

Die Acetylierung der Baumwollcellulose.

Von CARL G. S. SCHWALBE, Darmstadt.

Eingeg. d. 21./I. 1910.

Erste Mitteilung.

Im Jahre 1869 stellte Schützenberger¹⁾ ein Acetyderivat der Cellulose durch Erhitzen von Baumwollcellulose mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° dar. Eine wesentliche Erniedrigung der Reaktionstemperatur, nämlich auf 120–130°, erreichte später Franchimont²⁾ durch Zusatz geringer Mengen Chlorzink. Wie Untersuchungen von Cross und Bevan³⁾, sowie von Skraup⁴⁾ gezeigt haben, treten aber bei diesen Temperaturen tiefer gehende Umwandlungen ein, das Molekül der Cellulose wird abgebaut unter Umständen bis zur Cellobiose von Skraup. Eine Acetylierung bei Temperaturen von etwa 30° erreichten Cross und Bevan⁵⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das entwässerte innige Gemenge gefällter Cellulose (z. B. aus Viscose oder Kupferoxydammoniumlösung) mit Magnesium- oder Zinkacetat. Durch Zufügung eines indifferenten Lösungsmittels gelang es Graf Guido Henckel Donnersmarck⁶⁾ die bei Ausführung im technischen Maßstabe auftretenden verderblichen Temperatursteigerungen zu verhüten.

Die erwähnten Verfahren gestatten nur die Veresterung von gefällter Cellulose. Für gewöhnliche Cellulose wird dies Acetylchloridverfahren anwendbar durch Zufügung von Pyridin oder Chinolin nach Wohl⁷⁾, wobei allerdings wieder Temperaturerhöhung bis auf 80–90° erforderlich ist.

Wie Lederer⁸⁾ zeigte, kann Acetylierung auch erreicht werden, wenn Hydrocellulose bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid auf 60–70°, ja nur auf 30° erhitzt wird. Zwar hatte schon Franchimont⁹⁾ eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure durchgeführt, jedoch nur bei hoher Temperatur unter Entstehung von acetylierten Abbauprodukten der Cellulose.

Girard¹⁰⁾ hat die von ihm zuerst genauer untersuchte Hydrocellulose mit Essigsäureanhydrid bei Kochtemperatur des letzteren behandelt. Auch hier werden vermutlich nur Abbauprodukte erhalten worden sein.

Später fand Lederer¹¹⁾, daß man die Bildung von Hydrocellulose und die Acetylierung in eine Operation zusammenziehen kann. Er erhitzte demzufolge Baumwollcellulose in Eisessig, der etwas Schwefelsäure enthielt, bis zum Zerfall der Fasern zu Pulver auf 60–70°, fügte dann Essigsäureanhydrid hinzu und führte die Acetylierung bei Temperaturen unter 70° durch. Einen Monat früher hatten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld¹²⁾ ein Verfahren zum Patent angemeldet, das sich von dem eben skizzierten nur dadurch unterschied, daß von vornherein Cellulose in Berührung mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhalten wird.

Bei diesem Verfahren verliert die Cellulose ihre faserige Struktur, sie löst sich in Essigsäureanhydrid zu einer zähflüssigen Masse. Ohne Auflösung, ohne Strukturveränderung, läßt sich nach Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (Rhein)¹³⁾ Baumwollcellulose acetylieren, wenn die Acetylierung in Gegenwart eines indifferenten organischen Mittels ausgeführt wird, in welchem Acetylcellulose unlöslich ist. Eine Beschleunigung der Acetylierung soll sich bei diesem Verfahren durch Verwendung angefeuchteter Cellulose erreichen lassen.

Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Mineralsäuren hat in der Folge noch einige Variationen erfahren. An Stelle von Schwefelsäure wurde von Landsberg¹⁴⁾ Phosphorsäure vorgeschlagen, nachdem schon früher Sthamer¹⁵⁾ gezeigt hatte, daß man mit Salzsäuregas, das man in Eisessig oder Essigsäureanhydrid einleitet, Acetylierung hervorrufen kann. Der Ersatz der Schwefelsäure durch Schwefelsäureanhydrid oder andere Mineralsäureanhydride soll nach Miles¹⁶⁾ Vorteile bieten.

Diese Mineralsäureverfahren sind noch in anderer Richtung ausgebaut worden. Man erkannte, daß, wenn die Reaktion in bestimmter Phase unterbrochen wird, man zu Produkten von ganz anderen Löslichkeitseigenschaften, nämlich zu alkohol-löslichen Acetaten gelangt. Solche Verfahren

1) Compt. r. d. Acad. d. sciences **68**, 814 (1869).

2) Berl. Berichte **12**, 2059 (1879); **14**, 1290 (1881).

3) J. chem. soc. **57**, 1–4 (1890); **67**, 435, 477–449 (1895).

4) Berl. Berichte **32**, 2413 (1899); **34**, 1115 (1901).

5) D. R. P. 85 329. Kl. 12. Vom 12./12. 1894; D. R. P. 86 368. Kl. 12. Vom 11./10. 1895.

6) D. R. P. 105 347. Kl. 12. Vom 26./8. 1898.

7) D. R. P. 139 669. Kl. 12o. Vom 25./11. 1899.

8) D. R. P. 118 538. Kl. 12o. Vom 19./8. 1899; D. R. P. 120 713. Kl. 12o. Vom 18./8. 1900.

9) Berl. Berichte **12**, 1941 (1879), ferner Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 474 (1899).

10) Ann. Chim. [5], **24**, 360 (1883).

11) D. R. P. 163 316. Kl. 12o. Vom 4./9. 1901.

12) D. R. P. 159 524. Kl. 12o. Vom 2./8. 1901.

13) D. R. P. 184 201. Kl. 12o. Vom 2./10. 1904. D. R. P. 184 145. Vom 2./10. 1904.

14) Franz. Pat. 316 500. Vom 3./12. 1901. Hydrocellulose.

15) Franz. Pat. 308 506. Vom 26./2. 1901. Hydrocellulose.

16) Amerikan. Pat. 733 729. Vom 14./7. 1903.

wurden von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld¹⁷⁾ beschrieben.

Wirkt Acetylierungsgemisch zu lange auf die Cellulose ein, so findet nicht nur Acetylierung, sondern auch Abbau statt, und die entstehenden Acetate liefern nicht mehr elastische, sondern brüchige Filme.

‡ Dieser Übelstand wird, wie Knoll & Co. in Ludwigshafen (Rhein)¹⁸⁾ ausführten, behoben, wenn man nach Beendigung der Acetylierung Salze, wie Natriumacetat, -nitrat zufügt, die geeignet sind, die Mineralsäure abzustumpfen. Ähnliches wird erreicht, wie die gleiche Firma¹⁹⁾ angibt, wenn man flüchtige Säuren, wie Salzsäure, andere Halogenwasserstoffsäuren oder Salpetersäure in sehr kleinen Mengen anstelle der Schwefelsäure anwendet.

An Stelle der Mineralsäuren haben Mork, Little und Walker²⁰⁾ aromatische Sulfonsäuren, insbesondere Phenolsulfonsäure, vorgeschlagen, und die A.-G. für Anilinfabrikation²¹⁾, wie Knoll & Co.²²⁾, verwenden Halogenfettsäuren in verschiedenen Mengenverhältnissen, Knoll & Co.²³⁾ außerdem noch Sulfinsäuren.

An Stelle von Säuren ist in der französischen Patentschrift 319 848 die Verwendung primärer Sulfate vorgeschlagen. Aber nicht nur saure Sulfate sollen die Acetylierung hervorrufen, sondern auch neutrale Sulfate. Die Chemische Fabrik Flora verwendet Dimethylsulfat²⁴⁾. Knoll & Co.²⁵⁾ erzielen Acetylierung mit Ferrosulfat, Diäthylaminsulfat, Ammoniumsulfat u. a. m.

Die Wirkung aller dieser Zusätze zum Essigsäureanhydrid wird verschiedentlich gedeutet; sie sollen entweder eine hydrolysierende, eine wasserentziehende oder katalysierende Wirkung ausüben. Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse kommen etwa folgende Möglichkeiten in Betracht. Die Cellulose kann einmal ohne jede Veränderung ihres Moleküls einer Veresterung²⁶⁾ unterliegen; dann würden die Zusätze von Mineralsäuren usw. lediglich als Katalysatoren oder wasserentziehende Mittel zu betrachten sein. Die Cellulose könnte aber auch zunächst hydratisiert werden, d. h. — vielleicht unter Verkleinerung des Moleküls — in einen

Stoff von der Art der mercerisierten Cellulose, der Kunstseiden übergehen und dann der Veresterung anheimfallen. Die Zusätze zum Essigsäureanhydrid, seien es Säuren oder Salze, würden dann diese Hydratisierung zu bewerkstelligen haben und außerdem hinterher als Kontaksubstanzen oder wasserentziehende Mittel wirken. Endlich kann die Cellulose durch jene Zusätze hydrolysiert werden und nach Übergang in Stoffe vom Charakter der Hydrocellulosen Veresterung erleiden. Schließlich könnten natürlich auch Hydratisierungs- und Hydrolyseprozesse nebeneinander verlaufen.

Wie die oben gegebene Zusammenstellung der Patentliteratur ergibt, sind z. B. bei einer Reihe von Verfahren die chemischen Reagenzien Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gleich, die Ausgangsmaterialien verschieden, und zwar entweder Cellulose oder Hydrocellulose²⁷⁾. Bei den Verfahren, die Cellulose als Ausgangsmaterial verwenden, kann die Schwefelsäure hydratisierend, hydrolysierend und veresternd (katalytisch oder wasserentziehend) wirken. Bei denjenigen Verfahren aber, die von Hydrocellulose ausgehen, wird lediglich die katalytische oder wasserentziehende, esterbildende Wirkung der Schwefelsäure in Frage kommen. Aufschluß über den Mechanismus der Reaktion kann ein Vergleich derjenigen Produkte geben, die man nach den einschlägigen Patenten der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, insbesondere nach dem deutschen Reichspatent Nr. 159 524, Kl. 12o erhält, mit denen die nach Patenten von Lederer insbesondere D. R. P. 163 316, Kl. 12o erhältlich sind. Bei den Ledererschen Verfahren wird entweder von Hydrocellulose ausgegangen oder solche in einer ersten Phase der Reaktion aus Cellulose, Eisessig und Schwefelsäure erzeugt.

Wenn sich nun beim Vergleich von Acetylprodukten nach Lederer mit solchen Acetylprodukten, die nach Bayer bereit sind, ergibt, daß die Acetylprodukte oder ihre Verseifungsprodukte identisch sind, so wird die Schlußfolgerung berechtigt sein, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose, Eisessig und Essigsäureanhydrid die Schwefelsäure nicht bloß katalytisch wirkt, sondern die Cellulose im Verlauf der Acetylierung in Hydrocellulose verwandelt wird, daß also die mit Hilfe von Schwefelsäure hergestellten Essigsäureester der Cellulose sich von Hydrocellulosen ableiten. Ost²⁸⁾ hat bereits einen solchen Vergleich durchgeführt. Er fand, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Acetylcellulosen nach Bayer und Lederer nahezu identisch sind, daß die Elementaranalysen wie Essigsäurebestimmungen auf Acetylhydrocellulosen stimmen. Er beobachtete ferner, daß bei vorzeitiger Unterbrechung einer Acetylierung nach der Vorschrift der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., also durch gleichzeitige Einwirkung von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Cellulose ein Produkt erhalten wird, das sich mit Fuchsin beträchtlich stärker anfärbt als das Aus-

17) D. R. P. 153 350. Kl. 12o. Vom 2./8. 1901, ausgehend von Hydrocellulose; D. R. P. 185 837 vom 29./10. 1902; ausgehend von Cellulose.

18) D. R. P. 196 730. Kl. 29b. Vom 11./4. 1906; D. R. P. 201 910. Vom 19./2. 1907.

19) Deutsche Anmeldung K. 31 345. Kl. 12o. Vom 12./2. 1906.

20) Amerikan. Pat. 709 922. Vom 30./9. 1902.

21) D. R. P. 198 482. Kl. 12o. Vom 20./10. 1905.

22) D. R. P. 203 642. Kl. 12o. Vom 23./3. 1906.

23) D. R. P. 180 666. Kl. 12o. Vom 23./8. 1905.

24) Deutsche Anmeldung C. 12 963. Vom 24./8. 1903.

25) Deutsche Anmeldung K. 31 268. Vom 30./1. 1906.

26) Die Auffassung der Acetylcellulosen als Adsorptionsverbindung — in Analogie zu dieser bezüglich der Nitrocellulosen geäußerten Auffassung ist höchst unwahrscheinlich und braucht hier nicht erörtert zu werden. Denn auf jeden Fall würde in solchen Adsorptionsverbindungen die Cellulose auch als völlig unverändert anzusehen sein.

27) Ich habe (Berl. Berichte 40, 1347 [1907]) vor einiger Zeit festgestellt, daß sich Hydro- und Hydratcellulosen durch das Reduktionsvermögen unterscheiden lassen.

28) Diese Z. 19. 993 (1906).

gangsmaterial. Das stärkere Anfärbevermögen mit basischen Farben ist aber als ein Unterscheidungsmerkmal von Hydrocellulose und gewöhnlicher Cellulose angesehen worden.

Zur Zeit der Veröffentlichung der Ost'schen Arbeit war es noch zweifelhaft, ob man zwischen Hydro- und Hydratcellulosen unterscheiden müsse. Ost vertrat die Ansicht, daß beide Arten von Verbindungen wohl identisch und beide lediglich als Produkte der Wasseraufnahme der Cellulose zu deuten seien. Wie oben schon erwähnt, ist inzwischen von mir der Nachweis geführt worden, daß sich Hydro- und Hydratcellulosen durch ihr Reduktionsvermögen unterscheiden. Besteht aber ein solcher Unterschied, so würde die Identität der Acetylcellulosen nach Bayer und Lederer wieder zweifelhaft. Die bei der Elementaranalyse und bei den Acetylbestimmungen gefundenen Werte konnten sowohl Hydratcellulosen als auch Hydrocellulosen entsprechen. Leiten sich aber die Acetylcellulosen, nach Bayer dargestellt, von Hydratcellulosen ab, so sind sie eben nicht identisch mit den Acetylcellulosen von Lederer, die unzweifelhaft von echten, Reduktionsvermögen besitzenden Hydrocellulosen derivieren.

Vor kurzem haben nun Ost und Westhoff durch Elementaranalyse gezeigt²⁹⁾, daß die gewöhnlichen Hydratcellulosen, wie mercerisierte Cellulose und Viscose, nicht mehr Wasser enthalten als gewöhnliche Cellulose. Sie haben ferner bestätigt, was ich einige Zeit vorher festgestellt hatte³⁰⁾, daß beim Destillieren von mercerisierter Cellulose mit Toluol (oder Petroleum) nicht mehr Wasser abgegeben wird, als bei der Toluol-(Petroleum-)destillation gewöhnlicher Cellulose. Wenn nun die Hydratcellulosen entgegen früherer Annahmen gar nicht mehr chemisch gebundenes Wasser besitzen als gewöhnliche Cellulose, so wären die Ost'schen Analysen von Acetylprodukten wiederum beweiskräftig für die Ableitung der Ester von echten Hydrocellulosen. Denn diese enthalten chemisch gebundenes Wasser. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Elementaranalysen und auch die Destillation mit Toluol oder Petroleum nicht mehr völlig beweiskräftig sind, wenn es sich um Nachweise sehr kleiner Mengen chemisch gebundenen Wassers handelt, die mit einem sehr großen Cellulosemolekül verbunden sind. Die Werte für Cellulose $C_6H_{10}O_5$ z. B. und eine Hydrocellulose oder Hydratcellulose $10C_6H_{10}O_5 + H_2O$ liegen schon völlig innerhalb der Fehlergrenze der Elementaranalyse. Prinzipiell läßt sich also durch Elementaranalyse nicht entscheiden, ob Hydratcellulosen in der Tat kein chemisch gebundenes Wasser enthalten, sondern nur, daß sie nicht so viel enthalten, etwa $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$, wie man bisher angenommen.

Die von Ost³¹⁾ gegebenen Analysenzahlen für Acetylcellulosen schwanken zwischen 47,82 bis 49,37 für Kohlenstoff, 5,48–6,01 für Wasserstoff, 57,3–63,2% für Essigsäure. Es berechnen sich nach Ost

für Diacetylcellulose	Triacetylcellulose
C 48,76	49,98
H 5,73	5,60
Essigsäure 48,8	62,5

für Diacetylhydrocellulose abgeleitet von $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$	Triacetylhydrocellulose
C 48,17	49,46
H 5,80	5,66
Essigsäure 48,2	61,8

Die in zehn Analysen wirklich gefundenen Zahlen stimmen, wenn man einige voraussichtlich Diacetat enthaltene Präparate wegläßt, am besten auf eine Triacetylhydrocellulose. Es ist daher schon durch Elementaranalyse sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. die Cellulose vor der Veresterung hydrolysiert wird. Da man jedoch nicht mit völlig einheitlichen Präparaten rechnen kann, sondern gewärtigen muß, daß Gemische von Di- und Triacetaten vorliegen, so ist, wie auch Ost ausführt, die Elementaranalyse allein nicht ausreichend zur Aufklärung des Acetylierungsvorganges.

Man wird also nach anderen unterscheidenden Merkmalen der Acetylcellulosen suchen müssen, als sie die Elementaranalyse bieten kann. Nun ist nach Ost das starke Färbevermögen der Hydrocellulose ein solches unterscheidendes Merkmal. Bedenkt man aber, daß auch Hydratcellulosen, z. B. mercerisierte Cellulose, ein von der gewöhnlichen Cellulose verschiedenes Färbevermögen aufweisen, so wird man im abweichenden Färbevermögen der im Beginn der Acetylierung, wie oben erwähnt, von Ost abgeschiedenen Produkte ein völlig einwandfreies Argument nicht mehr erblicken dürfen. Gelingt es aber, in den Verseifungsprodukten der Acetylcellulosen nach Bayer reduzierende Stoffe, d. h. Hydrocellulose nachzuweisen, so ist damit auch der Beweis erbracht, daß zum mindesten ein Teil der Cellulose bei der Acetylierung in Hydrocellulose übergeht. Gelingt es, nachzuweisen, daß die Mengen von Hydrocellulosen in den Verseifungsprodukten annähernd von gleicher Größenordnung sind als in den Verseifungsprodukten nach Lederer, so darf die Identität der Reaktion als erwiesen angesehen werden.

Nun ist oben schon mehrfach betont worden, daß das Reduktionsvermögen durchaus charakteristisch für Hydrocellulosen ist, sofern man sie mit Cellulose und Hydratcellulosen vergleicht. Zwar besitzen auch Oxycellulosen Reduktionsvermögen. Solche kommen aber beim Acetylierungsvorgang nicht — oder nur in minimaler Menge als Verunreinigung des Ausgangsmaterials in Betracht. Eine Neubildung von Oxycellulose während des Acetylierungsvorganges ist ausgeschlossen. Die Baumwollcellulose ist völlig durchtränkt mit Essigsäureanhydrid und Eisessig. Als Oxydationsmittel ist aber nur der mit Stickstoff weitgehend verdünnte Luftsauerstoff vorhanden. Da bei der Nacharbeitung der Versuche in geschlossenen Gefäßen gearbeitet wurde, ist der Raum über der Baumwolle erfüllt mit Essigsäureanhydridampf, insbesondere, wenn bei Erwärmung gearbeitet wird. Wenn aber in der Tat dennoch eine Oxydation stattfände, so müßte diese nicht nur die Cellulose, sondern mindestens in gleichem, wahr-

²⁹⁾ Chem.-Ztg. 33, 197 (1909); d. Z. 22, 1856.

³⁰⁾ Diese Z. 21, 132 (1908).

³¹⁾ Loc. cit. S. 996.

scheinlich aber höherem Grade die Hydrocellulose betreffen. Dann würde das Reduktionsvermögen derjenigen Cellulosen, die man aus den Reaktionsprodukten der Hydrocelluloseacetylierung abscheiden kann, wesentlich größer sein müssen als dasjenige der Cellulosen, die aus den Reaktionsprodukten der Celluloseacetylierung hervorgehen. Wie aus den weiter unten gegebenen Tabellen hervorgeht, trifft das nicht zu. Oxycellulosebildung kann also füglich als ausgeschlossen gelten.

Ich habe es unternommen, das Reduktionsvermögen der Verseifungsprodukte einer größeren Reihe nach den verschiedensten typischen Verfahren gewonnenen Acetylcellulosen zu prüfen. In dieser ersten Abhandlung sollen die Ergebnisse der Untersuchung über Acetylcellulosen, nach den Verfahren von Lederer, Bayer, Mork und Knoll hergestellt, mitgeteilt werden.

Diese Bestimmungen haben zur Voraussetzung eine glatte Verseifungsmethode für die Acetylcellulosen. Ost³²⁾ hat gefunden, daß glatte Verseifung der Celluloseacetate mittels starker Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) gelingt. Eine saure Verseifung ist aber für den Zweck der Untersuchung des Reduktionsvermögens nicht anwendbar, da bekannt ist, daß Säuren Hydrocellulose aus Cellulose entstehen lassen. Es ist also bei saurer Verseifung nicht ausgeschlossen, daß etwa im Verseifungsprodukt nachgewiesene Hydrocellulose erst bei der Verseifung entstanden ist. Außer saurer Verseifung kommt die alkalische Verseifung in Betracht. Die vielfach angewendete Methode der Verseifung mit heißem alkoholischen Kali war aus mehreren Gründen unbrauchbar. Einmal konnte durch Einwirkung von Alkali auf Alkohol reduzierende Substanz geschaffen werden, ferner aber ist auch zu befürchten, daß verseifter Ester durch Alkali oxydiert werde. Denn Ost hat gezeigt³³⁾, daß durch kochendes alkoholisches Kali organische, flüchtige Säuren entstehen. Auch die wässrigen, kochenden Alkalien kamen als Verseifungsmittel nicht in Frage, da ich früher nachgewiesen habe³⁴⁾, daß Hydrocellulose durch Kochen mit Alkali beträchtlich an Reduktionsvermögen verliert. Es blieb also nur ein Verseifen mit kalten Alkalien übrig, da diese, wenn überhaupt, nur sehr langsam und träge auf Hydrocellulose einwirken. Ost hat bei kalter Verseifung von Celluloseacetaten mit 25%iger Kalilauge bei achttägiger Dauer der Verseifung etwas zu hohe Acetylwerte erhalten. Ich konnte nachweisen, daß eine so lange Verseifungsdauer nicht erforderlich ist, daß vielmehr eine 48—72stündige Verseifungsdauer ausreicht und Werte für Acetyl ergibt, die genügend genau mit den durch saure Verseifung ermittelten übereinstimmen. Es ist für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung nicht von Belang, ob die Werte für Acetyl scharf übereinstimmen. Die Acetylzahlen dienen nur zur Berechnung der durch Verseifung abgeschiedenen Cellulose; eine Differenz der Acetylzahl von 1—2% verändert den Cellulosewert so wenig, daß die mit deren Hilfe zu berechnenden Zahlen für Reduktionsvermögen keine wesentliche Änderung erfahren.

Findet man bei kalter alkalischer Verseifung von Acetylcellulosen, daß die Verseifungsprodukte Reduktionsvermögen besitzen, so kann dieses nicht erst durch Einwirkung der Alkalien hervorgerufen sein. Schon früher habe ich nachgewiesen³⁵⁾, daß Alkalien bei ihrer Einwirkung auf Cellulose das Reduktionsvermögen nicht oder nur unwesentlich ändern. Ferner haben Cross und Bevan³⁶⁾ gefunden, daß bei mehrmonatlicher Einwirkung von Alkali auf Cellulose Produkte entstehen, die auf alkalische Kupferlösung nicht reagieren. Ähnliche Beobachtungen machte Vignon³⁷⁾. Um jedoch ganz sicher zu gehen, habe ich Cellulose 72 Stunden lang, einen Zeitraum, welcher der Verseifungsdauer entspricht, mit 25%iger Kalilauge in Berührung gelassen. (Die Verseifungen wurden mit 25%iger Kalilauge durchgeführt.) Von der für alle Versuche verwendeten technischen ungesponnenen, gebleichten Baumwollcellulose, die nach dem 72stündigen Verseifen in 25%iger Kalilauge 14,1% hygroskopische Feuchtigkeit aufwies, gaben 3,2754 g feucht = 2,8136 g trocken 0,0584 g Kupfer. Da in dieser Kupfermenge auch das sog. Hydratkupfer³⁸⁾ enthalten ist, muß eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Wird die zur Bestimmung des Gesamtkupfers verwendete Baumwollprobe mit Essigsäure statt mit Salpetersäure vom Kupfergehalt befreit, so kann sie nachher in heiße Fehlingsche Lösung eingelegt werden. Wird nach Vollaugung mit siedendem Wasser ausgewaschen, und das Kupfer mit Salpetersäure ausgezogen, so erhält man 0,0275 g Kupfer = 1,0 Kupferzahl. Legt man eine neue Probe Baumwollcellulose (wie oben mit 25% Lauge behandelt) in kalte Fehlingsche Lösung ein, so ergeben sich folgende Zahlen:

2,9006 g Cellulose feucht = 2,8136 g Cellulose trocken geben 0,0271 g Kupfer = 1,1 Kupferzahl. Zieht man 1,05 als Durchschnittswert für Hydratkupfer von 2,1 der Gesamtkupferzahl ab, so erhält man 1,05 = 1,1 Kupferzahl, während das Ausgangsmaterial vor dem Einlegen in Kalilauge die Kupferzahl 1,2 hatte. Es ist also jedenfalls keine Erhöhung des Reduktionsvermögens aufgetreten. Das Reduktionsvermögen der aus verseiften Acetylcellulosen abgeschiedenen Cellulosen ist also keinesfalls erst durch Wirkung des Alkalis bei der Verseifung erzeugt worden.

Wie das in Tabellenform unten angefügte Zahlenmaterial erweist, ergeben sich sowohl bei Acetylcellulosen, die nach Lederer, wie solchen, die nach Bayer hergestellt sind, Werte für das Reduktionsvermögen, die bei Acetylcellulosen nach Bayer in den Grenzen 5,1—6,3, bei Lederer innerhalb der Grenzen 6,1—6,6 schwanken. Eine sehr weitgehende Übereinstimmung dieser Werte tritt auf, wenn man an ihnen gewisse, notwendige Korrekturen anbringt.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente, wie schon erwähnt, eine ungesponnene, gebleichte Baumwollcellulose, in einer Qualität, wie solche für Nitrierungen oder Acetylierungen verwendet zu

³²⁾ Loc. cit.

³³⁾ Diese Z. **19**, 993 ff. (1906).

³⁴⁾ Diese Z. **20**, 2171 (1907).

³⁵⁾ Berl. Berichte **40**, 1349 (1907); d. Z. **21**, 265.

³⁶⁾ Chem.-Ztg. **33**, 368 (1909).

³⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **130**, 738 (1900).

³⁸⁾ Schwalbe, Berl. Berichte **40**, 1350 (1907).

werden pflegt. Ich habe früher³⁹⁾ gezeigt, daß ungesponnene Baumwollcellulose (z. B. Verbandwatte) offenbar von der Bleiche her etwas Oxycellulose enthält, daß es dagegen bei Baumwollgeweben gelingt, die Bildung von Oxycellulosen völlig zu vermeiden. Es hat also auch das Ausgangsmaterial meiner Acetylierungsversuche ein gewisses Reduktionsvermögen, die „Kupferzahl“ ist 1,2. Dieser Wert ist von den oben erwähnten Kupferzahlen abzuziehen, selbstverständlich bei beiden Serien von Versuchen nach Bayer und nach Lederer. Noch eine weitere Korrektur muß an den Werten angebracht werden. Durch Einwirkung starker Säuren, durch starke Alkalien und gewisse Salzlösungen entstehen Hydratcellulosen. Diese saugen eine gewisse Menge der zur Bestimmung des Reduktionsvermögens verwendeten alkalischen Kupferlösung auf. Die sich bildende Normannsche⁴⁰⁾ blaugrüne Kupferalkalicelluloseverbindung ist gegen kochendes Wasser beständig. Wäscht man also eine mit alkalischer Kupferlösung gekochte Cellulose, deren Reduktionsvermögen bestimmt werden sollte, nach Schluß der Kochzeit mit siedendem Wasser aus, um die überschüssige Kupferlösung von Cellulose und gefällttem Kupfer oder Kupferoxydul zu trennen, so werden, falls die zu untersuchende Cellulose Hydratcellulose enthielt, kleine Mengen Kupfer in Form der Normannschen Kupferverbindung festgehalten⁴¹⁾. Diese Mengen von Kupfer sind also auf Rechnung der Hydrat- nicht aber der Hydrocellulosen zu setzen. Man muß also die Anwesenheit von Hydratcellulosen in den Verseifungsprodukten berücksichtigen. Die Bedingungen zur Entstehung von Hydratcellulosen im Acetylierungsprozeß sind gegeben. Die konz. Schwefelsäure des Acetylierungsansatzes vermag möglicherweise Hydratcellulose zu bilden. Hydratcellulose kann aber auch bei der Verseifung entstanden sein, denn bei der kalten alkalischen Verseifung ist die aus dem Ester sich abscheidende Cellulose in Berührung mit hochprozentiger Alkalilösung, muß also, falls sie nicht schon hydratisiert war, der Mercerisation oder Hydratisierung unterliegen, also Hydratcellulose bilden. Für die Zwecke vorliegender Untersuchung ist es gleichgültig, aus welcher Quelle die Hydratcellulose stammt, ob sie im Acetylierungsvorgang gebildet wird oder erst bei der Verseifung entsteht. Es ist nur nötig, die durch ihre Anwesenheit verursachte Erhöhung der „Kupferzahlen“ zu korrigieren.

Ich habe früher angegeben⁴²⁾, daß man bei Hydratcellulosen, z. B. mercerisierter Baumwolle und Kunstseiden, die Menge Kupfer, die als Normannsche Kupferverbindung von der Hydratcellulose festgehalten wird, durch Einlegen der Cellulose in alkalische Kupferlösung bestimmen kann. Die durch Hydratcellulosen festgehaltenen Kupfermengen sind schwankend, sie sind abhängig von den Konzentrationsbedingungen, der Zeitdauer der Acetylierung und Verseifung und der Temperatur. Höhere Werte als 1,2 sind bei den untersuchten Acetylcellulosen nicht gefunden worden. Bei mercerisierter Cellulose und bei Kunstseiden habe ich Werte

bis 1,6 und höher beobachtet. Zieht man nun sowohl den Kupferwert für das Ausgangsmaterial und für die Hydratcellulose von dem Gesamtkupfer ab, so bleiben Werte, die zwischen 3,8 und 4,4 schwanken. Ähnliche Werte ergeben sich aber, wenn man das Reduktionsvermögen typischer Hydrocellulosen, nach Girard mit 3%iger Schwefelsäure bereitet, untersucht⁴³⁾.

Das Reduktionsvermögen der verseiften Acetylcellulosen könnte schließlich aber noch durch Anwesenheit von reduzierenden Substanzen in den außer Baumwollcellulose zur Acetylierung erforderlichen Materialien beeinflusst werden. Als solche Agenzien kommen in Betracht Eisessig und Essigsäureanhydrid. Diese technischen Produkte könnten reduzierende Substanzen enthalten. In der Tat ist ja im technischen Eisessig ein Gehalt an Ameisensäure nachgewiesen worden⁴⁴⁾. Die geringfügige Menge wird zum großen Teil höchst wahrscheinlich beim Auswaschen des gebildeten Acetats entfernt. Selbst für den Fall aber, daß die Ameisensäure dem Auswaschen widersteht, ist ihre Gegenwart ohne Einfluß auf das Resultat; denn bei der Verseifung geht sie in die alkalische Lauge und wird mit dieser durch Auswaschen mit heißem Wasser in der Form von Natriumformiat entfernt. Wäre diese Entfernung nicht vollständig, so würde dennoch eine Beeinflussung der für das Reduktionsvermögen gefundenen Werte belanglos sein. Es soll nachgewiesen werden, daß sowohl bei dem Verfahren des D. R. P. 159 524 (Bayer) als auch bei dem des D. R. P. 163 316 (Lederer) Hydrolyse stattfindet, Hydrocellulose gebildet wird. Wird für die aus den Acetaten nach beiden Verfahren abgespaltenen Cellulosen gleich hohes Reduktionsvermögen nachgewiesen, so eliminiert sich ein etwa durch Gegenwart von Ameisensäure entstehender Fehler, da bei beiden Verfahren Eisessig und Essigsäureanhydrid in annähernd gleichen Mengen angewendet wird. Es ist somit unnötig, eine Reinigung der technischen Säuren vorzunehmen.

Da also trotz Berücksichtigung des Reduktionsvermögens des Ausgangsmaterials, trotz Berücksichtigung der Anwesenheit von Hydrocellulosen die Werte für die Reduktionskraft der Verseifungsprodukte aus Acetylcellulosen nach Bayer und Lederer mit denen für typische Hydrocellulose gefundenen übereinstimmen und unter sich annähernd gleich sind, komme ich zu dem Schluß, daß auch bei der Acetylierung nach Bayer aus Cellulose Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Hydrocellulose im Verlauf des Acetylierungsprozesses gebildet wird, daß also die Verfahren nach Lederer und Bayer ihrem chemischen Mechanismus nach identisch sind.

Die Bildung von Hydrocellulosen bedingt eine Wasseraufnahme. Nun wird in Essigsäureanhydrid gearbeitet; es könnte daher scheinen, daß Wasser für Hydrolyse nicht vorhanden ist. Abgesehen davon, daß die Schwefelsäure etwas Wasser führt, ist solches in der Baumwollcellulose enthalten, auch hat an und für sich, wie schon Ost⁴⁵⁾ aus-

³⁹⁾ Diese Z. 20, 2168 (1907).

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 30, 584 (1906); d. Z. 20, 456.

⁴¹⁾ Berl. Berichte 40, 1350 (1907).

⁴²⁾ Berl. Berichte 40, 1350 (1907).

⁴³⁾ Schwalbe, Berl. Berichte 40, 4524 (1907); d. Z. 21, 1184.

⁴⁴⁾ Ost, Chem.-Ztg. 32, 815 (1908).

⁴⁵⁾ Diese Z. 19, 993 (1906).

geführt hatte, eine Hydrolyse in wasserfreiem Medium nichts Befremdliches.

Bei den bisher besprochenen Acetylierungsverfahren von Lederer und Bayer wird Schwefelsäure als Hydrolysier- und wasserentziehendes Mittel, vielleicht auch als Katalysator benutzt. An Stelle der Mineralsäuren sind, wie in der Einleitung erwähnt, auch aromatische Sulfonsäuren angewendet worden. Deren Anwendung wurde wohl durch die Erwägung veranlaßt, daß bei Verwendung der stark wirkenden Schwefelsäure die Temperatur-, Säuremenge- und Zeitfaktoren einen großen Einfluß auf das Endergebnis ausüben. Der Ersatz der Schwefelsäure durch eine schwächer wirkende Säure konnte also von Vorteil sein, denn es ist nicht ohne weiteres zulässig, eine Spaltung dieser Sulfonsäure anzunehmen und ihre acetylierende Wirkung durch Bildung freier Schwefelsäure zu erklären. Am Beispiel des Morkschen Verfahrens soll gezeigt werden, daß eine solche Spaltung dennoch tatsächlich stattfindet. In dem amerikanischen Patent von Mork, Little und Walker wird die Verwendung von Phenolsulfonsäure oder Naphtholsulfonsäure vorgeschlagen. Da freie Schwefelsäure nach Angaben der Patentschrift sehr schädlich wirken soll, wird, um ihre Gegenwart als eine Verunreinigung der Ausgangsmaterialien oder ihre Entstehung während des Acetylierungsprozesses auszuschließen, in dem in der Patentschrift gegebenen Beispiel die gleichzeitige Verwendung von Phenolsulfonsäure und phenolsulfonsaurem Natrium vorgeschrieben. Letzteres soll freie Schwefelsäure binden, diese soll in Gegenwart des Salzes nicht existenzfähig sein. Von den Ausgangsmaterialien könnte das technische Essigsäureanhydrid Spuren von Schwefelsäure enthalten. Weit größer wird der Gehalt an Schwefelsäure in der technischen Phenolsulfonsäure sein. Es ist bekannt, wie leicht zersetzlich die freien Phenolsulfonsäuren sind. In einer neueren Arbeit über diese Säuren schreibt O b e r m ü l l e r ⁴⁶⁾: „Ihre erhöhte Zersetzlichkeit in freiem Zustande und die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung haben mich bis jetzt davon abgehalten, sie in fester Form herzustellen.“

In der Tat, stellt man das übliche Gemisch der Bariumsalze der beiden Phenolsulfonsäuren dar und zersetzt deren Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure, so erhält man Lösungen von freier Phenolsulfonsäure, die schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade stark nach Phenol riechen und freie Schwefelsäure enthalten. Es ist also auf dem üblichen Wege nicht möglich, eine schwefelsäurefreie Phenolsulfonsäure zu erhalten. Ebensowenig kann man diese Säure als trockenen festen Körper erhalten, sondern muß sich mit einer zerfließlichen, höchst feuchten Krystallmasse begnügen.

Es soll nun also die Gegenwart von phenolsulfonsaurem Natrium Salz die Existenz freier Schwefelsäure bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid verhüten. Es fragt sich, ob diese Umsetzung zwischen freier Schwefelsäure und dem Natrium Salz so rasch vor sich geht, daß bei dem eigentlichen Acetylierungsvorgang die Cellulose mit einer

schwefelsäurefreien Flüssigkeit in Berührung ist. Der Versuch lehrt, daß die Umsetzung außerordentlich langsam vor sich geht. Denn bereitet man ein Gemisch von 35 Teilen Essigsäureanhydrid, 0,5 Teilen Phenolsulfonsäure und 0,5 Teilen des phenolsulfonsauren Natriums und erhitzt das Gemisch auf 80°, alles nach Angaben der Patentschrift, so kann man noch nach 3—4 Stunden Schwefelsäure deutlich nachweisen, erst nach 12 bis 15 Stunden ist die Flüssigkeit schwefelsäurefrei. Es erklärt sich die träge Umsetzung durch die Schwerlöslichkeit des phenolsulfonsauren Natriumsalzes in Essigsäureanhydrid, fast das gleiche gilt von der freien Phenolsulfonsäure, während, wie bekannt, Schwefelsäure sehr leicht in Essigsäureanhydrid löslich ist. Also während der Acetylierungsdauer enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure. Aus dem Ledererschen Patent Nr. 163 316 ergibt sich aber, daß schon Istündiges Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Essig Cellulose in Hydrocellulose überführt. Höchst wahrscheinlich ruft also die Schwefelsäure und nicht die Phenolsulfonsäure die Acetylierung hervor.

Es wäre aber immerhin nicht unmöglich, daß reine Phenolsulfonsäure veresternde Wirkungen ausübt, und die Hydrocellulosebildung und Veresterung durch Schwefelsäure nur eine Nebenreaktion wäre. Darauf muß sich prüfen lassen, wenn eine Acetylierung von Cellulose mittels reiner schwefelsäurefreier Phenolsulfonsäure und reinem schwefelsäurefreien Essigsäureanhydrid durchgeführt wird. Reine Phenolsulfonsäure läßt sich erhalten, wenn man die durch Umsetzen von gelöstem phenolsulfonsauren Barium mit Schwefelsäure erhaltliche Flüssigkeit im Vakuum bei 30 bis 40° herunterdampft. Man erhält dann eine ganz schwach rosa gefärbte Krystallmasse, die sich als völlig frei von Schwefelsäure erweist und auch keinen Phenolgeruch aufweist. Bringt man unter der Berücksichtigung der Angaben der Patentschrift Baumwollcellulose mit reiner Phenolsulfonsäure, reinem phenolsulfonsauren Natrium und Essigsäureanhydrid zusammen, so gelingt es nach 5—7stündigem Erhitzen auf 70—80°, die Cellulose in zähflüssigen Schleim zu verwandeln. Wird durch Einkneten von Wasser die Acetylcellulose abgeschieden, ausgewaschen, getrocknet und nach der im „experimentellen Teil“ angegebenen Methode untersucht, so ergibt sich für die aus Morkscher Acetylcellulose abgeschiedene Cellulose eine Kupferzahl von 2,8. Diese Zahl ist niedriger als die beim Ledererschen und Bayerschen Verfahren ermittelten Werte. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der Versuch mit völlig schwefelsäurefreier Phenolsulfonsäure durchgeführt wurde, also wesentlich weniger Schwefelsäure von vornherein vorhanden war als bei der Arbeitsweise der Patentschrift. Jedenfalls hat Hydrolyse stattgefunden, für die nur die Phenolsulfonsäure selbst oder deren Spaltprodukte verantwortlich gemacht werden können.

Suspendiert man freie Phenolsulfonsäure in Essigsäureanhydrid und erhitzt auf 70—80°, so kann man eine Abspaltung von Schwefelsäure nicht feststellen. Wohl aber, wenn gleichzeitig Baumwollcellulose zugegen ist. Entnimmt man einem vorschriftsmäßig angesetzten Acetylierungsgemisch — unter Verwendung schwefelsäurefreier Agen-

⁴⁶⁾ Berl. Berichte 40, 3632 (1907).

zien — von Stunde zu Stunde Proben, so läßt sich 4 Stunden lang Schwefelsäure nachweisen. Es wurden etwa 3—4 ccm Flüssigkeit entnommen, mit Wasser verdünnt und zur siedenden Flüssigkeit Bariumchlorid hinzugefügt. Es entsteht sofort eine Trübung, nach mehrstündigem Stehen ein Niederschlag. Die Abspaltung von Schwefelsäure ist damit bewiesen. Man könnte vielleicht einwenden, daß die entnommene Probe Essigsäureanhydrid nicht freie Schwefelsäure wohl aber freie Phenolsulfonsäure enthalten habe, die durch Verdünnen des Essigsäureanhydrids mit Wasser und Aufkochen erst nachträglich gespalten sei. Wenn diese Vermutung zuträfe, müßte man auch beim Verdünnen von Essigsäureanhydrid, das lediglich freie Phenolsulfosäure enthält, die Abspaltung von Schwefelsäure beobachten, was nicht der Fall ist.

Ein weiterer Beweis für diese Abspaltung läßt sich durch Acetylierung mit schwefelsäurefreier Phenolsulfonsäure und phenolsulfonsaurem Barium erbringen. Wenn lediglich die freie Phenolsulfonsäure acetylierend wirkt, müßte es gleichgültig sein, ob man mit dem Natrium- oder Bariumsalz arbeitet. In der Patentschrift wird auch hervorgehoben, daß man irgend ein Salz der Sulfonsäure anwenden könne. Versucht man aber, eine Acetylierung mit dem Bariumsalz tatsächlich durchzuführen, so zeigt sich, daß an Stelle von 5—7 Stunden 12—15 Stunden nicht ausreichen, um die Acetylierung zu Ende zu bringen. Offenbar weil ein Teil der freien Schwefelsäure in unlösliches Bariumsalz übergeführt wird, und dieser Vorgang — Bildung eines äußerst unlöslichen Produktes — rascher verläuft als die Bildung von Natriumsulfat, so daß eine dementsprechend geringere Menge Schwefelsäure für die Hydrolyse der Cellulose verfügbar ist. Die Acetylierung mittels aromatischer Sulfonsäuren muß daher als eine Acetylierung mit abgespaltener freier Schwefelsäure aufgefaßt werden. Außer der abgespaltenen Schwefelsäure wirkt im technischen Verfahren die in technischen Phenolsulfonsäuren in nicht unbeträchtlicher Menge vorhandene freie Schwefelsäure.

In der Einleitung sind Acetylierungsverfahren beschrieben, bei welchen Säuren überhaupt keine Verwendung finden, sondern nur sogenannte Neutralsalze. So beschreiben Knoll & Co.⁴⁷⁾ Acetylierung bei Gegenwart von Ferrosulfat, Eisenchlorid, Diäthylaminsulfat, Ammoniumsulfat usw. Da keine Säure vorhanden ist, könnte unter Umständen die Acetylierungsreaktion in ganz anderer Weise verlaufen. Die Neutralsalze sollen denn auch nach Angaben von Knoll & Co. lediglich katalytisch wirken. Es läßt sich jedoch in ganz analoger Weise, wie oben bei den Verfahren von Bayer oder Lederer durch Untersuchung der Verseifungsprodukte der Acetate der Nachweis führen, daß bei der Acetylierung mit Hilfe

von Neutralsalzen dennoch Hydrolyse stattfindet. Für Acetate, die mit Ferrosulfat, und solche, die mit Diäthylaminsulfat bereitet wurden, ergaben sich nach Abzug aller Korrekturzahlen Werte für das Reduktionsvermögen von 1,6 für das Ferrosulfat, 1,7 für das Diäthylaminsulfatverfahren. Diese Werte lassen keinen Zweifel darüber, daß Hydrolyse stattgefunden hat, denn die Verseifungsprodukte dieser Acetate zeigen ja deutliches Reduktionsvermögen. Nun könnte man dieses Reduktionsvermögen des Verseifungsproduktes beim Ferrosulfatverfahren auf eine gleichzeitig mit der Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz stattfindende Oxydation der Cellulose zurückführen. Aber beim Diäthylaminsulfatverfahren ist Oxydation ausgeschlossen und dennoch beobachtet man Reduktionsvermögen. Es könnte dieses Reduktionsvermögen ferner auf eine Hydrolyse zurückzuführen sein, die durch die in minimalen Spuren in technischem Eisessig und technischem Essigsäureanhydrid vorhandene Schwefelsäure hervorgerufen werde. Eine Hydrolyse ist aber bei Einwirkung von technischem Eisessig und technischem Essigsäureanhydrid auf Cellulose allein nicht zu beobachten, selbst nicht bei 60stündigem Erwärmen auf 70° andererseits kann mit völlig analysenreinem Eisessig und Essigsäureanhydrid bei Zusatz von Ferrosulfat oder Ammoniumsulfat die Acetylierung durchgeführt werden. Hydrolyse muß also durch die Neutralsalze hervorgerufen werden. Berücksichtigt man die starke spaltende Kraft, die Cellulose vielleicht auf Neutralsalze auszuüben vermag, so wird es klar, daß die Hydrolyse bewirkt wird durch Mineralsäure, die sich, wenn auch nur vorübergehend, aus dem Neutralsalz abspaltet. Seit sehr langer Zeit ist bekannt, daß gewisse Metallsalze von Baumwollcellulose zerlegt werden. So berichtet z. B. schon Runge über die Zerlegung des Alauns (Farbenchemie Berlin 834).

Es ist also auch einleuchtend, daß Ferrosulfat sich spalten kann, eine Reaktion, die durch vorgeschriebene Erwärmung auf 70° sicherlich unterstützt wird. Die abgespaltene Mineralsäure bewirkt die Hydrolyse.

Die Spaltung des Diäthylaminsulfats wird verständlicher, wenn man sich der besonders in der Wärme hervortretenden Dissoziationsfähigkeit der Ammoniumsalze erinnert. Charakteristisch ist, daß, wie auch die Patentschrift hervorhebt, die Reaktion nur mit den Salzen schwächerer Basen, nicht aber mit denjenigen von Kalium und Natrium gelingt.

Experimenteller Teil.

Die zur Untersuchung verwendeten Acetylcellulosen wurden genau nach den Vorschriften der deutschen Reichspatente 159 524 (Bayer) und 163 316 (Lederer) dargestellt. Damit bei den Versuchen ein möglichst gleichmäßiger Reaktionsverlauf erreicht werde, wurden nur kleine Mengen Cellulose (20 g) in Arbeit genommen. Die Aufarbeitung der Acetylierungsgemische geschah durch Einkneten von Wasser. Nach Zerteilung der Reaktionsmasse wurde unter häufigem Wasserwechsel bis zum völligen Verschwinden der Säurereaktion des Wassers ausgewaschen, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 30—70°

⁴⁷⁾ D. R. P. 203 178. Daß Knoevenagel der Entdecker dieser interessanten Acetylierungsmethode ist, wurde von mir schon früher (d. Z. **21**, 2401—2405 [1908]) hervorgehoben. Knoevenagel hat seiner Anschauung über die katalytische Rolle der Neutralsalze nicht nur in den Knoll'schen Patenten niedergelegt, sondern ihn auch auf der Tagung südwestdeutscher Chemiker in Heidelberg am 3. August 1908 Ausdruck verliehen.

getrocknet, in einer Mühle vermahlen und teilweise durch Sieb 100 getrieben. Diese feine Zerkleinerung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, auch bei höherer Korngröße geht die Verseifung genügend glatt von stattem.

Zur Verseifung werden ca. 3–5 g Acetylcellulose abgewogen, mit insgesamt ca. 50 ccm 25%iger wässriger Kalilauge in der Reibschale verrieben und in einen Erlenmeyer übergespült. Nach ca. 48stündigem Stehen wird mit ca. 500 ccm Wasser verdünnt und unter Verwendung von Helianthin als Indicator mit konz. Schwefelsäure neutralisiert. Es ist notwendig, nimmehr die Flüssigkeit samt Niederschlag mehrstündiger Ruhe zu überlassen, damit die teilweise erst durch den Neutralisationsvorgang sich abscheidende Cellulose sich zu größeren filtrierbaren Flocken zusammenballe. Nach ca. 3 Stunden also wird vom Niederschlag vorsichtig dekantiert, dieser mit siedendem Wasser ausgewaschen, als Filter wird die Marke Schleicher & Schüll Nr. 597 benutzt und in den Büchner'schen Trichter werden 2 Scheiben Filtrierpapier eingelegt. Den ausgewaschenen Niederschlag läßt man möglichst absitzen, entfernt möglichst vollständig die darüber stehende Flüssigkeit und verwendet ihn zur Bestimmung des Reduktionsvermögens, d. h. der Hydratcellulose⁴⁸⁾.

Die gesammelten Filtrate werden mit konz. Schwefelsäure stark angesäuert und dann im Wasserdampfstrom destilliert; die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit wird mit Normallauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert. Zur Kontrolle dieser Bestimmungen werden auch saure Verseifungen nach der Vorschrift von Ost (a. a. O.) vorgenommen.

Das Reduktionsvermögen wird mit Hilfe alkalischer, kochender Kupferlösung bestimmt. Die wie oben beschrieben mittels 25%iger Kalilauge abgespaltene Cellulose wird mit ca. 300 ccm Wasser und 100 ccm Fehling'scher Lösung (50 ccm Kupfersulfatlösung und 50 ccm Seignettesalzlösung) $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden erhalten. Man heizt zunächst die Cellulose samt Wasser (300 ccm) in dem Gnehm'schen Röhrkolben zum Sieden auf und läßt dann zur siedenden Flüssigkeit die ebenfalls siedende Kupferlösung hinzulaufen. Ist die Flüssigkeit im vollen Sieden, so wird genau $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rühren gekocht, dann sofort siedend durch ein doppeltes Filter (Filterscheiben Schleicher & Schüll, Nr. 597) im Büchnertrichter filtriert. Nachdem die Hauptlauge abgelauten, wird mit siedendem Wasser völlig ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat kupferfrei ist, dann mit Wasser

angeteigt und mit ca. 10 ccm Salpetersäure (5%) das Kupfer herausgelöst, siedend heiß filtriert und ausgewaschen und das Filtrat zur Elektrolyse eingengt. Man setzt 1–2 ccm Schwefelsäure 1:10 hinzu, um völlige Abscheidung des Kupfers zu erleichtern.

Zur Bestimmung der durch Gegenwart von Hydratcellulosen festgehaltenen kleinen Kupfermenge wird wie folgt verfahren. Man übergießt eine Probe des wie oben beschrieben bereiteten und ausgewaschenen Verseifungsprodukts mit einer kalten alkalischen Kupferlösung, die 50 ccm Seignettesalzlösung und 50 ccm Kupferlösung Fehling'scher Konzentration und 300 ccm Wasser enthält. Nach $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird abgesaugt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat kupferfrei, der Niederschlag mit ca. 200 ccm siedendem Wasser angerührt, 20 ccm einer 0,5%igen Essigsäurelösung hinzugefügt und ca. $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Die durch Wirkung der alkalischen Kupferlösung gebildete blaugrüne Kupferalkalicelluloseverbindung wird durch diese sehr verdünnte Essigsäure zersetzt, die blaugrüne Färbung verschwindet völlig. Wiederum wird filtriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Sollte die Cellulose noch eine grünlliche oder blaue Färbung zeigen, so wird das Ausziehen mit verdünnter Essigsäure wiederholt. Das Filtrat enthält diejenige Kupfermenge, die durch Aufsaugen von alkalischer Kupferlösung festgehalten werden kann. Das Kupfer wird nach gehörigem Eindunsten und Zusatz von etwas Salpetersäure und Schwefelsäure elektrolytisch (mit Rühranode) bestimmt. Man darf die alkalische Kupferlösung nicht länger als etwa 1 Stunde einwirken lassen, da sonst die Reduktion schon in der Kälte beginnt und die Cellulose durch Einbettung von Kupferoxydul sich nicht mehr mittels der verdünnten Essigsäure vom Kupfer befreien läßt. Ebenfalls ist es nicht statthaft, die mit Kupferalkali beladene Cellulose längere Zeit nach dem Auswaschen stehen zu lassen, da sonst ebenfalls Reduktion beginnt. Nach dem erschöpfenden Auswaschen der essigsauren Kupferlösung kann in derselben Probe vermittlems neuer siedender Kupferlösung die Bestimmung des Reduktionsvermögens vorgenommen werden. Selbstverständlich kann man auch beide Bestimmungen in Sonderproben durchführen. Da sich aber überall Übereinstimmung der betreffenden Werte ergibt, kann behauptet werden, daß es statthaft ist, Alkalikupfer und Reduktionskupfer in einer Probe zu bestimmen. Bei der Mehrzahl der in den nachstehenden Tabellen verzeichneten Hydratkupferzahlen sind diese in einer Sonderprobe bestimmt worden. In folgenden Tabellen sind die gefundenen Werte zusammengestellt:

Tabelle I. „Kupferzahl“ des Ausgangsmaterials der gebleichten, ungesponnenen Baumwolle.

	Gewicht der Cellu- lose luft- trocken	Wasser- gehalt in %	Gewicht der Cellu- lose ab- getrocknet	Gewicht des abge- schiedenen Kupfers	Kupfer- zahl
1.	1,7571	4,2	1,6837	—	—
2.	3,0784	4,2	2,9491	0,0375	1,3
3.	3,3558	5,3	3,1791	—	—
4.	3,1455	5,3	2,9788	0,0363	1,2

⁴⁸⁾ Qualitativ ist übrigens die Zunahme des Reduktionsvermögens in sehr einfacher Weise feststellbar. Legt man das Ausgangsmaterial — gebleichte Baumwolle — in die schon mehrfach erwähnte verdünnte alkalische Kupferlösung während 4–5 Stunden ein, so zeigt sich nach Spülen mit Wasser zwar eine Grünblaufärbung (Zeichen der Mercerisation), aber nicht die Spur einer Reduktion. Verfäht man in gleicher Weise mit aus Acetaten abgespaltener Cellulose, so ist in gleichem Zeitraum sehr deutlich Abscheidung von Kupferoxydul bemerkbar, es hat also Reduktion stattgefunden.

Tabelle II. Essigsäurebestimmungen in den Acetylcellulosen.

Nr. des Versuchs	Materialmenge	Methode der Verseifung	Dauer der Verseifung	Menge der Essigsäure in g	Essigsäure in %
Lederer	1a	4,7062 alkalisch	48 Stdn.	2,73	58,0
	1b	4,4800 „	36 „	2,56	58,0
	2a	4,3230 sauer	48 „	2,72	62,4
	2b	4,2532 alkalisch	36 „	2,64	62,0
	3a	3,8316 „	48 „	2,33	60,7
	3b	4,0011 „	48 „	2,52	62,9
Bayer	3c	4,3680 sauer	60 „	2,77	63,3
	1a	2,2970 „	60 „	1,42	61,9
	1b	4,2342 alkalisch	48 „	2,63	62,0
	1c	4,3950 „	36 „	2,63	60,0
	1d	4,4600 „	36 „	2,69	60,2
	1e	4,1872 sauer	36 „	2,51	60,0
	2a	5,2156 alkalisch	48 „	3,09	59,2
	2b	5,5613 „	48 „	3,29	59,1

Tabelle III. Bestimmung des Reduktionsvermögens der Verseifungsprodukte der Acetylcellulosen.

Versuchs-Nr.	Essigsäure in %	Menge der Acetylcellulose	Menge der abgetrennten Cellulose	Abgetrenntes Kupfer	Kupfer in %
Lederer 1b	58,0	4,4800	1,8816	0,1142	6,1
„ 1c	58,0	4,1174	1,7493	0,1105	6,3
„ 2b	62,0	4,2532	1,6162	0,1011	6,2
„ 2c	62,0	4,2003	1,5961	0,1045	6,5
„ 2d	62,0	4,3547	1,6548	0,1049	6,3
„ 3a	62,3	3,8316	1,4445	0,0918	6,3
„ 3d	62,3	4,1499	1,5645	0,1034	6,6
Bayer 1b	60,8	4,2342	1,6598	0,0853	5,1
„ 1c	60,8	4,3950	1,7228	0,0935	5,4
„ 1d	60,8	4,4600	1,6883	0,0989	5,8
„ 2a	59,2	5,2156	2,1384	0,1342	6,3
„ 2b	59,1	5,5613	2,3333	0,1371	5,9
„ 2c	59,0	4,2257	1,7325	0,1001	5,8

Tabelle IV. Bestimmung des durch Gegenwart von Hydratcellulosen festgehaltenen Kupfers; korrigierte Kupferzahlen.

Versuchs-Nr.	Menge der abgetrennten Cellulose	Kupfermenge, von der Hydratcellulose festgehalten	Hydratkupfer in %	Kupferzahl des Ausgangsmaterials	Korrigierte Kupferzahl
Lederer 3a	1,4445	0,0150	1,0	1,2	4,1
„ 3b	1,5645	0,0164	1,0	1,2	4,4
Bayer 2a	2,1384	0,0187	0,9	1,2	4,2
„ 2b	2,3333	0,0185	0,8	1,2	3,9
„ 2c	1,7325	0,0142	0,8	1,2	3,8

Tabelle V. Reduktionsvermögen der Verseifungsprodukte von Acetylcellulosen nach Morck, Little und Walker (mit reiner Phenolsulfonsäure).

Menge der Acetylcellulose	Essigsäure in %	Menge der abgetrennten Cellulose	Abgetrenntes Kupfer	Kupfer in %
6,0847	60	2,4339	0,1340	5,5
3,7545	60	1,5018	0,0800	5,3
8,3320	60	3,4328	0,0480	1,4

Da die Kupferzahl des Ausgangsmaterials 1,2 beträgt, sind von 5,4 (1,4 + 1,2) abziehen; die „korrigierte“ Kupferzahl ist 2,8.

Tabelle VI. Bestimmung des Reduktionsvermögens der Verseifungsprodukte von Acetylcellulosen nach dem Verfahren von Knoll & Co.

Versuchs-Nr.		Essigsäure in %	Menge der Ace- tylcellulose	Menge der ab- geschiedenen Cellulose	Abgeschiede- nes Kupfer	Kupfer in %
Ferrosulfat	1	61	5,9081	2,3042	0,1200	5,2
	2c	61	4,1436	1,6160	0,0720	4,5
Diäthylaminsulfat	1a	60	4,7531	1,9012	0,0908	4,7
	1b	60	4,1216	1,6487	0,0776	4,7
	2a	60	4,4178	1,7671	0,0771	4,4
Ammoniumsulfat	1a	61	5,3628	2,0915	0,0897	4,3

Tabelle VII. Bestimmung des durch Gegenwart von Hydratcellulosen festgehaltenen Kupfers; korrigierte Kupferzahlen. Acetylcellulosen nach Knoll & Co.

Versuchs-Nr.	Menge der Acetylcellulose	Menge der abgetrennten Cellulose	Kupfermenge, v. d. Hydratcellulose festgehalten	Hydratkupfer in %	Kupferzahl des Ausgangsmaterials	Korrigierte Kupferzahl
Ferrosulfat	2a	4,1984	1,6374	0,0263	1,6	1,2
	2b	4,5100	1,7589	0,0313	1,8	1,2
Diäthylaminsulfat	2b	3,0971	1,2388	0,0181	1,5	1,2
Ammoniumsulfat	1b	5,5126	2,1499	0,0332	1,5	1,2

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Über eine Verbesserung der R. Fresenius'schen Methode zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes von Gasen.

Von Prof. Dr. F. HENRICH in Erlangen.

(Eingeg. 11./I. 1909.)

Bis zum Jahre 1904 waren die Gasgemische, die den Wiesbadener Thermalquellen entströmen, nur in relativ primitiver Weise analysiert worden. Die Kohlensäure hatte R. Fresenius¹⁾ in der Weise bestimmt, daß er das Gas in graduerten Meßzylindern auffing, über Quecksilber absperrte und dann mit Kalilauge behandelte. Aus der Größe der Absorption wurde auf das Volumen der Kohlensäure geschlossen.

Als ich 1904 meine Untersuchungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen begann, erwies es sich bald als wünschenswert, die Gase nach neueren Methoden zu analysieren²⁾. Es

1) Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1850, 177 u. 1886, 15.

2) Diese Z. 18, 1011 (1905); Berl. Berichte 31, 4196 (1908).