

daß die Analyse in dem Gesamtgebiete der Chemie ihre wichtigen Aufgaben hat, und ich glaube, Ihnen gezeigt zu haben, daß sie auch mit den anderen Gebieten der Chemie Schritt gehalten hat in der Entwicklung.

Wenn heute unser Gesamtverein zurückblickt auf die ersten 25 Jahre seiner Tätigkeit und die Entwicklung der Chemie in dieser Zeit, mit Freude und Stolz über das Erreichte, so können auch wir auf unseren Spezialgebieten diese Gefühle voll und ganz mit empfinden.

Wenn ich am Anfang gesagt habe, daß die analytische Chemie nicht Selbstzweck ist, und daß sie vielfach früher als dienende Magd zur Seite geschoben wurde, so können wir heute sagen: In der Zeit der Arbeitsteilung, der Ausbildung unseres ganzen Kulturlebens als eines Gebildes, in dem sich die verschiedenen Tätigkeiten der Menschen im Forschen und Schaffen wie ein kunstvolles Gewebe gegenseitig durchdringen und ergänzen, in dieser unserer Zeit ist die analytische Chemie ein Faktor von selbständiger Bedeutung geworden, den Landwirtschaft, Handel und Industrie, Publikum und Staat nicht mehr entbehren können, und in dem und durch den der Allgemeinheit zu dienen wir speziellen Vertreter dieses Zweiges der Chemie stolz sein dürfen.

[A. 144.]

## Über die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle.

Von Dr. C. PIEST,

Militärchemiker bei der Pulverfabrik bei Hanau.

(Eingeg. 21.8. 1912.)

Für viele Fakrikationszweige ist die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle und Holzcellulose von Wichtigkeit. Im Interesse der Fabrikation von Nitrocelluloseseseide liegt es, möglichst dünnflüssige, aber doch dabei an Nitrocellulose reiche Lösungen zu erhalten, um beim Auspressen der Lösungen aus dünnen Öffnungen mit möglichst geringem Druck auszukommen und möglichst gleichmäßige Fäden zu erhalten<sup>1)</sup>. Wird Baumwolle nur wenig stärker gebleicht als bei normaler Vorbereitung, so sind nach dem Nitrieren die daraus hergestellten Kollodiumlösungen viel dünnflüssiger als bei Verwendung von normal vorbereiteter Baumwolle<sup>2)</sup>.

Zur Herstellung von Kupferoxydammoniak-celluloseseseide darf nur normal vorbereitete oder nicht stark mit Alkalien behandelte, nicht zu stark gebleichte Baumwolle verwendet werden. Wird die Bleichung der Baumwolle zu energisch vorgenommen, so entsteht bei dem Auflösen in Kupferoxydammoniak nicht mehr eine viscose Masse, sondern ein dünnflüssiges Produkt, welches zur technischen Weiterverarbeitung auf Kunstseide nicht mehr geeignet ist<sup>3)</sup>.

Beltz<sup>4)</sup> gibt an, daß zur Herstellung von Viscoseseide gereinigter Holzzellstoff verwendet

werden soll, bei welchem die Kupferzahl nicht über 4 liegt.

Ferner wird auch die Viscosität von Schießwollösungen durch den Bleichungsgrad der Baumwolle beeinflußt. Es ist daher für die Fabrikation von Schießwolle und Kollodiumwolle von Wichtigkeit, den Bleichungsgrad der zu ihrer Herstellung benutzten Baumwolle zu kennen. Für Schießwolle wird normal vorbereitete Baumwolle verwendet. Das Aufbereitungsverfahren für Nitrierbaumwolle, und die Art der verwendeten Rohwolle trägt dazu bei, daß nicht immer eine normal vorbereitete Baumwolle von demselben Bleichungsgrad erhalten wird. Die Kupferzahl schwankt zwischen 0,50 und 2,80.

In den letzten Jahren sind verschiedene Methoden zur Bestimmung des Bleichungsgrades bekannt geworden. Um ein Urteil über die Beschaffenheit der Nitrierbaumwolle zu gewinnen, schien es zweckmäßig, vergleichende Bestimmungen der Nitrierbaumwolle verschiedener Firmen nach den verschiedenen Methoden auszuführen.

Ich habe in dieser Z. 22, 1215 (1909) unter Ziffer VIII die Bestimmung des Bleichungsgrades nach verschiedenen Methoden beschrieben und mich vorzugsweise mit solchen Baumwollen beschäftigt, welche durch Behandlung mit starker Chlorkalklösung, starker Natronlauge und durch Erhitzung mehr oder weniger stark angegriffen waren. Bei den nachfolgenden Versuchen habe ich vorzugsweise normal vorbereitete Baumwollen benutzt und auch stärker gebleichte und mercerisierte Baumwolle, ferner Hydrocellulose zu den Versuchen herangezogen.

Nach meinen Untersuchungen über Baumwollwachs (diese Z. 25, 396 [1912]) verbraucht bei Bestimmung der Säurezahl nach Vieweg das Baumwollwachs infolge Verseifung Natronlauge; andererseits besitzt das Baumwollwachs Reduktionsvermögen. Etwa 0,74% Ätherextrakt (der Baumwolle) entsprechen 1,23% Alkoholextrakt und 0,2 Säurezahl nach Vieweg und 0,87 Kupferzahl nach Schwalbe. Normal vorbereitete Baumwolle hat jedoch nicht über 0,2% Ätherextrakt, so daß der Einfluß des Baumwollwachses auf Säure- und Kupferzahl nicht sehr ins Gewicht fällt.

Schwalbe (diese Z. 23, 924 [1910]) hat schon auf die Fehler hingewiesen, welche sich bei der Bestimmung der Säurezahl bemerkbar machen. Die Unterschiede im Bleichungsgrade sind weniger gut erkennbar. Bei mercerisierter Baumwolle fällt die Säurezahl zu niedrig aus, weil bei der Mercerisation alkalilösliche saure Abbauprodukte der Cellulose neutralisiert werden und in Lösung gehen. Alkali wird nicht nur von Hydro- und Oxycellulose verbraucht. Je länger man Baumwolle mit  $1\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge kocht, desto höher wird die Säurezahl, während bei etwas längerem Kochen von Baumwolle mit Fehlingscher Lösung die Kupferzahl nicht erhöht wird. Nach mündlichen Mitteilungen glaubt Vieweg, daß durch Kochen auf dem Sandbade bessere Resultate erzielt werden. Ich habe daher auch die Bestimmung der Säurezahl zu den vergleichenden Versuchen herangezogen.

Es ist schon früher (diese Z. 22, 1215 [1909]) darauf hingewiesen, daß auch der Holzgummigehalt der Baumwolle Schlüsse auf den Bleichungsgrad zuläßt.

<sup>1)</sup> Piest, Die Cellulose, S. 35.

<sup>2)</sup> Diese Z. 24, 968 (1911). Tabelle II.

<sup>3)</sup> Kunststoffe 1911, 301. Ost., diese Z. 24, 1892 (1911).

<sup>4)</sup> Kunststoffe 1912, 41.

Baumwolle vermag aus verd. Lösungen von Kupfersalzen geringe Mengen von Metall unauswaschbar zu fixieren. Ungebleichte Baumwolle nimmt verhältnismäßig viel, gebleichte Baumwolle weniger Metall auf. Als Grund für die Kupferaufnahme wurde mit großer Wahrscheinlichkeit die Oxyzellulose nachgewiesen (diese Z. 24, 1127 [1911].)

Als Unterscheidungsmittel der verschiedenen Cellulosen benutzt H. Ost (diese Z. 24, 1892 [1911]) die Viscosität der Lösungen der Cellulosen in Kupferoxydammmoniak. Rohe Baumwolle, normal vorbereitete Nitrierbaumwolle und mercerisierte Baumwolle geben hohe Viscositätszahlen, Hydrocellulosen und Oxyzellulose geben niedrige Viscositätszahlen. Ost hat zu seinen Versuchen Verbandwatte, gereinigte Baumwolle, Rohbaumwolle, Baumwollgewebe, Filtrerpapier, Sulfitzellstoff, Natronstrohstoff und Kunstseide herangezogen. Meine Untersuchungen erstrecken sich auf Nitrierbaumwollen und haben den Zweck, zu prüfen, ob die Untersuchungen die Art der Vorbereitung der Baumwolle erkennen lassen.

Nachstehend sind die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Bleichungsgrades kurz beschrieben, und die Untersuchungsergebnisse aufgeführt.

1. Holzgumm i. 15 g getrocknete Baumwolle werden mit 300 ccm 5%iger Natronlauge übergossen. Man läßt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, filtriert, mischt 100 ccm des Filtrates mit 200 ccm Alkohol (92,5 Gew.-%), neutralisiert mit 9,5 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) + normale Salzsäure, gibt einen Überschuß von 5 ccm normale Salzsäure hinzu, filtriert nach 24 Std. durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol und Äthyläther aus, trocknet bei 100° und wähgt.

2. Kupferzahl. In 3 g Baumwolle wird die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 100—105° bestimmt. Dann werden 3 g lufttrockene in kleine

Fasern zerschnittene Baumwolle mit 300 ccm Wasser angerührt und mit Fehling'scher Kupferlösung eine Viertelstunde gekocht. (Man erhitzt 50 ccm Fehling'sche Kupferlösung und 50 ccm alkalische Seignettesalzlösung zum Sieden, gießt die Kupferlösung zur letzteren und gibt das Gemisch zum Cellulosebrei.) Der Kolben ist mit Rückflußkühler und Rührvorrichtung versehen. Die Kochzeit wird erst vom Eintritt des lebhaften Siedens ab gerechnet. Nach Ablauf der Siedezeit wird durch einen Goochtriegel mit Asbestfilter auf der Saugflasche filtriert und mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaktion ausgewaschen. Aus der auf dem Filter verbleibenden Fasermasse löst man unter etwa einviertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 30 ccm Salpetersäure (6,5%) das Kupferoxydul. Es wird filtriert, mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat nach Zugabe von 2 ccm Schwefelsäure (1 : 10) elektrolysiert. Die gefundene Menge Kupfer, auf 100 g trockene Cellulose berechnet, gibt die Kupferzahl.

Ist die Baumwolle bei der Vorbereitung mehr oder weniger stark mit Alkalien behandelt worden, so hält die Cellulose kleine Kupfermengen zurück. Zur Bestimmung des Alkalioxydkupfers bleiben 3 g Baumwolle mit 100 ccm Fehling'scher Lösung eine halbe Stunde stehen. Man filtriert durch einen Goochtriegel, wächt mit siedendem Wasser aus, röhrt die Fasermasse mit 200 ccm siedendem Wasser in einer Schale an, fügt 20 ccm einer 0,5%igen Essigsäure hinzu, erhitzt eine Viertelstunde, filtriert, wäscht aus, dampft das Filtrat bis auf 300 ccm ein, setzt 10 ccm Salpetersäure (5%) und 2 ccm Schwefelsäure (1 : 10) hinzu und elektrolysiert. Das gefundene Kupfer wird auf 100 g trockene Baumwolle berechnet.

3. Säurezahl (nach Vieweg). 3 g trockene oder 3,2 g lufttrockene Baumwolle werden mit 50 ccm Wasser und 50 ccm 1/2-n. Natronlauge eing

Tabelle I.

Lfd. Nr.	Art der Baumwolle	Kupferzahl nach Schwalbe	Alkali-oxyd-kupfer	Säurezahl nach Vieweg	Kupfersulfatzahl	Viscosität nach Ost. Die Cellulosekupferoxydammmoniaklösung mit Wasser verdünnt nach	
						24 Std.	48 Std.
1.	Normal vorbereitete Nitrierbaumwolle . . . .	1,64	0,53	1,86		26,5	17,35
		1,64	0,57	1,86	2,58	24,4 22,0	16,50 15,77
2.	Stärker gebleichte Baumwolle (5,5 kg Chlor-kalk mit 100 l Wasser angerührt) . . . .	8,76	0,25	6,48		2,7	2,58
		8,90	0,25	6,40	1,54	2,7 2,7	2,58 2,58
3.	Sehr stark gebleichte Baumwolle (10 kg Chlor-kalk mit 100 l Wasser angerührt) . . . .	16,5				2,23	2,12
		16,0	0,52	9,22	1,08	2,23 2,23	2,12 2,12
4.	Baumwolle lfd. Nr. 2 mit 5%iger Natronlauge 24 Std. bei Zimmertemperatur behandelt	3,79	0,17	4,30		2,64	2,58
		3,79	0,17	3,65	2,97	2,64 2,64	2,58 2,58
					3,86		
5.	Mercerisierte Baumwolle (eine halbe Stunde bei 34° mit Natronlauge von 25° Bé. mercerisiert) . . . .	1,52	1,47		1,87	17,46	14,15
		1,52	1,47	0,4	1,91	16,15 14,62	13,45 12,88
6.	Hydrozellulose. Baumwolle mit Schwefelsäure (spez. Gew. 1,53) 18 Std. stehen gelassen, dann mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet . . . .	4,13		7,04	2,33	2,65	2,43
		4,13	Spuren	7,04	2,33	2,65 2,65	2,43 2,43

Viertelstunde am Rückflußkühler auf dem Sandbade gekocht und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit  $\frac{1}{2}$ -n. Säure zurücktitriert. Der Verbrauch an Ätznatron auf 100 g trockene Baumwolle berechnet, gibt die Säurezahl.

4. Kupfersulfatzahl. 3 g trockene Baumwolle werden mit 100 ccm einer 10%igen Kupfersulfatlösung eine Viertelstunde gekocht, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, das Kupfer aus der Fasermasse in einer Schale mit 30 ccm verd. Salpetersäure (5%) gelöst, filtriert, ausgewaschen und im Filtrat das Kupfer elektrolytisch gefällt. Die gefundene Menge Kupfer auf 100 g trockene Baumwolle berechnet, gibt die Kupfersulfatzahl.

5. Viscosität nach Ost. Zur Herstellung einer normalen Kupferoxydammoniaklösung werden 59 g Kupfervitriol, entsprechend 15 g Kupfer, in etwa 3 l heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, so daß kein Kupfer in Lösung bleibt; ein etwaiger Überschuß von Ammoniak wird mit Schwefelsäure neutralisiert. Der hellgrüne Niederschlag wird dekantiert, filtriert, ausgewaschen, bis das Filtrat schwefelsäurefrei ist, in eine Literflasche gebracht, mit eisgekühltem Ammoniak (0,900 spez. Gew.) zum Liter gelöst und nach 24 Stunden durch Asbest filtriert. Die Lösung hält sich nur einige Wochen in verschlossener Flasche und muß dann

frisch bereitet werden. Der Wassergehalt der Baumwolle wird durch mehrstündigtes Erhitzen auf 120 bis 125° bestimmt. 1 g auf wasserfreie Substanz berechnete Baumwolle wird in einer kleinen Stöpselflasche in 50 ccm Normalkupferoxydammoniaklösung gelöst, nach 24 bzw. 48 Stunden oder 5 Tagen mit 50 ccm Wasser verdünnt und in dem von Ost konstruierten Viscosimeter (diese Z. 24, 1892 [1911]) geprüft. Die Auslaufzeit der Cellulosekupferoxydammoniaklösung bei 20° dividiert durch die Auslaufzeit von Wasser von 20° gibt die Viscosität. Die Untersuchung wurde mit derselben Celluloselösung dreimal hintereinander ausgeführt.

Zu den Untersuchungen in Tabelle I wurde normal vorbereitete, mehr oder weniger stark gebleichte, mit Alkali behandelte Nitrierbaumwolle und Hydrocellulose benutzt, um zu prüfen, welche Zahlen bei mehr oder weniger stark mit Oxydationsmitteln, mit Alkali oder Säure behandelten Baumwollen erhalten werden. Zu den Untersuchungen in Tabelle II wurde nur normal vorbereitete Nitrierbaumwolle verschiedener Firmen benutzt. Das Alkalioxydkupfer ist nicht von der Kupferzahl in Abzug gebracht.

Da die Unterschiede der Kupfersulfatzahl bei den verschiedenen behandelten Baumwollen nicht sehr groß sind, wurde die Kupfersulfatzahl bei den nachfolgenden Baumwollen nicht mehr bestimmt.

Tabelle II. (Normal vorbereitete Baumwollen.)

Lfd.-Nr.	Bezeichnung der Baumwolle	Holz-	Kupfer-	Alkali-	Säure-	Viscosität nach Ost		Äther-
		gummi	zahl	oxyd-	zahl	Die Cellulosekupfer-	extrakt	
		%	nach	%	nach	2 Tagen	5 Tagen	%
1.	3. T.	0,94	1,39	0,53		14,15	7,93	0,11
		0,96	1,39	0,54	1,13	13,65	7,93	0,10
2.	4. T.	1,00	1,06	0,51		35,55	13,81	0,13
		1,00	1,06	0,51	1,00	30,77	13,65	0,13
3.	5. T.	0,86	1,00	0,53		17,15	13,12	0,12
		0,85	1,09	0,53	1,00	16,54	12,50	0,12
4.	1. M.	0,62	0,70	0,49		34,00	25,92	0,18
		0,63	0,70	0,49	0,40	28,93	23,42	0,18
5.	2. M.	0,67	0,92	0,57		37,92	26,81	0,20
		0,67	0,92	0,57	0,60	29,84	24,00	0,19
6.	3. M.	0,76	0,73	0,53		25,69	10,96	0,12
		0,77	0,73	0,53	0,52	21,71	10,75	0,12
7.	4. M.	0,83	1,03	0,53		41,15	19,15	0,11
		0,94	1,03	0,53	0,93	32,69	18,20	0,11
8.	A. T.	0,59	0,87	0,58		28,35	17,34	
		0,59	0,87	0,58	1,23	32,96	14,04	0,11
9.	A. M.	0,93	0,76	0,51		30,04	13,65	0,10
		0,98	0,92	0,51	0,67	27,40	13,08	
10.	A. G.	1,17	1,19	0,53		39,49	12,23	0,14
		1,17	1,02	0,53	1,33	34,46	10,42	0,14
						30,93	9,61	
						24,23	12,92	0,10
						22,11	12,18	0,10
						20,19	11,48	

1. Der Holzgummi enthält neben geringen Mengen Fettsäuren, Xylan ( $C_6H_{10}O_4$ ) und die durch Bleichung entstandenen Abbauprodukte der Cellulose,  $\beta$ -Oxycellulose (diese Z. 25, 396 [1912]).

Diese drei Körper haben verschiedene Kupferzahlen. Wenn nun auch bei stärker gebleichten Baumwollen der Holzgummigehalt mit der Kupferzahl steigt, (diese Z. 22, 1215 [1909]), so ist es doch erklärlich, daß bei normal vorbereiteten Nitrierbaumwollen das Verhältnis von Holzgummi und Kupferzahl wechselt, daß bei gleicher Kupferzahl der Holzgummigehalt verschieden ist und umgekehrt (siehe Tabelle II, lfd. Nr. 2, 3, 7, 10 und 1, 9).

Bei mercerisierter Baumwolle wurde nur 0,2% Holzgummi gefunden. Durch das Alkali ist das Baumwollwachs verseift, Xylan und  $\beta$ -Oxycellulose in Lösung gegangen. Wenn nun auch bei der Vorbereitung von Nitrierbaumwolle nicht so starke Natronlauge verwendet wird wie bei der Mercerisation, so kann doch ein niedriger Holzgummigehalt die Verwendung von überschüssiger Natronlauge vermuten lassen.

2. Die Kupferzahl gibt an, daß die Baumwolle Substanzen enthält, welche eine bestimmte Menge Kupferoxydul (auf Kupfer berechnet) aus Fehlingscher Lösung reduzieren. Die Cellulose besitzt kein Reduktionsvermögen, dagegen haben wie schon oben erwähnt, Baumwollwachs, Xylan und  $\beta$ -Oxycellulose verschiedene Kupferzahlen. Da in normal vorbereiteten Baumwollen der Gehalt an Baumwollwachs 0,2% selten übersteigt, kommt das Reduktionsvermögen des letzteren nicht in Betracht. Obgleich die Kupferzahl durch einen wachsenden Gehalt der Baumwolle an Xylan beeinflußt wird, so wird doch eine erhöhte Kupferzahl bei normal vorbereiteter Baumwolle eine stärkere Bleichung anzeigen.

Kocht man die Baumwolle länger als eine Viertelstunde mit Fehlingscher Lösung, so ändert sich die Kupferzahl nicht. Stärker gebleichte Baumwolle gab nach einviertelständigem Kochen 8,76 und nach einständigem Kochen 8,90 Kupferzahl (Tabelle I, lfd. Nr. 2). Die Differenz liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Eine stärkere Behandlung der Baumwolle mit Alkalien (Mercerisation) wird durch die Kupferzahl nicht angezeigt. Die Werte für Alkalioxydkupfer liegen bei mercerisierter Baumwolle höher (vgl. auch diese Z. 24, 1892 [1911]), bei Hydrocellulose sehr niedrig und sind bei stärker gebleichten Baumwollen nicht wesentlich anders als bei normal vorbereiteten. Bei letzteren beträgt das Alkalioxydkupfer etwa 0,5%. Diese Zahl schwankt bei normal vorbereiteten Baumwollen so wenig, daß man, um Vergleichswerte zu erhalten, sie nicht von der Kupferzahl in Abzug zu bringen braucht. Das Alkalioxydkupfer läßt bei diesen Wollen keinen Schluß auf die Art der Vorbereitung zu.

3. Säurezahl nach Vieweg. Saure Abbauprodukte der Cellulose entstehen:

a) bei der Behandlung der Cellulose mit Oxydationsmitteln. Es bildet sich in verd. Natronlauge unlösliche  $\alpha$ -Oxycellulose und darin lösliche  $\beta$ -Oxycellulose. Letztere hat saure Eigenschaften.

b) bei der Einwirkung von Säuren auf Cellulose. Es entsteht Hydrocellulose. Aus dieser werden durch kalte 5%ige Natronlauge in 24 Stunden etwa

6%, durch stärkere Natronlauge noch mehr saure Abbauprodukte gelöst (diese Z. 23, 1541 [1910]). Diese werden auch durch halbstündiges Kochen mit 2%iger  $=\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, noch mehr durch Kochen mit 5%iger Natronlauge gelöst, und können mit  $\frac{1}{2}$ -n. Säure neutralisiert werden.

c) durch Einwirkung von Alkalien auf Cellulose. Durch Kochen mit sehr verd. Natronlauge (0,5—1%ig) wird die Cellulose wenig verändert. Durch kurze Einwirkung von kalter konz. Natronlauge (25—35° Bé.) wird die Baumwolle zwar mercerisiert, aber in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht verändert. Schon durch halbstündiges Kochen mit 2%iger Natronlauge ( $\frac{1}{2}$ -n.) spalten sich saure Abbauprodukte ab, deren Menge durch längeres Kochen vermehrt wird. (Diese Z. 23, 924 [1910].) Durch einständiges Kochen von Filterpapier mit 30%iger Natronlauge erhielten Bumcke und Wolffenstein (Ber. 1899, 2493) saure in Natronlauge lösliche Abbauprodukte, aus denen sie die Acidcellulose  $C_6H_{10}O_3$  isolieren konnten.

Ost (diese Z. 24, 1892 [1911]) hat durch lange Einwirkung (6 Monate bis 2 Jahre) von kalter 20%iger Natronlauge, in noch größerer Menge durch Erhitzen mit dieser Lauge aus Baumwolle saure, alkalilösliche Abbauprodukte beobachtet. Er nennt die durch anhaltende Einwirkung starker Laugen chemisch veränderte Cellulose „alkalisierte Cellulose“ (siehe auch Liebigs Ann. 382, 340).

Durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, Säuren und Alkalien auf Baumwolle entstehen aus der Cellulose saure Abbauprodukte, welche in verd. kalter oder heißer Natronlauge löslich sind. Aus der alkalischen Lösung, in welcher das Alkali zersetzt wird, werden durch Neutralisation mit Säuren Körper wechselnder Zusammensetzung abgeschieden. Den in verd. Natronlauge unlöslichen Rückstand ( $\alpha$ -Oxycellulose, oder aus Hydrocellulose oder aus der mit starker Natronlauge behandelten Baumwolle unter c. alkalisierter Cellulose, erhalten) glaube ich, als unveränderte Cellulose betrachten zu können, welche nicht rein von Abbauprodukten erhalten werden kann. Diese Rückstände zeigen mehr die Eigenschaften der Cellulose als diejenigen der Oxycellulose oder Hydrocellulose.

Die Säurezahl gibt demnach die Menge der sauren Abbauprodukte an, gemessen durch  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge. Da  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge an sich schon beim Kochen zersetzt auf Cellulose einwirkt, und verschiedenartige Abbauprodukte mit verschiedenem Säuregehalt entstehen, so ist die Bestimmung der Säurezahl in normal vorbereiteter Baumwolle unsicher. Immerhin läßt eine höhere Säurezahl auf Behandlung der Baumwolle mit stärkeren Bleichmitteln oder stärkeren Säuren schließen. Behandlung mit stärkeren Alkalien gibt sich durch niedrige Säurezahl zu erkennen.

4. Die Kupfersulfatzahl ist bei normal vorbereiteter Baumwolle und bei Hydrocellulose etwa gleich (etwa 2,5), bei mercerisierter Baumwolle etwas niedriger (etwa 1,9) und bei sehr stark gebleichter Baumwolle noch niedriger (etwa 1,1) (Tabelle I). Der Zwischenraum ist bei diesen Zahlen nicht sehr groß, so daß kleinere Unterschiede im Bleichungsgrad durch die Kupfersulfatzahl nicht erkannt werden können.

5. Viscosität nach Ost. Chemisch un-

veränderte Cellulose, wie sie in Rohbaumwolle, normal vorbereiteter und in mercerisierter Baumwolle vorliegt, hat hohe Viscositätszahlen. Bei Cellulosekupferlösungen nach 5 Tagen mit Wasser verdünnt, etwa 10. Die in verd. Natronlauge löslichen Abbauprodukte der Cellulose, wie sie in der Oxy cellulose, der Hydrocellulose und der alkalisierten Cellulose enthalten sind (z. B.  $\beta$ -Oxycellulose), haben niedrigere Viscositätszahlen. Sie sind die Ursache, daß Oxy cellulose, Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose niedrige Viscositätszahlen liefern. (Bei Cellulosekupferlösungen nach 48 Stdn. oder 5 Tagen mit Wasser verdünnt, 2 bis 3). Aber auch die Rückstände, welche nach Behandlung der Oxy cellulose, Hydrocellulose und alkalisierten Cellulose mit verd. Natronlauge übrig bleiben (z. B.  $\alpha$ -Oxycellulose), und welche ich als unveränderte Cellulose betrachte, haben niedrige Viscositätszahlen, weil sie nicht von Abbauprodukten frei erhalten werden können, und weil schon ein geringer Gehalt an Abbauprodukten in dieser unveränderten Cellulose die Viscosität bedeutend herabdrückt (vgl. Tabelle I). Wird die Cellulosekupferlösung nach 5 Tagen mit Wasser verdünnt, und liegt die Viscosität über 10, so kann man annehmen, daß die normal vorbereitete Baumwolle noch nicht durch Oxydationsmittel, Säuren oder Alkalien angegriffen ist. Liegt die Viscositätszahl niedriger, so ist die Cellulose schon in geringem Grade angegriffen.

In betreff der in Tabelle II aufgeführten normal vorbereiteten Baumwolle ist zu bemerken, daß bei lfd. Nr. 1 die hohe Kupferzahl auf stärkere Bleichung und die niedere Viscositätszahl auf eine geringe Zersetzung der Cellulose hinweist. Bei lfd. Nr. 4 läßt die niedrige Säurezahl die Verwendung von verhältnismäßig stärkeren Alkalien bei der Vorbereitung der Baumwolle vermuten. Auffallend ist bei lfd. Nr. 4 und 5, daß mit dem etwas höheren Fettgehalt auch die Viscosität nach 5 Tagen höher liegt.

[A. 176.]

## Über die Verflüchtigung von Vanadin-säure durch Halogene.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Kunheim & Co.

Von Dr. E. B. AUERBACH und Dr. K. LANGE.

(Eingeg. 2.9. 1912.)

In verschiedenen Veröffentlichungen der letzten Zeit wurde darauf hingewiesen, daß Vanadinsäure bei Gegenwart von Fluoriden oder Flußsäure flüchtig sei. So erklärlich die seit langem bekannte und von M a n c h o t , Liebigs Ann. 357, 133, bestätigte Flüchtigkeit von Vanadinsäure mit freier Flußsäure ist, so überraschend mußte es sein, daß Vanadinsäure auch mit trockenen Fluoriden flüchtige Vanadinverbindungen neben freiem Fluor gibt, wie dies P r a n d t l und M a n z , Ber. 44, 2582 und 45, 1343 nachgewiesen haben.

Andererseits mußte erwartet werden, daß diese Reaktion der Vanadinsäure nicht auf Fluoride beschränkt bleibt, sondern auch mit anderen Halogenen eintritt. Da dies sowohl für die quantitative Bestimmung der Vanadinsäure, als auch für die technische Erzeugung von Vanadinsäure aus Erzen

von Bedeutung sein konnte, haben wir entsprechende Untersuchungen ausgeführt.

Wir fanden zuerst die von E p h r a i m , Z. anorg. Chem. 35, 66, erwähnte Beobachtung bestätigt, daß Vanadinsäure mit Salzsäure flüchtig ist. Raucht man Vanadinsäure mit der fünf- bis sechsfachen Menge konz. Salzsäure in einem Quarztiegel ab und glüht alsdann vorsichtig, so verflüchtigen sich ca. 1,75% der angewandten  $V_2O_5$ , und dieser Verlust bleibt konstant, so oft der Versuch unter den obigen Bedingungen mit dem Rückstand wiederholt wird.

In Analogie zu den oben erwähnten Versuchen von P r a n d t l und M a n z behandelten wir ferner Vanadinsäure mit Chloriden. Schmilzt man 2 g absolut trockenes Chlornatrium mit 1 g Vanadinpentoxyd im Platintiegel über der gewöhnlichen Bunsenflamme, so beträgt der Gewichtsverlust

nach 1 Std. 0,386 g	nach 3 Std. 0,573 g
nach 2 Std. 0,486 g	nach 4 Std. 0,673 g

so daß also nach 4 Stdn. 22,4% des Schmelzgemisches sich verflüchtigt haben. Die Schmelze selbst hat ein vollkommen homogenes Aussehen angenommen, und die beim Erkalten rein weiße Farbe zeigte, daß vanadinsaures Natrium gebildet worden war. Eine quantitative Untersuchung der Schmelze ergab, daß vom ursprünglich vorhandenen  $V_2O_5$  2,9% sich verflüchtigt hatten, daß aber neben dem verdampften Chlornatrium freies Chlor entwichen war, wie auch durch den Geruch wahrgenommen werden konnte.

Wegen der Flüchtigkeit des Chlornatriums war diese Reaktion jedoch schwieriger zu verfolgen, weshalb wir für die weiteren Untersuchungen Chlorbarium anwandten, das durch Glühen wasserfrei gemacht worden war. Werden 1 g Vanadinpentoxyd und 3 g wasserfreies Bariumchlorid über der Bunsenflamme geschmolzen, so verflüchtigen sich nach der 1. Std. 9,64% nach der 4. Std. 0,70% nach der 2. Std. 2,06% nach der 5. Std. 0,65% nach der 3. Std. 0,71% nach der 6. Std. 0,42% nach der 7. Std. 0,39%.

Die Analyse der 3,417 g wiegenden Schmelze ergab 0,310 g Cl, 1,980 g Ba, 0,993 g  $V_2O_5$ ; hieraus berechnet sich ein Verlust von nur 0,7% der ursprünglich vorhandenen  $V_2O_5$ , während 69% des Chlorgehaltes verflüchtigt wurden. Dies ließ vermuten, daß entsprechend den Beobachtungen von P r a n d t l und M a n z die ursprünglich gebildeten, flüchtigen Halogen-Vanadinverbindungen durch die Luftfeuchtigkeit zerstellt werden, so daß schließlich in der Hauptsache nur Halogen entweicht und Vanadinsäure zurückbleibt, welch letztere allmählich von der alkalisch werdenden Schmelze gelöst wird und dann nicht mehr auf Halogensalze einwirkt. Diese Annahme wurde durch die Versuche bestätigt, indem weder beim Schmelzen von vanadinsaurem Natrium mit Chlornatrium noch von vanadinsaurem Barium mit Chlorbarium eine Reaktion beobachtet werden konnte. Wurde andererseits Vanadinsäure mit Chlorbarium oder Chlornatrium in einem Destillierkolben im trockenen Kohlensäurestrom erhitzt, so entwichen reichliche rotbraune, durch Abkühlung zu einer öligen Flüssigkeit kondensierbare Dämpfe, die sich mit Wasser unter Salzsäureentwicklung und Vanadinsäureab-