

Nummer	Ol	T Temperatur	Dichte bei neben- stehender T	Brechungs- exponent bei neben- stehender T	Spezi- fische Refraktion	Versel- fungs- zahl	Jodzahl	Mittlere Molekular- refraktion		
1	Leinöl	1	18°	0,9313	1,4800	0,5154	194,3	160,0	446	
2	"	2	18°	0,9339	1,4810	0,5150	192,4	160,3	450	
3	"	3	18°	0,9305	1,4795	0,5155	193,3	161,1	448	
4	"	4	18°	0,9321	1,4800	0,5149	194,0	153,3	446	
5	"	5	18°	0,9336	1,4800	0,5141	193,5	150,4	446	
6	"	6	22,5°	0,9290	1,4800	0,5167	194,7	150,4	446	
7	Cottonöl	1	23°	0,9215	1,4730	0,5133	198,9	108,7	434	
8	"	2	19°	0,9186	1,4710	0,5127	197,0	101,7	437	
9	"	3	19°	0,9196	1,4715	0,5127	196,5	109,3	438	
10	Rüboöl	1	18°	0,9169	1,4735	0,5164	172,8	99,8	502—503	
11	"	2	18°	0,9179	1,4735	0,5159	176,8	105,5	490—492	
12	"	3	18°	0,9058	1,4725	0,5216	174,1	99,1	503	
13	"	4	18°	0,9131	1,4735	0,5186	175,4	98,6	491	
14	"	5	18°	0,9128	1,4710	0,5159	177,8	93,3	488	
15	Hederichöl		18°	0,9236	1,4730	0,5121	177,0	107,2	487	
16	Maisöl		23°	0,9234	1,4745	0,5139	192,6	117,6	448	
17	Olivivenöl		15°	0,9152	1,4671	0,5103	190,8	81,9	449	
18	"	2	15°	0,9180	1,4671	0,5088	191,2	82,2	447	
19	"	3	15°	0,9140	1,4670	0,5109	192,8	79,0	445	
20	"	4	15°	0,9121	1,4670	0,5120	192,8	81,8	446	
21	"	5	15°	0,9145	1,4670	0,5107	191,9	82,9	449	
22	Sojaöl		1	0,9235	1,4731	0,5124	192,2	125,3	447	
23	"	2	15°	0,9240	1,4732	0,5121	191,7	125,0	449	
24	"	3	15°	0,9264	1,4741	0,5118	191,2	130,2	451	
25	"	4	15°	0,9230	1,4735	0,5130	191,3	134,8	451	
26	"	5	15°	0,9242	1,4735	0,5123	192,0	135,5	449	
27	"	6	15°	0,9231	1,4745	0,5140	192,2	134,6	449	
28	Sojaöl mit Cottonöl		7	15°	0,9270	1,4738	0,5111	191,6	132,5	
29	"	8	15°	0,9287	1,4745	0,5109	192,0	134,2	448	
30	"	9	15°	0,9240	1,4740	0,5129	192,6	135,6	448	
31	Klauenöl		15°	0,9177	1,4679	0,5099	185,3	82,8	462	
32	Sesamöl		1	23°	0,9195	1,4730	0,5144	192,6	—	449
33	"	2	23°	0,9189	1,4725	0,5142	189,4	—	456	
34	"	3	23°	0,9185	1,4730	0,5149	193,2	—	448	
35	"	4	23°	0,9192	1,4725	0,5140	192,1	—	449	
36	"	5	23°	0,9195	1,4730	0,5144	192,6	—	449	
37	"	6	23°	0,9193	1,4725	0,5139	193,1	—	447	
38	"	7	18°	0,9234	1,4730	0,5122	188,3	103,9	457	
39	Erdnußöl		1	22°	0,9139	1,4700	0,5143	191,3	—	451
40	"	2	22°	0,9328	1,4750	0,5092	192,3	99,9	445	

## III. Sesamöl. 4.

$$D(P)^{23^\circ} = 0,9192 \quad n^{23^\circ} = 1,4725 \quad V = 192,1$$

$$M = 874,5$$

$$\frac{n-1}{P(P)} = 0,5140 \quad \frac{(n-1)M}{D(P)} = 449,5$$

$$D(P)^{23^\circ} = 0,9192 \quad n^{18^\circ} = 1,4730$$

$$\frac{n-1}{D(P)} = 0,5146 \quad \frac{(n-1)M}{D(A)} = 450,0.$$

Das Beispiel III erweist, daß ein Unterschied von wenigen Graden in Temperaturen, bei welchen das Brechungsvermögen und die Dichte festgestellt werden, nicht von so bedeutendem Einfluß ist, daß die spezifische Refraktion oder die mittlere Molekularrefraktion sich wesentlich ändern. — Es genügt daher, will man letzteren Wert feststellen, die Zimmertemperatur zu wählen.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der mittleren Molekularrefraktion auf Einheiten abgerundet. Der Brechungsindex ist bei weißem Tageslichte in einem Zeißschen Apparate festgestellt. Auffallend sind die hohen Verseifungszahlen bei amerikanischen Baumwollsamenölen und die niedrigen Verseifungszahlen bei zwei Sesam-

ölen, deren Provenienz nicht festgestellt werden konnte, und deren Echtheit nicht zweifellos ist. Die Zahlen wurden, um Zufälligkeiten auszuschalten, durch Wiederholungsversuche kontrolliert. Die Daten von 17 Ölen hat mit gütiger Erlaubnis des Herrn Hofrates Dr. F. Daffert mir die K. K. landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation in Wien zur Verfügung gestellt, wofür ich hiermit bestens danke.

## Über die Einwirkung von Wasser und Alkali auf Baumwollcellulose.

Von CARL G. SCHWALBE und MICHAEL ROBINOFF.

(Eingeg. 4.1. 1911.)

Vorläufige Mitteilung.<sup>1)</sup>

Tauß<sup>2)</sup> hat im Jahre 1889 behauptet, daß Cellulose beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Tem-

<sup>1)</sup> Bei eingehenderem Studium der in der Überschrift genannten Reaktion wurde eine Reihe allgemeiner interessanter Beobachtungen gemacht, die im folgenden schon vorweg mitgeteilt werden

peraturen in Hydrocellulose übergehe. Eine Nachprüfung der T a u B s c h e n Angaben scheint bisher nicht erfolgt zu sein. Wir fanden, daß die Bildung von Hydrocellulose, d. h. stark reduzierender Substanz nur dann eintritt, wenn man, wie T a u B es getan, eine schon etwas chemisch veränderte Cellulose, nämlich Filtrerpapier oder eine zu stark ge-

bleichte Cellulose anwendet. Geht man aber von völlig reiner Cellulose aus, die weder Druckkochung, noch starke Bleiche durchgemacht hat, so ist die Hydrolyse selbst bei 20 Atm. Druck nur gering. Über 150° wird die Zersetzung der Cellulose merklich; man sollte also höhere Temperaturen als 150° nach Möglichkeit vermeiden.

Tabelle I.

Ausgangs-material	Temperatur des Wassers	ca. 20°	100°	105°	120°	135°	150°	165°	179°	213°
Cellulose rein	Korrigierte Kupferzahl	0,042	0,109	0,114	0,127	0,153	0,19	0,26	0,30	—
Cellulose bei der Bleiche beschädigt	do.	0,368	0,312	—	0,331	0,40	0,479	1,43	1,78	3,43

Um eine reine Baumwollcellulose zu erhalten, die durch Druckkochung noch nicht gelitten hat, sind wir von einem sehr reinen, ungebleichten Makokardenband ausgegangen, haben es nach einer Vorschrift von T a m i n<sup>2)</sup> ohne Druck mit Harzseifen-Alkalilösung abgekocht, heiß gewaschen und sehr vorsichtig gebleicht. Wir haben so ein Material mit der korrigierten „Kupferzahl“<sup>4)</sup> 0,04 herstellen können.

Bei der Bleiche mit Hypochloritlösung nebst nachfolgendem „Absäuern“ mit Salzsäure (oder Essigsäure) hat sich das bemerkenswerte Resultat ergeben, daß dünnere Säure eine Erhöhung der Kupferzahl, also Oxyzellulosenbildung hervorruft. Bei einer Säurekonzentration von 0,1% war z. B.

die Kupferzahl 0,15, bei 0,01% ergab sich 0,28. Allerdings war das Weiß bei der geringeren Säurekonzentration noch reiner.

Die Einwirkung von kaltem Alkali auf Baumwollcellulose für Alkalikonzentrationen von 15 bis 30% (Mercerisation) ist in den letzten Jahren sehr eingehend studiert worden. Dagegen fehlt es an Zahlenmaterial über die Einwirkung dünnerer Alkalilaugen.

Wir fanden, daß kalte Laugen die Baumwollcellulosen am stärksten in der Konzentration von 4% angreifen; insofern als die korrigierte Kupferzahl bei dieser Konzentration ihren Höchstwert erreicht. (Tabelle II.)

Tabelle II.

Ausgangs-material	Prozentgehalt der Lauge	Wasser	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
Cellulose rein	Korrigierte Kupferzahl	0,04	0,150	0,166	0,195	0,257	0,135	0,142	0,154

Dagegen sinkt die Löslichkeit der Baumwolle stetig mit zunehmender Konzentration (von 1—8%). Bei 9 und 10%iger Lauge läßt sich die Löslichkeit nicht mehr bestimmen; es tritt eine Gewichts-

vermehrung ein, über deren Ursachen vorderhand bis zum Abschluß der Untersuchungen eine Hypothese noch nicht aufgestellt werden soll. (Tabelle III.)

Tabelle III.

Ausgangs-material	Prozentgehalt der Lauge	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%	10%
Cellulose rein	Löslichkeit in %	0,74	0,53	0,49	0,42	0,34	0,30	0,14	0,06	Gewichtszunahme	

Bei höheren Temperaturen (100° und mehr) steigt die Löslichkeit, sinkt aber mit zunehmender Konzentration. Die Löslichkeit wird recht beträchtlich bei Temperaturen über 150°.

sollen, weil sich die Vollendung der geplanten Untersuchung noch einige Zeit hinziehen wird, und wir uns ungestörte Weiterarbeit sichern möchten.

<sup>2)</sup> Dingl. Journ. 273, 276—285 (1889); 276, 411—428 (1890).

<sup>3)</sup> T a m i n, Rev. mat. col. 12, 313—320 (1908)

<sup>4)</sup> Schwalbe, diese Z. 23, 924—928 (1910).

Neben der Löslichkeit ist auch die Gummizahl bestimmt worden, d. h. das Gewicht der durch Alkohol nach dem Neutralisieren alkalischer Auszüge ausfallenden amorphen Flocken. Bei dem völlig reinen Baumwollmaterial konnten Gummizahlen überhaupt nicht erhalten werden, wohl aber bei weniger reinem, durch Bleiche usw. angegriffenem Material. Bei 150° ergaben sich nur geringe Unterschiede. Der Wert dieser Gummizahlen wird stark beeinträchtigt durch den hohen Kochsalzgehalt. Es reißen die kolloiden Flocken Kochsalz mit hernieder. Über 150° ergeben sich beträchtliche Werte für die

Gummizahl. Auch hier erscheint die Temperatur von  $150^{\circ}$  wieder als eine „kritische Temperatur“ der Baumwollecellulose.

Werden die Kupferzahlen der mit heißen Laugen behandelten Baumwollecellulosen festgestellt,

so ergibt sich — wie bei der kalten Lauge — die Konzentration von 4% als besonders verderblich<sup>5</sup>) für Baumwollecellulose zu erkennen; 3% und 5% sind weit unschädlicher. (Tabelle IV.)

Tabelle IV.

Ausgangs- material	Prozentgehalt der Lauge	Wasser	1%	2%	3%	4%	5%
Cellulose rein	Temperatur, gewöhnliche	0,042	0,150	0,166	0,195	0,257	0,135
	100°	0,109	0,180	0,20	0,262	0,528	0,168
	135°	0,153	0,142	0,17	0,395	0,89	0,285
	150°	0,190	0,10	0,15	0,28	0,70	0,12
	179°	0,30	—	0,11	0,128	0,445	0,05
	213°	—	—	—	—	—	0

Die durch 1- und 2%ige Natronlauge entstehenden Hydrolysenprodukte scheinen oberhalb  $100^{\circ}$  schon wieder einer Zersetzung zu unterliegen, denn die Kupferzahlen nehmen ab; bei den Konzentrationen von 3% und mehr tritt diese Abnahme (Zersetzung) erst oberhalb  $135^{\circ}$  auf.

Vielleicht ist die Abnahme der Hydrolyse bei Konzentrationen von 5% und mehr auf Rechnung beginnender Mercerisation zu setzen. Während noch Lauge von 4% stark hydrolysiert, tritt bei der Lauge von 5% die Hydrolyse zugunsten der Hydratisierung (Mercerisation) zurück.

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich für die Praxis, daß man beim Bäuchen der Baumwolle Temperaturen über  $150^{\circ}$  und die kritische Laugenkonzentration von 4% vermeiden soll. Beim Bleichen sind zum Absäuern Säurekonzentrationen von 0,1% ausreichend; ja mit niedrigerer Konzentration wird das Weiß noch besser, allerdings unter gewisser Erhöhung des Oxycellulosegehaltes.

Wir setzen die Untersuchungen in Richtung auf die Hydrolysiergehswindigkeit, und die damit in Beziehung stehenden Hydratisierung fort; auch die chemischen Veränderungen der Baumwollecellulose bei vollständiger und unvollständiger Mercerisation sollen noch näher studiert werden: nicht nur in Anwendung auf Mako-Baumwolle, sondern auch andere Baumwollrassen. Es scheint z. B. amerikanische Baumwolle weit höhere Kupferzahlen zu haben als ägyptische. Wir beabsichtigen, auch die Veränderungen zu studieren, die Baumwollecellulose bei technischer „Bäuche“ mit verschiedenen Alkalikonzentrationen erleidet.

Darmstadt.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

[A. 2.]

## Flüssigkeitsstandmesser.

Von Dr. Ing. RICHARD.

(Eingeg. 31./12. 1910.)

Recht häufig steht man in chemischen Betrieben vor der Aufgabe, eine Reihe von Bottichen, offene und geschlossene, unter Druck und Vakuum befindliche Kessel auf ihren Flüssigkeitsstand

prüfen zu müssen, sei es nun, um einen Bestand aufzunehmen, oder um Mischungen verschiedener Flüssigkeitsmengen in einem Kessel vorzunehmen usw. Das Anbringen eines Wasserstandrohrs, welches seitliche Durchbohrungen des Kessels voraussetzt, ist oft unmöglich, oft mit Betriebsschwierigkeiten verknüpft. Da hilft man sich im allgemeinen durch Abstechen der Flüssigkeitsstände mit Meßstäben, Meßröhren usw. Diese Messungen sind häufig unbequem, zeitraubend und fehlerhaft, entweder der Meßstab wird nicht ganz vertikal in die Flüssigkeit getaucht oder die Benetzungsstelle ist nicht fettfrei, und die Flüssigkeit adhäriert nicht an der richtigen Stelle oder aber die Flüssigkeitsoberfläche ist mit einer Schicht von Schmutz oder Schaum bedeckt. Wenn endlich mehrere Flüssigkeitsstände in kurzer Zeit — bei der Aufnahme eines Bestands — festgestellt werden sollen, so hat man für gründliche Reinigung der Meßstäbe Sorge zu tragen. Das ist namentlich, wenn saure und ätzende Flüssigkeiten zu messen sind, keine angenehme Aufgabe. Ätzungen der Haut und Beschädigung der Kleider sind häufige Begleiterscheinungen.

Die geschilderten Übelstände werden vermieden, wenn man einen Flüssigkeitsmesser besitzt, welcher beliebig für verschiedene Bottiche oder Kessel verwendbar ist, und welcher ebenso als ständiger wie als periodischer Flüssigkeitsstandmesser zu verwenden ist.

Die im folgenden kurz beschriebene und anschaulichte Vorrichtung soll diesem Zweck dienen; sie ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, Karolinenstraße 13, hergestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Tauchrohr a (Abb. 1), welches mit einem



<sup>5</sup>) Es ist in dieser Hinsicht auch bemerkenswert, daß Scheurer (Bull. Mulhouse 58, 362 [1888]) festgestellt hat, daß 4%ige Lauge beim Bäuchen die Baumwolle stärker in der Festigkeit zurückgehen läßt als 2- und 8%ige Lauge.