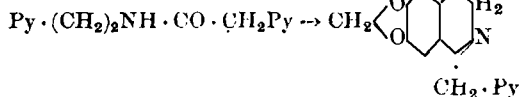
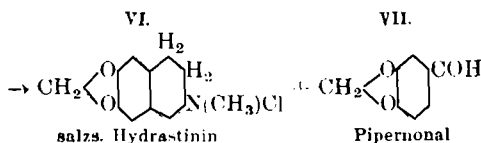
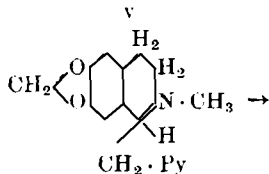


III.

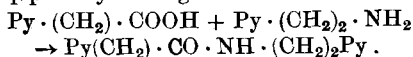


IV.

Durch Methylierung am Stickstoff gelangt man zu einem Tetrahydroisochinolinderivat V, welches unter Abspaltung von Piperonal VII Hydrastinin VI liefert. Das Piperonal kann wiederum für eine neue Portion benutzt werden.

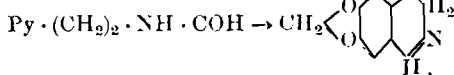


Homopiperonylhomopiperonylamin läßt sich auch durch Kombination von Homopiperonylamin mit Homopiperonylsäure gewinnen.



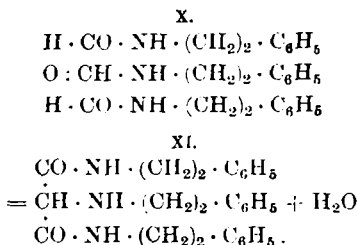
Ebenso ist das Benzoylderivat, das Phenacetyl-, das Acetyl-, das Formyl- und das Oxalylderivat dargestellt worden, die ebenfalls für die Synthese Verwendung finden können. Das Formylhomopiperonylamin VIII sollte bei der Kondensation ein Norhydrastinin IX geben, welches durch Methylieren

VIII.



IX.

in Hydrastinin übergeht; leider verläuft die Reaktion zum größeren Teil in einer anderen Richtung, indem, wie ich mit Herrn Becker im Falle des Formylphenyläthylamins¹⁾ X nachgewiesen habe, 3 Moleküle zu einem substituierten Aminomalonyldiamid sich kondensieren

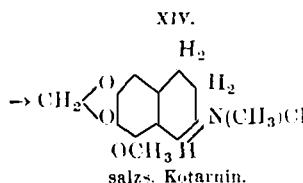
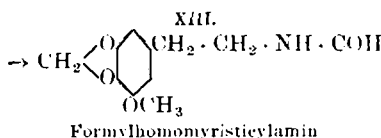


Schließlich haben wir auch noch, an eine ältere von P. Fritsch stammende Synthese anknüpfend, das Hydrohydrastinin, welches in Hydrastinin verwandelt werden kann, in einfacher Weise dargestellt.

Für die Darstellung des Ausgangsproduktes aller dieser Synthesen, das Homopiperonylamin gibt es eine ganze Anzahl teilweise bekannter

Methoden. Entweder dient das Piperonal, auch Heliotropin genannt, jener von Tiemann aus Safrol synthetisch gewonnener Riechstoff der Heliotropblüte, welcher heute im Großen fabriziert wird, als Ausgangspunkt, oder aber dient das Safrol selbst, das als wertloses Nebenprodukt bei der Gewinnung des natürlichen Camphers abfällt, zu diesem Zwecke. Auf das Safrol gehen also sämtliche Synthesen des Hydrastinins zurück.

Wie aus dem Safrol Hydrastinin gewonnen werden kann, so liefert das Myristicin XII, ein Bestandteil des Dill-, Petersilien- und Muskatnußöles, das Kotarnin XIV, das wir über das Formylmyristicylamin XIII synthetisiert haben



Das Ausgangsmaterial für letztere Synthese verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Haarmann & Reimer, während Fr. Bayer & Co. mich mit anderen Präparaten wiederholt unterstützt hatten. Beiden sage ich auch hier meinen verbindlichsten Dank. [A. 170.]

Die Viscosität der Celluloselösungen.

Von H. Ost.

(Eingeg. d. 24.8. 1911.)

Für die großen Verschiedenheiten der Cellulosen fehlt es bisher an einfachen Prüfungsmethoden. Die Vorbehandlung der Baumwolle durch Laugen und Bleichmittel bewirkt gewisse physikalische, vielleicht auch chemische Veränderungen, so daß sie sich dann leichter in Kupferoxydammoniak auflöst und dünnflüssigere Lösungen bildet, und beim Nitrieren Cellulosenitrate liefert, welche ebenfalls in Alkoholäther und Aceton leichter und dünner löslich sind, als ohne diese Vorbehandlung; schon längeres Erhitzen auf 100° wirkt in gleicher Richtung¹⁾. Durch Mercerisieren wird Cellulose aufnahmefähiger für Wasser, Jod und Farbstoffe,

¹⁾ Berl und Innes, Diese Z. **23**, 987 (1910). — Berl und Klaye, Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 381; 1909, 81. — D. R. P. 199 885. — Piest, Diese Z. **22**, 1215 (1909).

längere Einwirkung starker Lauge gibt die „alkalisierte Cellulose“, deren Viscose dünnflüssiger ist als nach kurzem Mercerisieren²⁾. Die der Cellulose nahestehenden Hydro-, Oxy- und Acidcellulosen reduzieren Fehling'sche Lösung merklich und sind überhaupt chemischen Angriffen leichter zugänglich. Von Prüfungsmethoden stehen die Wasserbestimmung und besonders die „Kupferzahl“ nach Schwalbe zur Verfügung³⁾, welche aber für die mit Alkalien behandelten Cellulosen im Stich läßt; zuweilen leistet die „Säurezahl“ nach Viegand⁴⁾ gute Dienste.

Als weiteres Unterscheidungsmittel läßt sich die Viscosität der Lösungen der Cellulosen in Kupferoxydammoniak heranziehen, und in folgendem ist der Versuch gemacht, diese Viscositätsbestimmung zu einer leicht ausführbaren Prüfungsmethode zu gestalten. Dazu waren erforderlich eine unschwer herstellbare Kupferoxydammoniaklösung von bestimmter Zusammensetzung und ein zuverlässiges und praktisches Viscosimeter für kleinere Flüssigkeitsmengen.

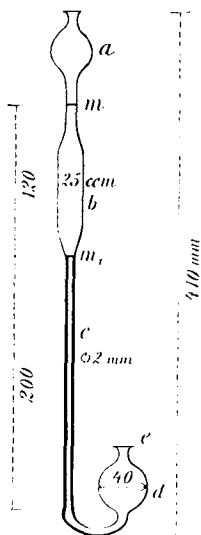
Kupferoxydammoniak⁵⁾. Beschickt man mehrere Zylinder mit Kupferspänen und käuflichem, starkem Ammoniak (0,900 spez. Gew. gleich 255 g NH_3 im Liter) und leitet unter Eiskühlung einige Stunden einen durch wässriges Ammoniak streichenden Luftstrom hindurch, so erhält man, namentlich wenn die Flüssigkeiten einige Male umgossen werden, Lösungen mit 150–200 g NH_3 und bis 18 g Cu im Liter, welche bis 3% Watte auflösen; sättigt man dann noch mit Ammoniakgas, so werden 4% Watte gelöst. Die Herstellung solcher Lösungen ist ziemlich einfach, aber bestimmte Gehalte sind schwierig einzustellen.

Leichter erhält man eine „Normalkupferoxydammoniaklösung“ durch Auflösen des basischen Kupfersulfates, welches aus Kupfervitriol mit Ammoniak gefällt wird, in käuflichem Ammoniakwasser von 0,900 spez. Gewicht bis zur Sättigung. 59 g Kupfervitriol, entsprechend 15 g Kupfer, werden in etwa 3 l heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, so daß kein Kupfer in Lösung bleibt; ein etwaiger kleiner Überschuß von Ammoniak wird mit Schwefelsäure zurückgenommen. Der hellgrüne kochbeständige Niederschlag wird dekantiert und durch ein Faltenfilter mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat schwefelsäurefrei ist, was rasch von stattem geht, dann mit dem Filter auf Papier etwas abgetrocknet, als dicke Paste in eine Literflasche gebracht und mit eiskühlem Ammoniakwasser von 0,900 spez. Gewicht unter öfterem Durchschütteln zum Liter gelöst. Ein wenig Kupfersalz bleibt ungelöst, auch scheiden sich nach einiger Zeit tiefblaue Nadelchen von Kupferoxydammoniak aus. Die nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur durch Asbest filtrierte Lösung enthält 13–14 g Kupfer und rund 200 g Ammoniak im Liter; zwei Lösungen verschiedener Herstellung enthielten a) 13,1 g Cu und 203 g NH_3 , b) 14,1 g Cu und 202 g NH_3 . Man bestimmt Ammoniak und

Kupferoxyd zusammen durch Titrieren mit n. Schwefelsäure und Methylorange und das Kupfer allein elektrolitisch. Diese normale Kupferoxydammoniaklösung löst auch von schwer löslicher Cellulose bis 2 g in 100 ccm auf, was völlig ausreicht, da man zu den Viscositätsbestimmungen am besten einprozentige Lösungen verwendet.

Das hellgrüne basische Kupfersulfat, welches bei 120° bis zum konstanten Gewichte getrocknet 66–69% CuO und 17–20% SO_3 enthält (also nicht wie D. R. P. 235 219 angibt, konstant nach der Formel $7 \text{ CuO}, 2 \text{ SO}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ zusammengesetzt ist), löst sich trocken in Ammoniak schwieriger auf, als die frische Paste, weshalb letztere anzuwenden ist.

Das Viscosimeter. Als Maß der Viscosität von Flüssigkeiten dient gewöhnlich ihre Ausflußgeschwindigkeit aus engen Öffnungen oder durch enge Röhren, verglichen mit der des Wassers. Bekanntlich wechselft das Verhältnis dieser Ausflußzeiten sehr mit der Weite und Form der Röhren, so daß z. B. gewöhnliche Pipetten als Viscosimeter ganz ungeeignet und auch nicht übereinstimmend herstellbar sind. Das Viscosimeter von Engler und das auf anderem Prinzip beruhende von Cichius⁶⁾ sind wegen der erforderlichen großen Flüssigkeitsmengen und wegen ihrer Metallteile hier nicht brauchbar. Es wurde deshalb nach Ostwald ein „Capillarviscosimeter“ ganz aus Glas konstruiert, welches sich einigermaßen zuverlässig reproduzieren läßt und gute Vergleichswerte liefert. Das Instrument, s. Fig. mit eingezeichneten Maßen, ist für 25 ccm Flüssigkeit eingerichtet; es besteht aus dem oberen Behälter a, einer 25 ccm-Pipette b, einer sorgfältig ausgemessenen Capillare c von 2 mm Weite und 200 mm Länge und dem unteren Behälter d. Man verschließt die Mündung e mit einem Stopfen, füllt die Flüssigkeit durch a in die Pipette b ein, bis etwas über die Marke m, läßt nach Entfernung des Stopfens bei e fließen und notiert das Passieren der Marken m und m_1 mit Hilfe einer Sekundenuhr. Die Instrumente werden für Wasser und eine



Kapillarviscosimeter.

50%ige Rohrzuckerlösung (1 Zucker : 1 Wasser) bei 20° geeicht⁷⁾. Bei vier Instrumenten betrugen die Ausflußzeiten bei 20°:

Viscosimeter Nr.	Wasser Zeit Sekunden	Zuckerlösung	
		Zeit Sekunden	Viscosität
1	27	276	10,2
2	29	294	10,1
3	29,5	300	10,2
4	27,5	276	10,1

⁶⁾ Diese Z. 24, 969 (1911).

⁷⁾ Die Herstellung und Eichung dieser Capillarviscosimeter hat Herr Reinhardt, Hannover, Angerstraße 13, übernommen.

²⁾ Ost, Westhoff und Geßner, Liebig's Ann. 382, 354 (1911).

³⁾ Berl. Berichte 40, 347 (1907) und diese Z. 23, 440 (1910).

⁴⁾ Die Kunststoffe 1911, 161.

⁵⁾ Vgl. Berl und Innes, diese Z. 23, 987 (1910).

Dies Capillarviscosimeter arbeitet für den vorliegenden Zweck hinreichend genau, ist bequem zu handhaben und leicht zu reinigen; man spült mit Kupferoxydammoniak, Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther und trocknet mit der Strahlpumpe.

Die Cellulosen, welche untersucht wurden, waren folgende:

Nr. 1. Verbandwatte, die übliche des Handels, lufttrocken.

Nr. 1a. Dieselbe, 15 Stunden auf 120—125° erhitzt.

Nr. 2. Eine mäßig gereinigte etwas gelbliche Baumwolle für Nitrocellulose, aus der Fabrik von P. Temming in Bühl-Elsaß.

Nr. 2a. Dieselbe, 15 Stunden auf 120—125° erhitzt.

Nr. 2b. Dieselbe wie 2, 24 Stunden lang mit 5%iger Natronlauge kalt digeriert und gut ausgewaschen (Gewichtsverlust 3,6% Trockensubstanz).

Nr. 3. Eine sehr gut gereinigte weiße Baumwolle für Celluloid, von P. Temming, Bühl.

Nr. 3a. Dieselbe, 15 Stunden auf 120—125° erhitzt.

Nr. 4. Amerikanische beste Originalbaumwolle, nicht vorbehandelt, von P. Temming, Bühl.

Nr. 4b. Dieselbe, 24 Stunden lang mit 5%iger Natronlauge kalt digeriert und gut ausgewaschen (Gewichtsverlust 5,7% Trockensubstanz).

Nr. 5. Baumwollgewebe, schwach gebleicht, von den Höchster Farbwerken.

Nr. 6. Aschefreies Filtrierpapier von Schleicher & Schüll.

Nr. 7. Filtrierpapier von M. Dreverhoff, mit HCl und HF gereinigt.

Nr. 8. Sulfitzellstoffpapier, bestgereinigt, für Celluloid.

Nr. 9. Natronstrohhof, gewöhnliches gebleichtes Fabrikationsprodukt aus Weißenborn, vom Jahre 1892.

Sämtliche Proben wurden unter gleichen Bedingungen, bei warmem, trockenem Wetter, an der Luft ausgebreitet und lufttrocken in Stöpselflaschen aufbewahrt. Der Wassergehalt wurde durch mehrstündiges langsames Erhitzen, zuletzt auf 120—125°, bestimmt. Für die Viscosität wurde 1 g wasserfrei berechnete Substanz in kleinen Stöpselflaschen in 50 cm Normalkupferoxydammoniaklösung unter wiederholtem Durchschütteln bei Zimmertemperatur aufgelöst und nach 24 Stunden bzw. 48 Stunden mit 50 cm Wasser verdünnt und gemessen. Die meisten Proben lösten sich leicht und rasch, am schwersten, schwerer als Verbandwatte, die rohe Baumwolle Nr. 4 und die Probe Nr. 2; Nr. 4 und 4b hinterließen auch bei längerer Einwirkung einen geringen, unlöslichen Rückstand, alle übrigen Proben gaben klare Lösungen, die auch nach dem Verdünnen und längeren Stehen nichts absetzten. Die Viscositäten wurden nach 24 Stunden bzw. nach 48² Stunden, und nochmals nach 7 Tagen gemessen.

Außerdem wurde die Kupferzahl nach Schwalbe bestimmt, d. h. die von 100 g Trockensubstanz aus verd. Fehling'scher Lösung bei 15 Minuten Kochdauer reduzierten Gramme Kupfer; dazu auch das als Alkalikupferoxyd aus derselben kalten Fehling'schen Lösung fest gebundene Kupfer, welches in besonderen Proben bestimmt und

von dem beim Kochen gefundenen Gesamtkupfer abgezogen wurde; die „Kupferzahl“ ist die Differenz beider Bestimmungen. Das „Alkalioxydkupfer“, welches Schwalbe nicht sehr glücklich „Hydratkupfer“ nennt, kann auch zur Unterscheidung der Cellulosen herangezogen werden. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in folgender Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.
Cellulosen.

Cellulosen-Nr.	Wassergehalt	Kupferzahl	Alkalioxydkupfer	Viscosität		
				nach 24 Stund.	nach 2 Tagen	nach 7 Tagen
1	5,97%	1,0	—	18,0°	—	8,0°
1	5,97%	1,0	—	—	—	25,0°
1a	5,36%	1,0	—	11,2°	—	6,5°
2	6,43%	0,86	0,32	30,2°	8,7°	4,3°
2	6,43%	0,86	0,32	—	35,1°	8,0°
2a	4,88%	0,83	0,39	13,6°	—	5,8°
2a	4,88%	0,83	0,39	—	16,5°	7,7°
2b	6,73%	0,59	0,33	29,5°	—	8,0°
2b	6,73%	0,59	0,33	—	30,3°	9,3°
3	6,06%	1,86	0,33	11,2°	—	5,5°
3	6,06%	1,86	0,33	—	—	12,2°
3a	4,15%	1,43	0,38	8,3°	—	4,8°
4	6,28%	0,87	0,59	16,8°	—	7,7°
4	6,28%	0,87	0,59	—	22,1°	10,3°
4b	7,10%	0,97	0,40	16,4°	—	6,6°
4b	7,10%	0,97	0,40	—	23,8°	8,6°
5	6,01%	0,90	0,64	13,3°	—	7,5°
6	6,35%	2,18	1,01	3,5°	—	2,7°
7	5,56%	1,74	0,51	5,7°	—	3,8°
8	7,19%	2,14	0,84	10,7°	—	3,2°
9	8,49%	2,81	1,23	5,1°	—	4,4°
Die Kupferoxydammoniaklösungen a und b Seite 1893				1,14°		

Die Viscositäten der einprozentigen 1—2 Tage alten Lösungen schwanken zwischen 35,1—3,5 Graden. Die höchste Zahl ergab die nur schwach vorbehandelte Nitrierwolle Nr. 2, die niedrigeren Zahlen der Watte Nr. 1 und der feineren Celluloidbaumwolle Nr. 3 mit 18 bzw. 11,2° zeigen eine kräftigere Vorbehandlung an; die geringsten Viscositäten und leichteste Löslichkeit besitzen die Filtrierpapiere Nr. 6 und 7 und der technische Natronstrohhof Nr. 9. Durch 15stündiges Erhitzen der Cellulosen auf 120—125° (Proben 1a, 2a und 3a) sinkt die Viscosität erheblich. Die chemische Vorbehandlung, nicht das Erhitzen, hat auch eine mäßige Erhöhung der Kupferzahl (Proben 3, 6 bis 9) zur Folge, doch sind die Kupferzahlen viel weniger empfindlich als die Viscositäten.

Eine erhebliche Unsicherheit der Viscositätszahlen, namentlich der dickflüssigen Lösungen, entsteht aus ihrer leichten Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff, was Berli bereits betont hat⁸⁾. Wiederholte man die Bestimmungen mit der Lösung

⁸⁾ Diese Z. 23, 987 (1910).

Nr. 2 unmittelbar hintereinander, so erhielt man die Werte 30,2, 24,1, 21,1, 19,1 und 16,9; am folgenden Tage wurden 8,7, 8,5 und 8,4 und 6 Stunden später 7,2 und 7,1 gefunden. Eine andere, mercerisierte Probe, Nr. 1 der Tabelle II, gab nach 24 Std. in unmittelbarer Folge die Zahlen 36,6, 29,1, 20,7, dann nach fünfmaligem Durchlaufen durch ein Zehnkugelrohr: 15,4, 13,6, 12,6 und 6 Stunden später 8,8 und 8,7. Sobald die Viscosität auf 8° gesunken ist, hört die rasche Abnahme auf, und bei allen dünnflüssigeren Lösungen stimmen die aufeinanderfolgenden Messungen überein. Ein weiteres Sinken der Viscosität tritt bei längerem Stehen der Lösungen, auch der dünneren, in verschlossenen Flaschen ein, ebenfalls infolge von Oxydation durch gelösten Sauerstoff. Läßt man die zwei prozentigen Lösungen vor dem Zusatz von Wasser ruhig stehen, so bleibt die Viscosität auch sehr dicker Lösungen ziemlich erhalten, eine Parallelprobe 1 hatte nach 7 Tagen die Viscosität 25,0, eine desgleichen Nr. 3, 12,2, Zahlen, die sogar größer waren als bei den am ersten Tage untersuchten Proben, vielleicht infolge von Ammoniakverlust, wodurch die Viscosität steigt. Wenn die Originalbaumwolle Nr. 4 und 4a niedrigere Werte gab als Nr. 2, so kann das daran liegen, daß sie nach 24 Stunden noch unvollständig gelöst war, kleine Anteile blieben auch nach 2 Tagen ungelöst. Arbeitete man mit Lösungen der Cellulose ohne Wasserzusatz, also mit den ursprünglichen 2%igen Lösungen, so waren die Abnahmen der Viscositäten geringer, mehrere aufeinanderfolgende Messungen zeigten manchmal eine Zunahme an, infolge von Ammoniakverlust.

Trotz dieser Unsicherheiten geben aber die Viscositäten sicheren Aufschluß über den Grad der Vorbehandlung der Cellulosen, wenn sie in der angegebenen Weise in 100 ccm-Stöpselflaschen zu 2% Gehalt gelöst und nach 24 Stunden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und gemessen werden.

Mercurisierte, alkalisierte Cellulosen und Kunstseiden. In gleicher Weise wurden folgende Proben untersucht.

1. Baumwolle Nr. 2 (Tabelle I), 1 Stunde mit 20%iger Natronlauge kalt mercerisiert.

2. Verbandwatte Nr. 1, mit 20%iger Natronlauge mercerisiert, abgepreßt und in Stöpselflasche 6 Monate aufbewahrt.

3. Verbandwatte ebenso behandelt und 2 Jahre aufbewahrt.

4. Baumwolle Nr. 2 mit 25%iger Natronlauge getränkt und in offener Schale 9 Stunden auf 90 bis 100° erhitzt; dabei geht die größere Hälfte in natronlösliche Acid- oder Oxycellulose über. Alle 4 Proben wurden sorgfältig mit Lauge und Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet; Proben 1—3 waren langfaserig, 4 in feine Fasertrümmer zerfallen.

5. Kunstseide (Kupferseide) der Vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld vom Jahre 1911.

6. Dieselbe vom Jahre 1907.

7. Viscoseseide von Cross & Bevan, vom Jahre 1904.

Hieraus ergibt sich zunächst als bestimmte Tatsache, daß die Baumwolle durch das Mercerisieren chemisch nicht verändert wird; Probe Nr. 1 hat die gleichen

Tabelle II.
Alkalisierte Cellulosen und Kunstseiden.

Nr.	Wassergehalt	Kupferzahl	Alkali-oxyd-kupfer	Viscosität		
				nach 24 Stund.	nach 2 Tagen	nach 7 Tagen
1	9,28%	0,64	1,13	36,6°	—	4,6°
1	9,28%	0,64	1,13	—	37,2°	6,0°
2	9,83%	1,09	1,22	7,5°	—	4,6°
3	8,24%	1,01	0,79	3,1°	—	2,6°
4	9,46%	2,12	0,76	1,7°	—	1,63°
5	10,44%	2,03	2,12	4,0°	—	3,0°
6	10,37%	2,06	1,65	5,0°	—	3,5°
7	9,18%	1,92	1,79	3,8°	—	2,9°

hohen Viscositäten wie dieselbe Baumwolle vor dem Mercerisieren unter gleichen Bedingungen, auch die Abnahme ihrer Viscosität durch Luftzufuhr ist die gleiche (s. oben). Eine wesentliche Veränderung erleidet aber die Baumwolle durch längere Einwirkung der 20%igen Natronlauge; nach 6 Monaten ist die Viscosität auf 7,5°, nach 2 Jahren auf 3,1° gesunken, und diese Proben lösen sich in Kupferoxydammoniak spielend leicht und dünn, während Nr. 1 ebenso schwierig in Lösung geht, wie Nr. 2 der Tab. I. Schon nach einstündigem Mercerisieren nimmt die Baumwolle den hohen Wassergehalt an (9,28%), wird durch Jod gebläut und durch Farbstoffe leichter angefärbt; aber diese Veränderung ist rein physikalischer und so oberflächlicher Art, daß die Viscosität nicht darunter leidet. Erst durch andauernde Laugenwirkung tritt eine tief eingreifende, anscheinend chemische Veränderung ein, die sich bei ziemlich gleicher Wasseraufnahmefähigkeit und Kupferzahl in der gewaltig gesunkenen Viscosität äußert. Noch stärker vollzieht sich diese Veränderung durch Erhitzen der Baumwolle mit der starken Lauge auf 90—100°, wobei die Faser völlig zerfällt (aber in den Trümmern die faserige Struktur noch erkennen läßt), und die größere Hälfte in alkalilösliche Acid- bzw. Oxycellulose übergeht, dieselben Produkte, welche sich auch in der Kälte bei den Proben 2 und 3 in geringerer Menge gebildet hatten, und die für die obigen Bestimmungen durch Auswaschen beseitigt wurden. Es ist deshalb geboten, wie ich schon früher ausgeführt habe⁹⁾, den Namen „Hydratcellulose“ für die mercerisierte Cellulose fallen zu lassen, dagegen nur für die durch anhaltende Einwirkung starker Laugen chemisch veränderte Cellulose, welche dünnere Kupferoxydammoniaklösungen und dünnere Viscose liefert, die Bezeichnung „alkalisierte Cellulose“ oder kürzer „Alcellulose“ anzuwenden.

Auch die Viscositäten der Kunstseiden, Nr. 5, 6 und 7 der Tabelle II, mit 5,0 bis 3,8° herab, sprechen für eine chemische Veränderung der Cellulose bei ihrer Umwandlung in Kunstseide, aber die Kunstseiden als „Hydratcellulosen“ zu bezeichnen, um sie damit der mercerisierten Cellulose an die Seite zu stellen, ist irreführend. Sie binden zwar ebenfalls mehr hygroskopisches Wasser als die ursprüngliche Cellulose, aber der größere Wassergehalt ist nicht das Wesentliche; wesentlich ist aber die

⁹⁾ Liebig's Ann. 382, 354 (1911).

leichtere Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und die geringe Viscosität dieser Lösung. Charakteristisch ist auch die große Aufnahmefähigkeit für Alkalikupferoxyd, worin Kupferseide und Viscoseseide übereinstimmen.

Hydrocellulose. Während die Cellulose durch starke Alkalien nur langsam verändert wird, bilden Säuren rasch und leicht Hydrocellulosen, Reaktionen, welche der Einwirkung von Alkalien und Säuren auf Stärke ganz analog sind. Mein in dieser Z. 19, 993 (1906) zuerst geführter Nachweis, daß die Hydrocellulosen wie die Stärkedextrine chemisch gebundenes Wasser enthalten, welches bei 125° nicht abgegeben wird, stützt sich nicht bloß auf Elementaranalysen, sondern auch auf die Analogie der Cellulose mit der Stärke, die sich u. a. in der Existenz der Stärkeviscose äußert. Später hat Schwalbe festgestellt, daß sich die Hydrocellulosen auch durch eine höhere Kupferzahl, von 5—8,8, von den mit Alkalien behandelten Cellulosen unterscheiden¹⁰⁾. Zur Prüfung auf Viscosität wurden folgende Präparate verwendet:

1. 10 g Verbandwatte, nach Girard mit 3%iger Schwefelsäure getränkt, auf 20 g abgepreßt, an der Luft getrocknet (Gewicht 10,2 g) und in verkorkten Flaschen 3 Stunden auf 70° erhitzt.

2. Wie 1., jedoch nur auf 30 g abgepreßt, Trockengewicht 10,6 g. Probe 1 war nach dem Erhitzen gelblich gefärbt, Probe 2 an einzelnen Stellen gebräunt.

3. Verbandwatte mit 5 g konz. Schwefelsäure in 100 g Eisessig übergossen und 2 Tage bei Zimmertemperatur (25°) hingestellt.

4. Verbandwatte mit 1 g konz. H_2SO_4 in 100 g Eisessig 3 Stunden auf 70° erhitzt.

5. Verbandwatte mit 3 g konz. H_2SO_4 in 100 g Eisessig 3 Stunden auf 70° erhitzt. Die Proben wurden säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, sie bestanden aus Fasertrümmern, Probe 5 aus feinem Schlamm mit noch erkennbarer Faserstruktur; 1 und 2 waren gelblich gefärbt, 3, 4 und 5 farblos.

Tabelle III.
Hydrocellulosen.

Nr.	Wasser- gehalt	Kupfer- zahl	Alkali- oxyd- kupfer	Viscosität	
				nach 24 Stund.	nach 7 Tagen
1	5,8%	5,1	0,08	2,35°	2,15°
2	6,1%	5,5	0,13	2,31°	2,15°
3	—	4,0	0,12	2,53°	2,22°
4	5,0%	4,2	0,14	2,41°	2,14°
5	6,0%	4,4	0,11	2,44°	2,15°

Die große Dünnflüssigkeit der Lösungen dieser Hydrocellulosen, die auffallenderweise bei allen 5 Proben ziemlich die gleiche ist, wird nur von der Probe 4 der Tabelle II übertroffen. Die Abnahme der Viscositäten nach siebentägigem Stehen ist gering. Außerdem ist charakteristisch neben der hohen Kupferzahl die sehr geringe Aufnahmefähig-

keit für Alkalikupferoxyd, auch bei Probe 3, deren Fasertrümmer mikroskopisch wenig angegriffen schienen.

Schluß. Die Bestimmung der Viscosität der Lösungen von Cellulosen in Kupferoxydammoniak in der vorstehend beschriebenen Form kann die Beurteilung der Cellulosen für technische Verwendungen und hinsichtlich ihres chemischen Charakters wesentlich erleichtern; sie gibt bessere Aufschlüsse über die Natur der Cellulosen als die sonstigen Prüfungsmethoden, und man wird die Cellulosen für Schießwolle, Kollodiumwolle, Kunstseide usw. vielleicht nach „Viscositätsklassen“ unterscheiden können. Vielleicht gibt sie auch ein Maß für die Festigkeit der Kunstseiden, denn wahrscheinlich wird die Festigkeit mit der Viscosität ihrer Lösungen steigen. Den Chemiker interessiert nun die Frage: Ist die Abnahme der Viscosität ein Beweis für die Verkleinerung des chemischen Moleküls? Berl und Klaye sind geneigt, für die Lösungen der Nitrocellulosen diese Frage zu bejahen¹¹⁾, während Piest für solche kolloidalen Lösungen diese Folgerung nicht ziehen mag¹²⁾. Im allgemeinen sind bisher einfache Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität nicht nachgewiesen, weder bei Krystalloiden, noch bei Kolloiden, und es ist auch nicht selbstverständlich, daß durch Zerfall von n großen Molekülen in mn kleine im gegebenen Flüssigkeitsvolumen die innere Reibung kleiner werden müsse. Rohrzuckerlösungen mit 19 bzw. 38 g in 100 cem hatten in meinem Apparate fast genau die gleichen Viscositäten (1,50 bzw. 2,85) wie Dextroselösungen mit 20 bzw. 40 g in 100 cem; und eine 10%ige Stärkemilch aus Reisstärke erwies sich etwas viscoser als Kartoffelstärkemilch (1,27 gegen 1,17), obgleich erstere tausendmal kleinere und um ebensoviel mehr Körnchen in Suspension enthält als letztere. Die Ursachen der inneren Reibung in der Molekularwelt sind noch unbekannt. Aber in vielen Fällen ist nachweislich mit der Aufspaltung größerer Moleküle oder Molekülkomplexe ein Dünnerwerden der Lösung verbunden, so bei der Hydrolyse des Stärkekleisters oder einer Leimlösung, während andererseits das Dickerwerden und Verharzen von Ölen mit einer Polymerisation in ursächlichem Zusammenhange steht.

Für die Cellulose muß als Wegweiser die besser bekannte Stärke dienen, und nach diesem Vorbilde ist es mehr als wahrscheinlich, daß das Dünnerwerden der Cellulose- oder Nitrocelluloselösungen die Folge einer Verkleinerung der Moleküle oder Molekülkomplexe ist. Die Hydrocellulosen, Acid- und Oxycellulosen, die alkalilöslichen Produkte, welche sich durch Erhitzen der Cellulose mit starker Lauge oder beim längeren Stehen der Kupferoxydammoniaklösungen bilden, sind doch wohl als Abbauprodukte des Cellulosemoleküls anzusehen; ein solches gereinigtes Produkt hatte in 1%iger Lösung die sehr geringe Viscosität 1,36°.

Mit dem Studium dieser Acid- und Oxycellulosen bin ich beschäftigt. [A. 150.]

¹¹⁾ S. Note 1, S. 1892.

¹²⁾ Diese Z. 24, 968 (1911).

¹⁰⁾ Diese Z. 20, 2166 (1907) und 23, 440 (1910).