

Die Ansicht Schwalbes, daß verd. Säuren hydrolysierend wirken, wird vollständig unhaltbar, wenn man folgendes bedenkt:

1. Wässrige, 1%ige Säurelösungen hydrolysieren Cellulose kaum.

2. Alkoholische (Methyl- und Äthylalkohol) Lösungen hydrolysieren nur sehr langsam, und zwar ist die Hydrolysiergeschwindigkeit direkt abhängig von ihrer Dissoziierungsfähigkeit.

3. 1%ige Lösungen von Säuren in Lösungen, welche überhaupt nicht dissoziierend wirken, hydrolysieren schnell.

Meines Erachtens geht hieraus doch sehr klar hervor, daß die nicht ionisierte, also molekulardisperse Säure die Hydrolyse bewirkt.

Im Anschluß an diese Bemerkungen möchte ich darauf hinweisen, daß den Adsorptionsverbindungen oder mit dem übergeordneten van Beemelenischen Ausdruck „Adsorptionsverbindungen“ richtiger ausgedrückt, wahrscheinlich eine sehr große Rolle zukommt. Sie scheinen sich bei fast allen Reaktionen primär zu bilden und als Katalysatoren zu wirken, indem sie die nachfolgenden chemischen Reaktionen einleiten bzw. beschleunigen.

So wird die Hydrolyse der Cellulose folgendermaßen verlaufen.

Kommt Cellulose mit fein verteilter molekulärer Säure in Berührung, so entsteht eine Verbindung von Säure und Cellulose, und zwar ist die Menge des Säurebestandteils abhängig von der etwa vorhandenen Menge dissoziierend wirkenden Wassers. Bei wenig Wasser, so daß die Säure genügend molekulardispers ist, wirkt sie katalytisch, indem sie die Vereinigung von Wasser und Cellulose zu Hydrocellulose bewirkt.

Bei einem Überschuß von Säure, namentlich Schwefelsäure, geht die Cellulose in Lösung, wobei sie ein Hydrat bildet, das aber mit der mercerisierten Cellulose, die man ebenfalls als Hydratcellulose bezeichnet, nicht ganz identisch zu sein scheint.

Analog hiermit verhält sich die Bildung von Celluloseacetat. Primär entsteht wieder eine Adsorptionsverbindung, welche die Acetylierung bewirkt. Die von Schwalbe nachgewiesene Hydrolyse scheint erst als tertärer Vorgang aufzutreten, da sonst Hydrocellulose in Essigsäure-anhydrid ohne Zusatz von Kontaktsubstanzen löslich sein müßte.

Wie neuerdings gezeigt worden ist, entstehen auch bei der Einwirkung von Salpetersäure in schwächerer Konzentration auf Cellulose wohl charakterisierte Adsorptionsverbindungen. Bei stärkerer Salpetersäure, d. h. bei Gegenwart einer relativ größeren Anzahl von HNO_3 -Molekülen geht alsdann die Esterifizierung als sekundärer Vorgang vor sich. Daß die bei der Nitrierung vorhandene Schwefelsäure, die als wasserentziehendes Mittel wirken soll, eine eventuelle Hydrolyse, d. h. einen Eintritt von Wasser in das Cellulosemolekül nicht verhindern kann, ersieht man daraus, daß absolut trockene Cellulose, über Schwefelsäure aufbewahrt, aus dieser Wasser anzuziehen vermag. Auch bei der Mercerisierung tritt der Einfluß der Adsorptionsverbindung deutlich auf. Ätznatron, sowie gewisse mercerisierend wirkende Salze werden ad-

sorbiert, sie bewirken hierbei eine Längsschrumpfung und damit Quellung der Faser, die auch nach dem Auswaschen, also nach der Zerstörung der Adsorptionsverbindung bestehen bleibt. Wäscht man nicht aus, so bewirkt diese Verbindung, namentlich wenn NaOH im Überschuß vorhanden war, bei der Gegenwart von Schwefelkohlenstoff die Bildung von Cellulosexanthogenat.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen betreffs des Rührers. Schwalbe gibt an, daß der Rührer bei seinem Apparat zur Kupferzahlbestimmung nur einmal in drei Jahren gebrochen sei. In einem Hochschullaboratorium liegen die Verhältnisse aber so, daß die Praktikanten mit ihrem eigenen Geldbeutel dafür büßen müssen, wenn ihnen die Apparatur zerbricht. Anders ist es aber, wenn mehr oder weniger geschulte Leute täglich mit einer derartigen Apparatur Betriebsanalysen in Fabrik-laboratorien machen müssen. Wenn ein Rührer nicht unbedingt notwendig ist, so läßt man ihn natürlich weg. Schleimige Cellulosen brauchen in der Technik nicht auf ihre Reduzierfähigkeit untersucht zu werden. Man ist froh, wenn man bei derartigen Substanzen, wie Hemicellulosen usw., nur ihr Gewicht bestimmt und dies nicht zu groß findet, da sie durchgehends einen für die Fabrikation von Celluloseprodukten unerwünschten Körper darstellen.

[A. 242.]

Über Hydrocellulose.

Von CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

(Eingeg. d. 7.12. 1910.)

Im vorstehenden Aufsatz macht Jentgen mir den Vorwurf, daß ich verabsäumt hätte, meine Anschauung auch verd. Säuren können Hydrocellulosebildung hervorrufen, experimentell zu stützen. Ich sehe keine Veranlassung, Versuchsergebnisse zu veröffentlichen, die lediglich das bestätigen, was Girard schon 1881 ausführlich festgestellt hat, und was die tägliche Erfahrung der Praxis lehrt.

Herr Jentgen verwahrt sich jetzt dagegen, daß er behauptet habe, in der Kälte könne keine Hydrocellulose mittels verd. Säure entstehen. Er hat aber doch S. 1541 dieser Z. betont, daß die mit verd. Säure durchtränkte Cellulose stundenlang bis zur völligen Trockenheit erhitzt werden müsse, damit die Säure konzentriert wird. Nach Jentgen muß die Säure konzentriert und molekular sein; da sie beides in der Kälte nicht werden kann, wie ich durch Rechnung nachgewiesen habe, so war wohl der Hinweis auf die Zerstörung von Baumwollcellulose durch verd. Säuren in der Kälte gerechtfertigt. Jentgen bezweifelt zwar die Rechnung, gibt aber nicht an, warum. Er hält es dagegen für sehr wahrscheinlich, daß die Säure molekular dispers absorbiert wird. Aber wo ist der Beweis? Besonders für diejenigen Fälle, in denen nach Girard die Säurekonzentration nur noch $1/1000\%$ beträgt, gegen die 3%, die ich in Rechnung gebracht habe!

Jentgen schiebt mir ferner die Beweislast zu für meine Vermutung, daß in Methyl- und Äthyl-

alkohol die Hydrolyse deswegen nicht vor sich geht, weil Esterbildung anzunehmen sei. Ich bin der Ansicht, daß J e n t g e n zur Stütze seiner Theorie den Nachweis zu führen hat, daß die so nahe liegende Vermutung der Esterbildung ausgeschlossen sei. Aus J e n t g e n s erster Mitteilung war ein solcher Nachweis nicht zu ersehen, aus der vorstehenden Mitteilung könnte man fast den Schluß ziehen, daß J e n t g e n sich nunmehr durch Titration der Säurekonzentration von der Esterbildung überzeugen wollte. Da aber kleine Estermengen bei Alkalizusatz leicht verseift werden, ist die Gefahr groß, daß die Säurekonzentrationen höher gefunden werden, als sie in Wirklichkeit sind. Die Ester m e n g e hat J e n t g e n jedenfalls nicht bestimmt; „Spuren von Ester will er ja auch nicht abstreiten.“

Bezüglich der Spaltung von Neutralsalzen durch Baumwolle gibt J e n t g e n jetzt zu, daß tatsächlich Spaltung vorkommt; in der ersten Mitteilung vertrat J e n t g e n noch die gegenteilige Ansicht. Ich habe in verschiedenen Veröffentlichungen, abgesehen von meinen Versuchen über Hydrolyse bei Acetylierung mit Neutralsalzen hervorgehoben, daß schon R u n g e die Spaltung des Alauns durch Baumwolle beobachtet hat; auffällig bleibt jedenfalls, daß nicht die Salze starker Basen, sondern nur die Salze leicht dissoziierbarer Metallsalze zur Hydrolyse Anlaß geben.

Wenn J e n t g e n schließlich meine Anschauung, daß verd. Säuren hydrolysiert wirken, für ganz unhaltbar erklärt, wie will er diese Behauptung aufrecht erhalten gegenüber der oben schon erwähnten G i r a r d s chen Feststellung, daß 1/1000% Säure zur Hydrolyse genügt? Da in 100 g Baumwolle 5—7% Wasser sind, kommen 0,001 g Säure auf 5 g Wasser, die Säure ist also 0,02%ig. Also auch hier müßte nach J e n t g e n die Baumwollfaser die Schwefelsäure aus der Lösung herausholen! Der Beweis fehlt.

J e n t g e n konstatiert, daß die mit starker Schwefelsäure entstehende Hydratcellulose nicht ganz identisch zu sein scheint mit mercerisierter Cellulose, eine Tatsache, die ich mehrfach durch quantitative Bestimmungen belegt habe. Erst jüngst habe ich mit S c h u l z¹⁾ wieder Zahlen gegeben, die dartun, daß bei der Pergamentisierung usw. stets sehr deutliche Hydrolyse auftritt.

J e n t g e n meint, bei der Acetylierung sei die Hydrolyse ein tertärer Vorgang, weil sonst Hydrocellulose in Essigsäureanhydrid löslich sein müsse. Tatsächlich löst sich, wie schon G i r a r d festgestellt hat, Hydrocellulose in siedendem Essigsäureanhydrid. Aber ganz abgesehen davon ist nicht recht einzusehen, warum die Hydrolyse ein tertärer Vorgang sein muß. Ich behaupte auf Grund eines größeren, zum Teil noch unveröffentlichten Versuchsmaterials, daß vielmehr die Hydrolyse der Acetylierung vorausgeht.

Endlich nochmals der Rührer! J e n t g e n meint, die Kosten scheuenden Praktikanten machen den geringen Verbrauch an Rührern (1) in drei Jahren erklärlich. Ich glaube, in den Fabrik-laboratorien wird das durch Geschicklichkeit und Routine ausgeglichen, die Amortisation aber

für einen Zentrifugalrührer in drei Jahren (Kosten 3,50 M) kann jedes Fabrik-laboratorium tragen, auch kann man sich mit einem aus Glasstab für wenige Pfennige herstellbaren Rührer begnügen. Ein solcher ist sogar für die Untersuchung der losen Baumwolle im Fabrik-laboratorium, wenn genügend langsam laufend, dem Zentrifugalrührer vorzuziehen. Letzterer bewährt sich bei der übrigens auch im Fabrik-laboratorium vorkommenden Untersuchung der schleimigen, sich aus Acetaten abscheidenden Cellulose. Wenn Herr J e n t g e n ohne Rührer auskommt, um so besser; am Wesen der Methode ist ja damit nichts geändert.

[A. 252.]

Über die „blaue Säure“ (Raschigs Nitrosisulfosäure). Erwiderung an Herrn Raschig.

Von Prof. Dr. WILHELM MANCHOT (Würzburg).

(Eingeg. 18./12. 1910.)

Kürzlich habe ich in dieser Z.¹⁾ auseinander gesetzt, daß die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupfer- und Eisensalzen nicht Salze der „blauen Säure“ sind, sowie ferner, daß die Natur der letzteren, welche R a s c h i g als Nitrosisulfosäure bezeichnet, nach Zusammensetzung und Konstitution durchaus unaufgeklärt ist.

In seiner Erwiderung²⁾ gibt nun R a s c h i g zunächst zu, daß ich bezüglich der Zusammensetzung der blauen Säure recht habe. Das ist schon eine wesentliche Konzession. Er schränkt dieselbe allerdings gleich wieder ein, indem er sagt, daß man „bezüglich der Zusammensetzung auf Vermutungen angewiesen war,“ aber „diese Vermutungen . . . verdichteten sich zusammen zu einem Grade der Gewißheit,“ dem gegenüber meine Darstellung, daß für die Zusammensetzung von R a s c h i g s Nitrosisulfosäure nur seine Untersuchung der Stickoxydverbindung des Kupfersulfats die Basis bilde, nicht zutreffe. Da aber R a s c h i g doch gewiß selbst nicht behaupten will, daß qualitative Vermutungen sich zu einer quantitativen Analyse verdichten können, so bleibt tatsächlich dennoch seine Untersuchung dieses Kupfersalzes die einzige quantitative Angabe, welche R a s c h i g mitgeteilt hat, wenigstens ist weder in seiner Erwiderung, noch in seinen früheren Publikationen eine andere quantitative Bestimmung aufzufinden. Aber auch für den qualitativen Zweck tritt in R a s c h i g s Publikationen dieses Kupfersalz überall als Universal-mittel für den Nachweis von „Nitrosisulfosäure“ auf.

Dieses Kupfersalz scheidet nun als Beweismittel deshalb aus, weil die Fähigkeit, Stickoxydverbindungen zu bilden, auch anderen Salzen des Kupfers, z. B. dem Chlorid, eigen ist, ganz analog wie sowohl Ferrochlorid als -sulfat Stickoxyd binden.

R a s c h i g sucht in seiner Erwiderung diesen ihm sehr unbequemen Einwand dadurch zu umgehen, daß er wenigstens die Stickoxydverbindungen

1) Diese Z. 23, 2113 (1910).

2) Diese Z. 23, 2248 (1910).