

lang auf dem Wasserbade mit heißem Wasser digeriert und erschöpfend ausgewaschen, dann bei 30–40° getrocknet.

5 g Hydrocellulose werden in ein Gemisch aus 20 g Eisessig, 20 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Schwefelsäure eingetragen; Anfangstemperatur 13,5°, Maximaltemperatur 27°; Eintragsdauer 15 Min. Aufgearbeitet nach 7 Min. mit Eiswasser. Obwohl 52,4% Hydrocellulose umgewandelt sind, kein Reduktionsvermögen, obwohl die Kupferzahl des Ausgangsmaterials 4,4 beträgt. Beim Aufarbeiten mit Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch ist das Ergebnis natürlich auch völlig negativ⁹⁾.

III. Reaktionsgeschwindigkeit der Acetylierung von Cellulose und Hydrocellulose.

a) Cellulose. 5 g Baumwolle, lufttrocken, werden in ein Gemisch aus 20 g Eisessig, 20 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Schwefelsäure eingetragen. Eintragsdauer 2 Min. Anfangstemperatur 15,5°, Maximaltemperatur 20°. Nach 5 Min. aufgearbeitet mit Eisessig-Essigsäureanhydrid¹⁰⁾. Aus der Rückstandsbestimmung ergibt sich, daß 16,45% Baumwolle umgewandelt sind.

b) Hydrocellulose. 5 g Hydrocellulose werden in ein Gemisch aus 20 g Eisessig, 20 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Schwefelsäure eingetragen. Eintragsdauer 2 Min. Anfangstemperatur 16°, Maximaltemperatur 27°. Nach 5 Min. mit Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch aufgearbeitet. Aus dem Rückstand berechnet sich die Menge der umgewandelten Hydrocellulose zu 74%.

c) Acetylierung von Gemengen von Cellulose und Hydrocellulose. Baumwollcellulose wird mit Hydrocellulose, die in Wasser aufgeschlämmt ist, durchtränkt, abgesaugt und getrocknet. Kupferzahl 1,08. 10 g dieses Gemisches werden mit einem Gemenge von 80 g Eisessig, 80 g Essigsäureanhydrid und 2 g Schwefelsäure übergossen. Anfangstemperatur 12°. Nach 14 Min. mit Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch aufgearbeitet. Kupferzahl des Rückstandes 0,72, abzüglich an Hydratkupfer 0,69, korrigierte Kupferzahl 0,03. Die korrigierte Kupferzahl der als Ausgangsmaterial verwendeten Baumwolle ist 0,45–0,36 = 0,09. Es ist also sämtliche Hydrocellulose verschwunden.

IV. Hydrolyse von Baumwolle mit schwefelsäurehaltigem, 100%igem Eisessig.

5 g Baumwolle bei 100° getrocknet, werden in 40 g 100%igem Eisessig, der mit 0,5 g Schwefelsäure versetzt ist, eingetragen und in verschlossenem Glase bei 30° 5 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird in Wasser gegossen, sofort völlig säurefrei gewaschen, getrocknet und dann Kupferzahl bestimmt. Kupferzahl 3,3; 2,9. [A. 84.]

Darmstadt. Institut für organische Chemie an der Technischen Hochschule.

⁹⁾ Auch hier entstehen wasserlösliche Acetate.

¹⁰⁾ Da es darauf ankommt, den Rückstand möglichst genau zu bestimmen.

Zur Kenntnis der Cellulose: Über Hydrocellulose.

Von CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

(Eingeg. 4./5. 1911.)

Jentgen hat in einer im vorigen Jahre (diese Z. **23**, 1541 [1910]) erschienenen Abhandlung, gestützt auf eine Reihe von Hydrolysierversuchen vorzugsweise mit Salzsäure bzw. Schwefelsäure versetztem Eisessig, Alkohol, Äther u. dgl. die Hypothese entwickelt, daß die Säure bei der Hydrolyse molekulardispers sein müsse, daß verd. Säure nicht hydrolysiere. Versuche der Darstellung von Hydrocellulose mit verd. wässriger Säure hat Jentgen anscheinend nicht durchgeführt, zum mindesten nicht den experimentellen Nachweis erbracht, daß bei der bekannten Girard'schen Darstellungsmethode mit wässriger Schwefelsäure die Säure molekulardispers ist. Er hat dies nur geschlossen aus einer ungenauen Interpretation der Darstellungsvorschrift. Er behauptete nämlich, daß man stundenlang bis zur völligen Trockne erhitzen müsse, wodurch die Säuren ja konzentriert werden, so daß, wie leicht einzusehen, die Reaktion eine Folge der Einwirkung konz., d. h. molekularer Säure sei. Ich habe nun Jentgen schon (diese Z. **23**, 2030 [1910]) darauf hingewiesen, daß eine völlige Trockne beim Girardverfahren gar nicht beabsichtigt wird, indem man ja im geschlossenen Gefäß arbeitet. Ich habe in einem Beispielsfall gezeigt, daß bei der üblichen Verwendung 3%iger Schwefelsäure die Säurekonzentration in bezug auf Wasser etwa 30%ig beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß ist. Jentgen hat in einer Erwiderung (diese Z. **24**, 11 [1911]) diese Rechnung als sehr zweifelhaft bezeichnet, in einer neuerlichen Replik (diese Z. **24**, 584 [1911]) bezeichnet er sie als nicht richtig. Irrenden Beweis für diese Behauptung beizubringen, hält Jentgen nicht für nötig. Die 30%ige Säure meiner Rechnung enthält eben genügend molekulardispers Säure; der hygroskopische Feuchtigkeitsgehalt der Baumwolle spielt dabei als etwaiges Verdünnungsmittel der adsorbierten molekularen Säure keine Rolle. Es ist, wie Jentgen in einer früheren Auslassung bemerkt, sehr wahrscheinlich, daß die Säure molekulardispers adsorbiert wird. Das sind bloße Behauptungen, für die jeder Beweis fehlt. Jentgen müßte doch den Nachweis führen, daß bei der 30%igen Säure trotz der Dissoziation noch genügend molekulardispers Säure vorhanden ist, oder daß aus einer solchen Lösung Säure adsorbiert wird. Jentgen hat über die Größe dieser Adsorption, ebenfalls ein für seine Hypothese wichtiges Moment keine experimentelle Angabe gemacht. Aus den Untersuchungen von Vignon (Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 550–552 [1906]) ist bekannt, daß aus einer 1%igen und 1/10%igen Lösung von Schwefelsäure nichts adsorbiert wird, während aus Barytlösung Base aufgenommen wird. Die Versuchsanordnung Vignons weicht von der bei Darstellung der Hydrocellulose nach Girard üblichen ab: Girard tränkt mit Säure, schleudert ab und trocknet einige Zeit an der Luft; Vignon hat ausgewaschen, wobei die Säure wieder herausgeht, weil sie im Gegensatz zur Base nicht adsorbiert ist. Es wäre ja nun denkbar, daß beim Ver-

weilen von Baumwolle in Säurelösung trotzdem adsorbiert und die adsorbierte Säure erst durch das Auswaschen entfernt wird. Jentgen ist aber bisher die Angabe solcher sehr interessanter Daten schuldig geblieben, er begnügt sich mit der Behauptung.

Nun habe ich ferner schon (diese Z. 24, 13 [1911]) darauf aufmerksam gemacht, daß Hydrocellulosebildung nicht nur mit 3%iger Schwefelsäure, sondern nach Girard sogar schon mit $\frac{1}{1000}$ %iger Säure durchgeführt werden kann. Die Berechnung der Säurekonzentration ergibt dann, daß bei 5% hygroskopischer Feuchtigkeit die Säure höchstens nur 0,02%ig ist. Nach Jentgen muß offenbar auch in einer solch dünnen Säure noch genügend molekulardispers Säure vorhanden sein; wie aber aus der Berechnung mit Hilfe der molekularen Leitfähigkeit und der Wanderungsgeschwindigkeit hervorgeht, ist sie fast völlig dissoziiert. Jentgen vermißt (diese Z. 24, 585 [1911]) in Girards Originalmitteilung Angaben über das Verhältnis von Säure zu Baumwolle. Anscheinend kennt Jentgen die Originalabhandlung (Ann. Chim. [5] 24, 337 bis 334 [1881]) nicht. Es würde sonst auf S. 347 und 350 genügend genaue Vorschriften zur Nacharbeit gefunden haben. An den angegebenen Stellen steht nämlich, daß man das Cellulosematerial so lange eintaucht, bis es gut imprägniert ist, daß man dann so vollständig wie möglich abschleudert und preßt. Die von mir zu 3% angegebene (auf 100 g Baumwolle) Säurekonzentration berechnet Girard noch viel geringer, als ich angegeben habe, weil er nämlich noch viel stärker abschleudert und abpreßt, als es mit den üblichen Hilfsmitteln normalerweise und bequem zu erreichen ist. Er will daher nicht 100% Flüssigkeit in der Cellulose, sondern sogar nur 30—40% in der Cellulose behalten haben, ein Grad des Abpressens, der sich nur bei sehr lockerem Material (etwa Verbandwatte) allenfalls erreichen läßt. Girard gibt nun (S. 348) an, daß $\frac{3}{1000}$ bis $\frac{1}{1000}$ vom Gewicht der Cellulose an Säure zur Hydrocellulosebildung, die allerdings kalt ohne Erwärmen erst nach Monaten eintritt, genügen. In 100 g Baumwollcellulose sind also in diesem Falle 0,003 g Säure. Girard gibt aber S. 349 an, daß man auch mit wässriger Säure von $\frac{1}{1000}$ % Säuregehalt arbeiten kann. Da nach Girard nur 30—40% Flüssigkeit in der Cellulose zurückbleiben, hat man auf 100 g Baumwolle 30 bis 40 g einer Säure mit 0,001% Säure, die absolute Säuremenge ist 0,0003—0,0004 g. Diese sind nach dem Trocknen mit 5—7 g Wasser in der Cellulose, die Säure ist also 0,006%ig. Jentgen ist also völlig im Irrtum, wenn er glaubt, die Girardsche Abhandlung enthielte keine Angabe über das Verhältnis von Säure zu Cellulose. Das relative Verhältnis von Cellulosemolekel zu angeblich nicht dissoziierter Säuremolekel ist 100 : 0,0003, in Molen 1 : $\frac{1}{100.000}$ Mol, sie ist nun aber auch noch zu ca. 95% dissoziiert. Bei den Jentgenschen Versuchen kommen auf 10 g Baumwolle 2 ccm HCl. Nimmt man deren Gehalt zu 20° Bé. an, so hat man im Liter 379 g HCl in 2 ccm etwa 0,8 g, in Molen auf 1 Mol. Cellulose 12,96, also ca. $\frac{1}{3}$ Mol. Säure. Jentgen hat bei Schwefelsäure 2 ccm auf 10 g Baumwolle, also 3,5 g; auf 1 Mol. Baumwolle 56,7 g Schwefelsäure, also mehr als $\frac{1}{2}$ Mol. Die Säure-

konzentrationen in bezug auf die Cellulosemenge sind also weit höher als wie bei Girard; das Gleiche gilt von dem Verhältnis von Lösungsmittel zur Säure: z. B. 300 : 0,8 also ca. 0,27%.

Jentgen wundert sich, daß ich keine Veranlassung genommen hätte, die Versuche von Girard nachzuarbeiten, ja, daß ich dies geradezu abgelehnt hätte. Ich möchte demgegenüber betonen, daß nicht ich, sondern Jentgen eine neue Hypothese aufgestellt hat und sie beweisen muß. Es war bei wissenschaftlichen Forschungen bisher üblich, daß demjenigen, der eine neue Hypothese in die Welt setzt, die experimentelle Beweislast zufällt. Jentgen findet es anscheinend viel bequemer, experimentelle Arbeit nur von den Gegnern seiner Hypothesen zu fordern. Außerdem, wer hat denn Girards Versuche bezweifelt? Nicht ich, sondern Jentgen, also muß er die Girardschen Versuche nacharbeiten, wenn er sie bezweifelt. Jentgen wird seine Hypothese erst dann beweisen können, wenn er zeigt, daß in der Baumwollcellulose die geringen, zur Hydrolyse ausreichenden Säuremengen tatsächlich molekulardispers vorhanden sind, und die Möglichkeit einer Ionisation der Säure durch Wasser völlig ausgeschlossen ist.

Zur Stütze seiner Hypothese glaubt Jentgen die Beobachtung verwerten zu können, daß man bei Cellulose in 1%iger wässriger Schwefelsäure bei noch so langem Kochen kaum eine Hydrolyse nachweisen kann. Zunächst ist durch Scherer (Veröff. ind. Ges. Mülh. 53, 364—365 [1888]) schon lange nachgewiesen, daß bereits bei 80° 0,2%ige Schwefelsäure eine merkliche Schwächung der Faserfestigkeit beobachtet werden kann, bei Verdopplung der Konzentration wird gleiche Schwächung schon in der Hälfte der Zeit erreicht. Erhöhung der Temperaturen auf 90° erhöht die Wirkung der Säure. Verminderung der Festigkeit ist ein wichtiges Moment stattgehabter Hydrolyse. Jentgen darf aber gar nicht die Hydrolyse beim Kochen mit 1%iger Säure mit der Hydrocellulosebildung nach Girard vergleichen. Im letzteren Falle ist die Konzentration 30%, und die Zeit beträgt 3—5 Stunden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß beim Kochen in wässriger Säurelösung die Hydrolyse nicht bei der Stufe der Hydrocellulose halt macht, sondern weiter fortschreitet bis zum Zucker. Es geht also etwas Hydrocellulose verloren.

Jentgen führt noch Beispiele aus der Praxis an, daß verd. Säuren nicht hydrolysieren. Man kann mit verd. Säuren entkupferte Kunstseide beliebig lange im Feuchtraume aufbewahren, ähnliches gilt von einer mit 9%iger Schwefelsäure beladenen Viscoseseide. Jentgen könnte aus der Literatur wissen, daß kalte verd. Säure äußerst langsam hydrolysiert. Camille Koechlin hat darüber Versuche ausgeführt (Veröff. ind. Ges. Mülh. 55, 546 [1888]). Die höchste Säurekonzentration, die Jentgen angibt, ist 9% der wässrigen Flüssigkeit, bei normaler Girardhydrolyse ist sie dagegen in der Wärme bei 60—70° 30%, in der Kälte braucht die Girardkonzentration von 30% in bezug auf das Wasser, 3% in bezug auf die Cellulose, viele Tage bis zum Eintritt der Hydrolyse. Sobald die Seide vor dem Auswaschen eintrocknet, wird die Konzentration höher, und der Prozeß der Hydrolyse

beschleunigt sich. Auch das ist eine wohlbekannte Tatsache.

Ich hatte endlich gegenüber J e n t g e n s Behauptung, daß Alkohole als Lösungsmittel für die hydrolysierenden Säuren fungieren, die Vermutung (diese Z. 23, 203 [1910]) ausgesprochen, daß Esterbildung die Ursache sein könnte. Auf seine Behauptung (diese Z. 24, 11 [1911]) hin, daß Esterbildung allenfalls in Spuren auftreten könne, habe ich konstatiert (daselbst 24, 13), daß eine Bestimmung der Estermengen anscheinend nicht vorgenommen worden ist. J e n t g e n bringt in seiner neuesten Replik zu meiner Widerlegung keine Esterbestimmungen, sondern lehnt es ab, diesen für seine Hypothese so wichtigen Einwand experimentell zu bearbeiten. Unter diesen Umständen bleibt allerdings im Interesse der Aufklärung des Mechanismus der Hydro-

lyse nichts weiter übrig, als daß ich experimentell durchführe, was dem Urheber der neuen Hypothese anscheinend zu mühsam ist: Bestimmung der Estermengen unter den J e n t g e n s chen Versuchsbedingungen, nicht nur mit Salzsäure, sondern auch mit Schwefelsäure. Ich werde auch die Adsorption von Schwefelsäure aus wässriger Lösung durch Baumwolle einer Prüfung unterziehen, da die J e n t g e n s chen Auslassungen über dieses zweite wichtige Moment seiner Hypothese experimentelle Daten nicht enthalten.

Auf J e n t g e n s Auffassung der Acetylierung als tertiäre Reaktion brauche ich nicht einzugehen, da ich der Redaktion dieser Z. gleichzeitig mit dieser Replik eine Abhandlung über Acetylierung eingesandt habe, deren Abdruck das von J e n t g e n gewünschte Beweismaterial enthalten wird. [A. 85.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Galizien. Nach der unlängst erschienenen amtlichen Statistik bestanden in Galizien i. J. 1909 (die eingeklammerten Zahlen und Zeichen bezeichnen die Veränderung gegenüber 1908) 458 (+ 40) Bergwerksunternehmungen auf Erdöl, von denen 318 (— 5) im Betriebe waren. Die Erzeugung betrug 20 863 415 (+ 3 683 113) dz Erdöl im Werte von 32 221 494 (+ 11 650 710) K. Der größte Teil der Roherzeugung wurde in Galizien verarbeitet. Es bestanden auf Erdöl 24 (— 1) Schächte, von denen 1 (1) in Ölgewinnung und 23 (— 1) außer Betrieb waren, ferner 2983 (— 57) Bohrlöcher, von denen 216 (— 13) im Abteufen, 33 (— 30) in Ölgewinnung mit Handbetrieb, 1469 (— 61) in Ölgewinnung mit Dampftrieb und 1265 (+ 47) außer Betrieb standen. 70 Bohrlöcher, und zwar 18 in Boryslaw und 52 in Tustanowice, überschritten die Tiefe von 1200 m. Bei der Gewinnung waren 5048 (— 345) Personen, darunter 5042 Männer beschäftigt. — An Bergbauunternehmungen auf Erdwachs bestanden 14 (+ 1), von denen 7 (7) im Betriebe waren, mit 18 (— 4) Förderschächten. Dabei waren 1398 (— 456) Arbeiter, davon 1354 (— 446) Männer beschäftigt. Es wurden erzeugt 21 154 (— 4771) dz Erdwachs im Werte von 2 706 791 (— 534 064) K. (Nach einem Berichte des Kaiserl. Konsulates in Lemberg). —l. [K. 466.]

Bulgarien. Der Außenhandel Bulgariens i. J. 1910 (1909) stellte sich folgendermaßen: Einfuhr 177 356 723 (160 429 624) Frs., Ausfuhr 129 052 205 (111 433 683) Frs. Deutschland war beteiligt an der Einfuhr mit 34 120 199 (29 214 932) Frs., an der Ausfuhr mit 14 218 297 (13 523 462) Frs. Von den Hauptwarengruppen seien folgende — Werte in 1000 Frs. — genannt. Einfuhr: Spirituosen 313, (260), Konserven und Konfitüren 2560 (2612), Dünger und Abfälle 198 (182), Brennstoffe 3310 (3138), chemische Erzeugnisse 1946 (1970), Gerb- und Farbstoffe, Farben und Lacke 2501 (2398), Harze, Mineralöle, Leim 5109 (5237), Öle, Fette, Wachs und Erzeugnisse daraus

8075 (8122), Drogen und Arzneiwaren 1091 (821), Parfümerien 417 (342), Steine, Erden, Glas und Erzeugnisse daraus 5140 (4890), Metalle und Metallwaren 23 299 (19 284), Papier und Papierwaren 3772 (2630), Kautschuk, Guttapercha und Waren daraus 1491 (1006). — Ausfuhr: Rosenöl 5493 (5328), Silber-, Blei- und Kupfererze 919 (632). (Nach Bulletin Mensuel de la Direction Générale de la Statistique du Royaume de Bulgarie.) —l. [K. 460.]

Rumänien. Über die Petroleumindustrie in Rumänien i. J. 1910 seien noch die folgenden, vom Kaiserl. Konsulat in Bukarest berichteten Angaben mitgeteilt. Die rumänische Petroleumindustrie war während des abgelaufenen Kalenderjahres belebter als i. J. 1909. Durch die Bohrtätigkeit hat zwar die Rohölproduktion keinen besonders nennenswerten Zuwachs erfahren, die Raffineriarbeit, der Inlandsverbrauch und die Ausfuhr weisen jedoch allesamt höhere Zahlen auf. Endlich ist auch das neu angelegte Kapital in der Industrie, besonders durch holländische und englische Beteiligung, gegen das Vorjahr erheblich gestiegen. Das in der Petroleumindustrie wirklich angelegte fremde und rumänische Kapital beträgt zurzeit 264 533 000 Lei. Die Rohölverarbeitung ist in stetigem Wachsen begriffen, wie folgende Übersicht zeigt:

Jahrgang	Rohölförderung Menge in t	Rohölverarbeitung	Verhältnis
1905	614 870	510 143	82,9%
1906	887 091	748 798	84,4%
1907	1 129 097	950 614	84,2%
1908	1 147 727	1 011 616	88,1%
1909	1 297 257	1 107 825	85,4%
1910	1 352 289	1 215 299	90,0%

Für die aus den Raffinerien hervorgegangenen Erzeugnisse werden folgende Zahlen gebracht:

	1910 t		1909 t	
Benzin.	230 703	19,0%	201 253	18,1%
Leuchtöl.	272 222	22,4%	263 998	23,8%
Mineralöl.	25 064	2,0%	43 446	3,9%
Rückstände.	667 260	54,9%	576 600	52,0%
Zusammen	1 195 249	98,3%	1 085 297	97,8%