mako und amerikan. Baumwolle, beobachtet, auf verschiedenen Hydratationsgrad zurückzuführen.

Es ist ferner nach Cross die Bildung von Hydratformen der Cellulose bei deren starker Zerkleinerung anzunehmen. Im Mahlprozeß im Holländer kann, wie Cross kürzlich angegeben hat, Cellulosehydrat entstehen. Damit taucht eine scheinbar gelöste Frage aufs neue auf: Dürfen wir beim Totmahlen der Baumwollcellulose im Holländer deren Hydratisierung annehmen, während wir beim Sulfitzellstoff diese Annahme verwerfen müssen? Hofmanns Untersuchung hat ergeben, daß Pergamynbildung kein Hydratisierungsvorgang ist, und ich konnte diese Schlußfolgerung dadurch bestätigen, daß ich auf die Wirkungslosigkeit eines wertvollen Hydratzustandsreagenses, der Jodjodkaliumlösung beim Pergamyn, im Gegensatz zur mercerisierten Baumwolle aufmerksam machte. Hofmanns Feststellung der Tatsache, daß gleiche Mengen Zucker aus Sulfitzellstoff, wie aus Pergamynstoff gebildet werden, bedarf nunmehr noch einer Ergänzung bezüglich desjenigen Pergamyns, das sich aus Baumwollcellulose ermahlen läßt.

Ich möchte schließlich noch die Frage aufwerfen, ob nicht im Bäuchoprozeß, also bei der Baumwollbleiche, ferner im Holzzellstoff-Kochprozeß Hydratcellulosen entstehen können, ob nicht z. B. Mitscherlich- und Ritter-Kellner-Kochung verschiedenen Zellstoff ergeben, weil verschiedene Hydratcellulosen durch die verschieden lange Dauer der Kochprozesse gebildet werden. Ich habe bei einer Untersuchung von Mitscherlich- und von Ritter-Kellner-Zellstoffen, die ich der Freundlichkeit der Zellstoffabrik Waldhof verdanke, recht deutliche Unterschiede in der Hydratationsstufe beobachtet; allerdings bleibt auch die Möglichkeit, daß nicht der verschiedene Kochprozeß, sondern verschiedenes Alter der gekochten Hölzer die Ursache der beobachteten Verschiedenheiten ist. Wenn ferner bei der Darstellung von Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren diese Vorbehandlung mit Natronlauge und Soda bei 119°, also 0,9 Atm. Überdruck, die übliche Mercerisation als Vorbehandlung ersetzen können soll, so wird man auch hier Hydratisierung durch den Kochprozeß unter Druck als Ursache nicht ausschließen können.

Die Eigenschaften der Hydratcellulosen sind graduell recht verschieden, so daß man genötigt ist, verschiedene Gruppen zu unterscheiden, soweit das bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse überhaupt möglich ist. Auffällig ist vor allem und allen Hydratcellulosen gemeinsam die starke Hygroskopizität. Mit dem Übergang der Baumwollcellulose in Hydratcellulosen nimmt die Fähigkeit, aus der Luft Wasser anzusaugen, zu, wie folgende Tabelle beweist:

	Hygroskopische Wasser
1. Verbandwatte . . . . .	6,1
2. Verbandwatte mit 8% NaOH mercerisiert	7,7
3. „ „ 16% NaOH „	10,7
4. „ „ 24% NaOH „	11,3
5. „ „ 40% NaOH „	12,1

	Hygro- skopisches Wasser
6. Glanzstoffseide . . . . .	9,8
7. Viskose A . . . . .	10,7
8. „ B . . . . .	10,2
9. „ C . . . . .	11,0
10. Chardonnetseide . . . . .	11,4
11. Hydrocellulose nach Girard . . . . .	3,6

Die in der Tabelle gleichfalls verzeichnete Hydrocellulose zeigt, wie man sieht, eine sehr bescheidene Hygroskopizität, die noch weit kleiner als die der Baumwolle (Verbandwatte) ist.

Die mechanische Festigkeit der Hydratcellulosen zeigt ganz gewaltige Unterschiede; während mercerisierte Baumwolle sowie Pergament eine starke Zunahme ihrer Festigkeit erfahren, und diese Festigkeit selbst im nassen Zustande behalten, erweisen sich die Kunstseiden als wenig fest im trocknen Zustande, und ihre Festigkeit ist sehr gering im nassen Zustande. Man muß also wohl hier zwei verschiedene Klassen von Hydratcellulosen annehmen.

Unterschiede treten auch hervor bei der Einwirkung der Wärme. Während mercerisierte Baumwolle Temperaturen von 100° anscheinend gut verträgt, beobachtet man bei Kunstseiden schon nach 1—2stündiger Einwirkung der Temperatur von 100° ein Gelbwerden.

Die Erhöhung der Temperatur ist aber auch bei der mercerisierten Baumwolle nicht bedeutungslos. Knecht hat deutliche Unterschiede in der Fähigkeit, Farbstoff aufzunehmen, beobachtet bei einer Baumwolle, die nach der Mercerisation noch feucht, bei einer anderen, die lufttrocken, bei einer dritten, die bei 100° getrocknet gefärbt wurde. Auch die Erfahrungen, die man bei der Cylindertrocknung von Papierbahnen im Vergleich zur Bogentrocknung an der Luft macht, die deutlich den Einfluß der Temperatur zeigen, sind vielleicht verursacht durch Veränderungen, die Hydratcellulosen bei höherer Temperatur erleiden. Wesentlich ist ja eine vorsichtige Trocknung auch für den Glanz der Kunstseiden.

Sehr unterschiedlich ist auch das Verhalten der Hydratcellulosen gegen verdünnte Säuren. Alle Hydratcellulosen hydrolysieren sich allerdings rascher als gewöhnliche Baumwollcellulose, aber zwischen der Hydrolysiergeschwindigkeit einer mercerisierten Baumwolle und einer Kunstseide ist doch ein gewaltiger Unterschied, wie ein Blick auf die nachfolgende Tabelle lehrt, in welcher die Hydrolysiergeschwindigkeit durch die Menge Kupfer ausgedrückt ist, die nach einer gleichbleibenden Zeit (nach viertelstündiger Dauer der Hydrolyse) von den Hydrolysenprodukten aus einem gewissen Quantum Fehlingscher Lösung abgeschieden wird. Sehr auffällig ist — was auch aus der Tabelle hervorgeht, — daß die Hydrolysiergeschwindigkeit der Hydrocellulose nicht größer ist als die der mercerisierten Baumwolle und wesentlich kleiner als diejenige der Kunstseiden. Die große Hydrolysierungsgeschwindigkeit bei diesen Kunstseiden könnte zu der Annahme führen, daß die Kunstseiden stärker abgebaut sind als die Hydrocellulosen. Man kann aber auch annehmen, daß jedem Hydratationsgrade eine Hydrocellulose entspricht, was sehr wahrscheinlich wird, wenn man berücksichtigt, daß eine Hydro-

cellulose aus mercerisierter Baumwolle eine sehr viel höhere Kupferzahl als die aus gewöhnlicher Baumwolle entstehende Hydrocellulose hat.

Noch in einer anderen Richtung verhält sich eine Gruppe von Hydratcellulosen charakteristisch den Säuren gegenüber. Während das Gemisch von Essigsäureanhydrid, Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure gewöhnliche Baumwollcellulose und mercerisierte Baumwolle ziemlich schnell in Celluloseacetat überführt, wird Viscose von diesem Gemisch kaum angegriffen, ähnlich soll es sich mit der Bildung der Nitrocellulose verhalten, die sich ebenfalls mit Viscose schwieriger vollzieht als mit Baumwollcellulose. Nach Cross, dem diese Beobachtungen zu verdanken sind, hat die Viscose in ihrer chemischen Natur saurere Eigenschaften angenommen.

Auch im Verhalten gegen Alkalien muß man mindestens zwei Gruppen von Hydratcellulosen unterscheiden. Diejenigen vom Typus — mercerisierte Baumwolle — sind im wesentlichen unlöslich in Natronlauge, während sich unter denjenigen vom Typus — Kunstseide — welche finden, die, wie Viscose in 30%iger Natronlauge zur Auflösung gebracht werden können. Auch die durch Auflösung in konz. Schwefelsäure und Fällen durch Eingießen in Wasser erzeugte Hydrocellulose ist in 11%iger Natronlauge löslich.

Alkalilösliche Hydratcellulosen sollen nach Cross beim Mahlen der Baumwollcellulose im Holländer entstehen, auch der Bleich- und Waschvorgang soll von Einfluß auf die Menge der alkalilöslichen Zellstoffhydrate — von Cross Hemi-Zellstoff genannt — sein.<sup>2)</sup>

Das Verhalten gegen Alkalien zeigt auch bei den alkalionlöslichen Hydratcellulosen stufenweise Unterschiede. Je nach dem Grade der Mercerisation werden verschiedene Mengen Natronlauge aufgenommen. Das Gleiche gilt von Salzlösungen, z. B. Jodjodkaliumlösungen, Chlorzinkjodlösungen (beim Auswaschen bleibt nachher das Jod zurück in Bindung an das Hydrat), ferner von Farbsalzlösungen. Mit letzteren beobachtet man eine Abnahme des Aufnahmevermögens bei den höchsten Graden der Mercerisation.

Die Konstitution dieser Hydratcellulosen ist ebensowenig klargestellt als diejenige der Baumwollcellulose. Sicher ist nur die Aufnahme von Wasser, die aus der Analyse und aus den Ausbeuten (z. B. bei der Viscosedarstellung) hat erschlossen werden können. Die Deutung dieser Wasseraufnahme ist aber noch durchaus strittig. Mercer hat bei der Einwirkung von Natronlauge auf Baumwollcellulose eine chemische Verbindung angenommen, nach ihm haben dies zahlreiche Autoren getan, so hat Vieg aus der Messung der Natronaufnahme, aus dem Kurvenknick, den eine graphische Darstellung der erhaltenen Daten aufweist, auf chemische Verbindungen geschlossen. Aber Salze geben, wie Hübner fand, fast völlig analoge Erscheinungen, chemische Verbindung ist bei diesen nicht anzunehmen, allenfalls eine Doppelsalzbildung. Jedenfalls sind osmotische Vorgänge nicht von der Hand zu weisen, um so weniger, als nach neuesten Unter-

<sup>2)</sup> Alkalilösliche Cellulosen werden sich ganz besonders in jungem Holze vorfinden.

suchungen die Cuticula bei der Mercerisation fast völlig erhalten bleibt. Bei den Einwirkungen von Säuren kann man ja vorübergehende Bildung von Estern annehmen. Es ist nach Cross die Einwirkung der starken Säure, wie Schwefelsäure, ein Entwässerungsvorgang, der von einer Hydratisierung gefolgt wird. Cross und Bevan haben auch zeitweilig Konstitutionsänderung, Wanderung der CO-Gruppe angenommen. Oben war erwähnt worden, daß in der Viscose saure Eigenschaften zum Vorschein kommen (Widerstand gegen Esterifizierung).

Eine schwierige Frage ist es auch, ob man in der Hydratisierung eine Abbaureaktion sehen soll. Bei der Verwandlung von Cellulose in Viscose und Rückverwandlung dieser in Hydratcellulose ist kein Verlust durch lösliche Produkte zu bemerken, während ein solcher, z. B. bei der Chlorzinkwirkung beobachtet wird. Andauernde Wirkung von Alkali auf Cellulose scheint jedenfalls eine Molekülverkleinerung herbeizuführen, da bei der Viscosedarstellung unter solchen Verhältnissen geringere Viscosität und größere Beständigkeit der Produkte nach Cross und Bevan konstatiert werden kann. Vieg hat aus seinen Messungen der Natronlaugenaufnahme auch auf Abbau des Moleküls der Hydrocellulose geschlossen. Ein Abbau des Moleküls bei der Hydrocellulose wird allgemein angenommen, schwieriger ist die Vorstellung, daß die Zunahme der Festigkeit und Elastizität bei der mercerisierten Baumwolle einem Abbau des Moleküls zu verdanken sei. Vergleicht man die Hydrolysiergeschwindigkeit der verschiedenen Hydratcellulosen (Tabelle unten), so zeigt sich diese durchweg größer als bei der gewöhnlichen Baumwollcellulose. Deutlich treten aber wieder zwei Gruppen der Hydratcellulosen hervor, die Kunstseidengruppe hat wesentlich höhere Hydrolysiierungsgeschwindigkeiten als die mercerisierte Baumwollgruppe.

Die Entscheidung dieser Streitfragen muß der Zukunft vorbehalten bleiben. Hier soll zunächst noch die Frage erörtert werden, ob die Bildung der Hydratcellulosen nützlich oder schädlich ist. Für die alkalilunlöslichen Hydrate ist diese Frage entschieden in ersterem Sinne zu beantworten. Mercerisierte Baumwolle ist fast in jeder Beziehung ein wertvolleres Produkt als nicht mercerisierte, sei es, daß wir sie für Zwecke der Färberei oder der Sprengstoff- und Kunstseidenfabrikation benutzen. Die alkalilöslichen Hydrate aber sind direkte Verlustquellen in eben diesen Industrien. Nach Cross sind insbesondere Zellstoffe um so höherwertig, je weniger sie in Alkali löslich sind.

Wie kann man nun Hydratcellulosen erkennen? Eine ganze Reihe von Methoden ist vorgeschlagen worden. Als einfachste und schnellste Methode muß entschieden die von Hübner zur Feststellung des Mercerisationsgrades ausgearbeitete Jod-Jodkalium- und Chlorzinkjodprobe gelten. Die beim Waschen mit Wasser nach Tränkung mit dem Reagens verbleibende Blaufärbung gibt ein gutes qualitatives, ja bis zu gewissem Grade auch quantitatives Erkennungsmittel ab. Quantitativ wird sich die Hydratisierung nur schätzen lassen, wenn die zu vergleichenden Hydratcellulosen gleiche Oberflächen-

entwicklung haben. Lose Faser und stark gedrehte Garne werden unter der Voraussetzung gleichen Hydratationsgrades verschiedene Intensität der Färbung zeigen.

Das gleiche gilt von der Knechtschen Prüfung des Mercerisationsgrades durch Ausfärben mit Benzopurpurin. Knecht hat diese Methode durch Einführung der Titration der rückbleibenden Farblösung verfeinert. Berücksichtigt man aber, daß die Größe der Oberfläche auch die Farbstoffaufnahme verändert, so zeigt es sich auch hier notwendig, z. B. Garn mit Garn oder lose Faser mit loser Faser zu vergleichen, ja die Länge der Faserstücke wird von großer Bedeutung sein.

Dies ist ein Einwand, den man auch gegen die Vieg'sche Methode der Natronabsorption machen muß. Vieg schüttelt mit verd. Natronlauge und mißt die Konzentration vor und nach dem Schütteln. Die gefundenen Unterschiede bemessen sich ohnedies nur nach Zehntelkubikzentimetern, und das Temperaturintervall von 5° (15 auf 20°) verändert die Natronaufnahme gewaltig. Bei 15° tritt die Bildung der Natronlaugenverbindung des Kurvenknickpunktes bei einer Konzentration von 16% ein; bei 20° liegt sie bei ca. 20%. Es wird aber nicht ganz einfach sein, in der Schüttelmaschine konstante Temperatur festzuhalten. Ferner ist das Anwendungsbereich der Methode auf das Laugenintervall 0—15% beschränkt.

Cross hat als Methode zur Erkennung des Hydratzustandes seine bekannte Viscosereaktion vorgeschlagen; man wird gegen das Verfahren die große Umständlichkeit einwenden müssen.

Ich hatte Ihnen im Vorjahre von Versuchen berichtet, den Hydratationsgrad durch Abdestillieren des Hydratwassers mit siedendem Toluol zu bestimmen. Die an dieses Verfahren geknüpften Hoffnungen haben sich nicht verwirklicht. Ich bin bei weiterer Prüfung der Frage in einem Metallapparat zu widerstreitenden Ergebnissen gekommen. Die Ursache der wechselnden Resultate ist noch nicht ergründet, vielleicht kommen hier Verhältnisse in Frage, wie ich sie oben erwähnte, als ich Knecht's Versuche über verschiedene Farbstoffaufnahme bei verschiedener Trocknung zitierte.

Bei der Suche nach einer neuen möglichst einwandfreien Methode habe ich die allbekannte Hydrolysiermethode als brauchbar zur Erkennung von Hydratcellulosen gefunden. Schon lange weiß man, daß z. B. Hydrocellulose bei längerem Kochen mit verd. Säure im gleichen Zeitraum mehr Zucker gibt als gewöhnliche Baumwollcellulose. Hofmann hat ja z. B. diese Methode des Tollens'schen Laboratoriums benutzt, um festzustellen, ob Pergamyn eine Hydratcellulose sei, wobei man freilich damals noch nicht wußte, daß man Hydro- und Hydratcellulose unterscheiden müsse. Wie ich jüngst, längere Zeit nach erster Veröffentlichung meiner Hydratbestimmungsmethode in dieser Z.<sup>1)</sup>, gefunden habe, hat auch Vignon<sup>2)</sup> schon einige vergleichende Hydrolysierversuche mit der aus Kupferoxydammoniak gefällten Cellulose und mit mercerisierter Baumwolle, sowie Hydrocellulose gemacht. Seine Werte stimmen mit den meinigen nicht

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. **21**, 1321 (1908).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] **25**, 130 (1901).

	Hydrolysier- zahl	Kupfer- zahl	Differenz
1. Verbandwatte . . . . .	3,3	1,1	2,2
2. Verbandwatte mit 8%iger Natronlauge mercerisiert . . . . .	3,2	0,9	2,3
3. „ „ 16%iger „ „ . . . . .	5,0	1,3	3,7
4. „ „ 24%iger „ „ . . . . .	6,1	1,2	4,9
5. „ „ 40%iger „ „ . . . . .	6,6	1,9	4,7
6. Glanzstoff-Seide . . . . .	12,8	1,5	11,3
7. Viscose A . . . . .	14,0	1,9	11,5
8. „ B . . . . .	14,5	3,0	13,7
9. „ C . . . . .	16,6	2,9	11,3
10. Chardonnet-Seide . . . . .	17,7	4,1	13,6
11. Hydrocellulose nach Girard . . . . .	6,6	5,7	0,9
12. Mitscherlich'scher Zellstoff ungebleicht . . . . .	4,4	2,4	0,9
13. Ritter-Kellnerscher Zellstoff ungebleicht . . . . .	3,5	2,8	2,7

überein. Das mag daran liegen, daß Vignon anscheinend ohne Bewegung hydrolysierte und nur die gelösten Hydrolyisationsprodukte berücksichtigte. Aber auch Vignon hat noch nicht die Hydrolysierung mit Säuren zur Erkennung engerer Hydratstufen angewendet. Wie die Tabelle zeigt, lassen sich aber die verschiedenen Grade der Mercerisierung recht deutlich erkennen. Die Methode wird, kurz geschildert, folgendermaßen ausgeführt. Etwa 3 g Substanz werden eine Viertelstunde mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure unter Rückfluß und starker Rührung gekocht. Dann wird heiß mit Natronlauge neutralisiert, sofort ein bestimmtes Quantum Fehlinglösung hinzugegeben und wiederum eine Viertelstunde gekocht. Die gebildete Menge Kupfer wird elektrolytisch bestimmt, und der Wert auf 100 g Cellulose umgerechnet. Zieht man von dieser Hydrolysierzahl die Kupferzahl (die das Reduktionsvermögen der ursprünglichen Substanz vor der Hydrolyse in Gramm Kupfer ausdrückt, die von 100 g Substanz abgeschieden werden), ab, so ergibt die Größe der Differenz den Grad der Hydratisierung. Je größer das Intervall, um so stärker die Hydratation; wie ja deutlich an den Zahlen für Kunstseiden und vor allem für mercerisierte Baumwolle zu sehen ist.

Diese Methode ist, so glaube ich, frei von der Fehlerquelle der vorher erwähnten. Die Oberfläche des zu untersuchenden Materials ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung, denn nicht die Aufnahme irgend eines Salzes eines Alkalis wird gemessen, sondern die Produkte rein chemischer Zersetzung. Hat man also so weit zerkleinert, daß die kochende Säure Zutritt zur Einzelfaser und zum 1—2 mm langen Bruchteile des Kunstseidenfadens z. B. hat, so ist bei der heftigen Rührung gewährleistet, daß stets neue Mengen Säure das Partikel umspülen, und die entstehende reduzierende Substanz ausgelaugt wird.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Das Referat über Hydratcellulosen zeigt, wie wenig geklärt bis jetzt Entstehungsbedingungen, Eigenschaften und Konstitution dieser Klasse von Cellulosen, wie notwendig daher weitere Experimentaluntersuchungen sind, um die technisch so außerordentlich nützlichen oder schädlichen Hydratcellulosen näher kennen zu lernen.

## Die Konkurrenzklausei in alter Zeit.

(Eingeg. d. 19./1. 1909.)

In der Frankfurter Zeitung vom 24./12. 1908 ist folgende Mitteilung abgedruckt, die viele unserer Leser interessieren dürfte: Das Verhältnis zwischen Chef und Angestelltem, die Frage der Wahrung von Geschäftsgeheimnissen und die sog. Konkurrenzklausei sind wichtige Fragen der Sozialpolitik, die nicht im Feuilleton behandelt zu werden pflegen. Vielleicht interessiert aber an dieser Stelle doch ein Arbeitsvertrag, der im 18. Jahrhundert in Frankfurt abgeschlossen wurde, und der eine geistige Leibeigenschaft darstellt, die uns heute aufs sonderbarste berührt. In den Akten des Frankfurter Stadtarchivs findet sich nämlich nachfolgender Vertrag aus dem Jahre 1785, den der Mechaniker Georg Koch mit dem Besitzer der seinerzeit angesehenen Kattunfabrik in Niederrad bei Frankfurt, einem der wenigen Unternehmen dieser Gegend, das damals der Fabrikation diente, abschloß:

„Demnach Herr Johann Friedrich Müller, Bürger und Handelsmann, mich endesunterzeichneten auf seiner Fabric zu Niederrad, hauptsächlich zu unterhalt und verfertigung derjenigen Mechanischen Maschinen und Geräthschaften, die zum Betrieb seiner Fabrikarbeiten ohne unterschied erforderlich sind und er zur Erweiterung dieses Geschäftes in Zukunft weiter zu errichten gutfinden wird, anzustellen und darinnen unterweisen zu lassen vorhabens ist, hierzu aber Herr Müller die Versicherung von mir haben will, daß ich, solange Gott mir Gesundheit und Kräfte verleihet auf seiner Fabric zu arbeiten, über die mir anvertrauten Arbeiten ein genaues Still-schweigen haben und von alle demjenigen, so ich auf denen Fabric verfertigen, unterhalten und treiben werde, weder für mich selbst, es geschehe auf welche Art und unter welchem Vorwandes immer geschehen könne und möge, ich seyn gleich in Diensten des Herrn Müller oder nicht, über kurz oder lang keinen selbstgebrauch nicht machen, noch viel weniger anderen, es seyen Anverwandte oder Fremden, auf irgend eine weise, weder mündlich noch schriftlich, noch weniger durch Mitteilung der Risse, Model und was immer von einiger Angabe der auf der Fabric befindlichen Maschinen zu mir zu treiben, zu unterhalten und zu errichten anvertraut werden sollte, cinige Anleitung oder Unterweisung zu geben, es seyen in oder ausser der Fabric, auch mich auf keine Weiso und unter keinerley ver-