

Die spezifischen Stoffe aus Eierstöcken und Corpus luteum der Ovarien sind enthalten in den Organpräparaten *Luteovar* und *Proprovar* aus dem Laboratorium von Prof. von Pöhl. Testikulin von Freund und Redlich in Berlin ist Hodensubstanz, die bei Prostataerkrankungen intraglutäal, angeblich mit gutem Erfolg, injiziert wird. Das amerikanische *Gastrin* dürfte dem Peristaltikhormon nahe stehen.

Neben den Organpräparaten im engeren Sinn tauchen mehr und mehr Präparate auf, die aus pathogenen Mikroorganismenleibern selbst oder den entsprechend behandelten Kultursubstraten gewonnen sind. Der immer weiteren Ausbreitung der Immunitätslehre entsprechend wird auch das Bild der in der Therapie verwendeten Serumpräparate, Vaccinen usw. immer vielgestaltiger. Von neuen Serumarten kann wenig berichtet werden. *Tuberkulin hell* (T. h. O.) ist eine Modifikation des Alt-Tuberkulin hell (A. T. h.), die aus einer auf flüssigem Nährboden hergestellten Schwimmkultur von menschlichen Tuberkelbacillen gewonnen wird. Die Kultur wird im Brutschrank eingedampft, durch Filtration von Bacillen befreit und ist nach Angabe des Herstellers frei von Albumosen. Ein zweites Präparat gegen Tuberkulose ist das durch Einwirkung von ölsäurem Natrium auf Perlsuchtbacillen erhaltene *Molliment*. Durch Immunisierung von Pferden gegen Milzbrand wird von den Höchster Farbenfabriken neuerdings ein hochwertiges Milzbrandserum gewonnen. Das polyvalente Pneumokokkenserum von Neufeld und Händel dient zur Behandlung von Lungenkrankheiten insbesondere croupöser Pneumonie. Es wird vom Sächsischen Serumwerk in Dresden hergestellt. Aus einer Emulsion von abgetöteten Staphylokokken besteht die Staphylokokkenvaccine *Leukogen* der Höchster Farbwerke, die in genau dosierbarer Form zur Heilung akuter und chronischer Staphylokokkenkrankungen, Acne, Furunkulosis, Osteomyelitis, Sycosis und Ekzemen benutzt werden soll. Eine andere Vaccine aus Kulturen von Gonokokken findet als *Gonargin* Verwendung in der Behandlung aller gonorrhoeischen Erkrankungen. Auch dieses Präparat wird in den Höchster Farbenfabriken hergestellt. Hierher gehört auch das *Nepenthan*, das in Salbenform gegen Staphylokokkeninfektionen gebraucht wird und die Antigene von virulenten Staphylokokkenkulturen enthält. Als Ersatz für Autovaccinen soll die sogenannte *Polyvaccine*, die verschiedenen Bakterienstämmen aus mindestens sechs Krankheitsherden entnommen ist, dienen. In den Handel kommen von derartigen Vaccinen durch die Serumzentrale der Kaiser-Friedrich-Apotheke in Berlin polyvalente Gonokokken-, Staphylokokken-, Streptokokken-, Koli-, Pneumokokken-, Tuberkulose- und gemischte Vaccinen. Eine von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachte Neuigkeit ist ferner auch das zur *Prophylaxe*, das heißt zum Schutz gesunder Individuen bestimmte *Diphtherieserum* Höchst, das nicht aus Pferdeserum, sondern durch Immunisierung von Rindern erhalten wird. Im Anschluß an die Serumpräparate möge noch genannt sein das *Virus Scott*, ein stark bakterienhaltiger Nährboden aus Agar und Bouillon zur Vertilgung von Ratten und Mäusen.

Gegen die Beriberikrankheit wird ein japanisches Heilmittel, *Antiberiberin*, empfohlen, über dessen Zusammensetzung nichts Näheres bekannt geworden ist. Es stellt eine schwarze, sauer reagierende Substanz dar und wird aus dem alkalischen Extrakt der Reiskleie gewonnen.

Radiumpräparate.

Auch eine Anzahl von neuen radioaktiven Heilmitteln ist im abgelaufenen Jahr zu verzeichnen. Die Heilwirkung vieler bekannter Bäder soll außer auf Radium auch auf das neuerdings von Sir William Ramsay entdeckte radioaktive Element *Niton* zurückzuführen sein. Actinium als Hauptbestandteil enthalten die *Radiofirm*-Kompressen, die aus einem mit verschiedenen radioaktiven Substanzen getränkten Geflecht aus Rohseide und Flanellstoff hergestellt sind. *Radioocitin* ist ein radioaktives Lecithinpräparat, *Radonza* eine radioaktive Einreibung, *Rameniol* eine radioaktive Jodmentholeinspritzung, *Radiopyrin* ein radioaktiviertes Aspirin. Eine lange Reihe

von radioaktiven Medikamenten bilden ferner die *Radiozonpräparate*. Verschiedene andere neue Radiummittel (Lösungen, Schlamm, Injektion, Inhalation, Kompressen) werden unter der Bezeichnung *Allradium* in den Handel gebracht. *Actinophor* besteht aus einem Gemisch von reinem Thordioxyd und Cerdioxyd, das in der Röntgentherapie und -diagnostik von Magen- und Darmleiden Verwendung finden soll. Hauptsächlich Quecksilberpräcipitat, Borsäure und organische Antiseptica enthält die *Pastaradiofora* von Grundmann, der besonders günstige Wirkungen gegen Flechten und andere Hautkrankheiten zugeschrieben werden. [A. 71.]

Zur Kenntnis der Oxycellulose.

Von Dr. Ing. R. OERTEL¹⁾.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Hannover.

(Eingeg. 1./3. 1913.)

Die Darstellung der Oxycellulose geschah anfangs nach den Angaben bekannter Autoren wie Witz²⁾, Nastukoff³⁾, Faber und Tollens⁴⁾ und Vignon⁵⁾. — Ich überzeugte mich aber bald, daß es nicht möglich war, auf diese Weise einen einigermaßen einheitlichen Körper zu erhalten. Ich wählte deshalb eine Oxydationsweise, bei der ich den Prozeß sicherer in der Hand habe und ohne Säuren arbeiten kann, nämlich die Oxydation im elektrolitischen Chlorkaliumbade. Dieser Prozeß verläuft langsam, die wirksamen Stoffe, Chlorat und Hypochlorit, bilden sich erst nach und nach und wirken so nur in mäßiger Konzentration ein.

Die Cellulose wird im neutralen KCl-Bad während der Elektrolyse dauernd verändert, und ein bestimmter Endzustand wird nicht erreicht. Wenn 60–70% der angewandten Cellulose unter völliger Zersetzung aufgelöst sind, bleibt ein Rückstand, die neue Oxycellulose, welche in der Kälte in 10%iger Natronlauge unter starker Gelbfärbung löslich ist und ein sehr starkes Reduktionsvermögen besitzt. Durch Fortsetzung der Elektrolyse entsteht ein Produkt, das mit Wasser eine kolloidale Lösung gibt, die durch ein nicht zu feinporiges Filter durchläuft und nach monatelangem Stehen nichts absetzt. Das Auftreten dieser kolloidalen Löslichkeit ist von der Einwirkungsdauer und Stärke des Stromes abhängig und bildet wie die Natronlöslichkeit einen Maßstab für die fortschreitende Veränderung der Cellulose. Zuletzt wird die Cellulose völlig zerstört und aufgelöst.

Darstellung und Eigenschaften der elektrolitisch gewonnenen Oxycellulose⁶⁾. Als Rohstoff verwandte ich amerikanische Baumwolle von Temming Bühl, und zwar I. best gereinigte für Celluloid, II. gut gereinigte für Kollodium.

Die Baumwolle wurde bei den folgenden Versuchen 3–5 vorher im Holländer fein gemahlen. Die Einwirkung des elektrischen Stromes im neutralen Chlorkaliumbad wurde so lange fortgesetzt, bis das Produkt, welches zurückbleibt, in 10%iger Natronlauge löslich ist. Es hat noch faserige Struktur, jedoch sehr an Festigkeit verloren. Zwei Drittel der angewandten Cellulose werden völlig zerstört.

Bei Versuch 1 und 2 diente als Zelle ein zylindrisches Gefäß von 1½ l Inhalt, als Elektroden wurden Platinbleche verwandt, von denen das größere 8 × 19 qcm als Anode, das kleinere 8 × 6 qcm als Kathode geschaltet wurde. Bei den Versuchen 3, 4, 5 war die Zelle entsprechend kleiner, von ca. 250 ccm Inhalt; die Größe der Anode betrug 8 × 6 qcm, der Kathode 8 × 3 qcm. Die Elektroden müssen dicht an der Glaswand liegen, damit sich die Cellulose zwischen ihnen befindet. Das Bad wurde bei Versuch 1 und 2 mittels Rührwerk in Bewegung gehalten; bei 3, 4, 5 wurde mit dem Glasstabe von Zeit zu Zeit umgerührt.

¹⁾ R. Oertel, Dissertation, Hannover 1912.

²⁾ Witz, Bll. ind. Rouen **10**, 447.

³⁾ Nastukoff, Ber. **33**, 2237–2243 (1900); **34**, 719 u. 3589 (1901).

⁴⁾ Faber und Tollens, Ber. **32**, 2592 (1898).

⁵⁾ Vignon, Bll. Soc. Chim. **19**, 790–793 (1898).

⁶⁾ Oertel, Chem.-Ztg. **35**, 713 (1911).

	Angewandt		Stromdauer	Stromdichte		Erhalten in 10prozentiger Natron- lauge lösliches Produkt
	Baumwolle	Chlorkaliumbad		Anode	Kathode	
1.	35 g Nr. II	210 g in 1400 aq.	60 Ampèrestunden	Ampère = 2 Polfläche = 1,52	Ampère = 2 Polfläche = 0,48	10,7 g = 30,6%
2.	35 g Nr. II	210 g in 1400 aq.	"	"	"	8,2 g = 23,4%
3.	4,2 g Nr. I gemahlen	30 g in 200 aq.	12 Ampèrestunden	Ampère = 2 Polfläche = 0,48	Ampère = 2 Polfläche = 0,24	1 g = 23,7%
4.	4,2 g Nr. I gemahlen	30 g in 200 aq.	14 Ampèrestunden	"	"	1,3 g = 31,0%
5.	8,4 g Nr. I gemahlen	60 g in 400 aq.	16 Ampèrestunden	"	"	2,22 g = 26,4%

Nach der Elektrolyse wurde die Lösung mit den stark zerfallenen Cellulosefasern filtriert. Das Filtrat reagiert neutral. Infolge der großen Salzmenge ließen sich die Spaltungsprodukte in der Lösung nicht feststellen. Während sich mit Äther aus neutraler und saurer Lösung nichts ausziehen ließ, erhielt ich mit Alkohol eine kleine Menge eines braunen Sirups, der jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Die rohe Oxycellulose wurde in überschüssiger, kalter 10%iger Natronlauge aufgelöst und über Nacht stehen gelassen. Die tiefgelbe Lösung wurde durch ein Tuchfilter klar filtriert und mit reiner Salzsäure gefällt. Um ein salz- und säurefreies Produkt zu erhalten, wurde die Masse dann in hohen Zylindern mit destilliertem Wasser so lange dekantiert, bis die saure Reaktion verschwunden war. Dann wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Äther gründlich ausgewaschen. Das ätherhaltige Produkt wurde in einer Reibschale unter ständigem Durchkneten getrocknet und zuletzt in einer Siebtrommel durch ein 900-Maschensieb geschüttelt. Auf diese Weise gelingt es, ein aschearmes (0,2—0,5%), schneeweißes Produkt von Mehleinheit herzustellen, das bei 125° beständig ist. Fällt der Aschegehalt zu hoch aus, so wird das getrocknete Pulver nochmals mit Salzsäure behandelt und wie vorher weiter ausgewaschen. Der Wassergehalt der luftgetrockneten Oxycellulose beträgt etwa 8%.

Bei längerer Einwirkungsdauer des Stromes wird der Rückstand wasserlöslich.

Beispiel:

angewandt	Bad	Stromdauer	Rückstand
5 g Baumwolle II	30 g KCl in 200 aq.	32 Ampère- stunden	0,8 g = 16%

Dieser Rückstand gab mit destilliertem Wasser eine kolloidale Lösung, die sich in der Wärme nicht veränderte und selbst nach monatelangem Stehen nichts absetzte. Dagegen konnte daraus durch Säuren eine dicke Gallerte abgeschieden werden, die beim Erwärmen als flockiger Niederschlag zu Boden fällt. Sowohl in 10%iger Natronlauge als in Ammoniak ist dieser kolloidale Körper löslich: er besitzt ein starkes Reduktionsvermögen.

Zu meinen weiteren Untersuchungen verwandte ich die nach den Versuchen 1 und 2 resp. (3—)5 hergestellte Substanz. Zur Erzielung einheitlicher Resultate wurde für eine Reihe Versuche eine größere Menge Substanz (je 50 g) zusammengenommen. An Baumwolle wurde im ganzen ca. 2 kg verarbeitet.

Kupferzahlen. Zur Bestimmung der Kupferzahl nach Schwalbe⁷⁾ wurde die Substanz mit verd. Fehlingscher Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und das erhaltene Kupfer elektrolytisch bestimmt. Die „Kupferzahl“ ist die auf 100 g Trockensubstanz berechnete Menge reduziertes Kupfer, abzüglich des in der Kälte von derselben Menge Substanz gebundenen Kupfers, „Hydratkupfer“ oder „Alkalioxydkupfer“⁸⁾ genannt. Zur Bestimmung des Reduktions- und des Alkalioxydkupfers wurden besondere Proben verwandt.

Die Kupferzahlen werden von Cellulose und folgenden Oxycellulosen bestimmt, und zwar, soweit letztere nicht ganz in 10%iger Natronlauge löslich waren, von dem in 10%iger Natronlauge löslichen Teil:

1. Cellulose, Baumwolle I.
2. Oxycellulose nach Vignon⁹⁾.
Von der erhaltenen Rohsubstanz wurde das in 10%iger Natronlauge Lösliche ausgezogen, mit Säure gefällt, ausgewaschen und getrocknet.

3. Bromoxycellulose nach v. Faber und Tollens¹⁰⁾ entsprechend den Vorschriften hergestellt.

Das in 10%iger Natronlauge Lösliche, das 33% betrug, wie vorher behandelt.

4. Permanganatoxycellulose nach Nastukoff¹¹⁾.

In 10%iger Natronlauge waren 30% löslich.

5. Chlorkalkoxycellulose nach Nastukoff¹²⁾.

In 10%iger Natronlauge waren 30% löslich.

6. Eine elektrolytisch im KCl-Bad hergestellte Oxycellulose, bei der von dem erhaltenen Rückstand 66,6% in 10%iger Natronlauge löslich waren.

7. Eine andere elektrolytische Oxycellulose; von dem erhaltenen Rückstand waren 60—70% in 10%iger Natronlauge löslich. Die Probe ist dem gesammelten Produkt mehrerer Versuche entnommen.

8. Eine elektrolytische Oxycellulose, Rohprodukt in 10%iger Natronlauge fast völlig löslich.

Angewandt: 5 g Baumwolle, 30 g KCl in 200 aq.

Stromdauer: 30 Ampèrestunden.

9. Eine elektrolytische Oxycellulose, in 10%iger Natronlauge löslich.

Angewandt: 5 g Baumwolle, 30 g KCl in 200 aq.

Stromdauer: 32 Ampèrestunden.

10. Eine elektrolytische Oxycellulose, in 10%iger Natronlauge löslich.

Angewandt: 5 g Baumwolle, 30 g KCl in 200 aq.

Stromdauer: 32 Ampèrestunden.

11. Eine elektrolytische Oxycellulose, in 10%iger Natronlauge löslich.

Angewandt: 5 g Baumwolle, 30 g KCl in 200 aq.

Stromdauer: 34 Ampèrestunden.

Die Probe der Versuche 9—11 gab mit Wasser kolloidale Lösungen.

12. Eine elektrolytisch im KCl-Bad dargestellte Oxycellulose, die in 10%iger Natronlauge nur zu 80—90% löslich war. Die Probe wurde dem gesammelten Produkt vieler gleicher Versuche entnommen.

Der Rohstoff war zu diesen Versuchen vorher 7 bis 8 Stunden im Holländer gemahlen.

	Angewandte Substanz	Alkalioxyd- Kupfer	Gesamtkupfer	Kupferzahl
1.	3 g	0,0166 g	0,0676 g	1,7
2.	0,5 „	0,0130 „	0,0528 „	10,3
3.	0,5 „	0,0110 „	0,0830 „	14,4
4.	0,5 „	0,0150 „	0,1080 „	18,6
5.	0,5 „	0,0151 „	0,1020 „	17,4
6.	0,5 „	0,0145 „	0,1245 „	22,0
7.	0,5 „	0,0110 „	0,1160 „	21,0
8.	0,5 „	0,0090 „	0,1570 „	29,6
9.	0,5 „	0,0125 „	0,1660 „	30,7
10.	0,5 „	0,0115 „	0,1771 „	33,1
11.	0,5 „	0,0120 „	0,1987 „	39,5
12.	0,5 „	0,0095 „	0,0725 „	12,8

Die Kupferzahlen zeigen die große Verschiedenheit der Oxycellulosen. Bei den elektrolytisch dargestellten Oxy-

⁹⁾ Bll. Soc. Chim. 19, 790—793 (1898).

¹⁰⁾ Ber. 32, 2589 (1899).

¹¹⁾ Ber. 34, 720 (1901).

¹²⁾ Ber. 34, 720 (1901).

⁷⁾ Schwalbe, Angew. Chem. 23, 924 (1910).

⁸⁾ Ost, Angew. Chem. 24, 1892 (1911).

cellulosen 6–12 nimmt das Reduktionsvermögen mit der Dauer der Stromwirkung ständig zu; ein bestimmter Endzustand wird nicht erreicht, die Cellulose geht vielmehr bei genügend langer Stromdauer ganz in Lösung.

Interessant ist der Vergleich der Kupferzahlen der Proben 6 und 7 einerseits und 12 andererseits. Während bei Anwendung ungemahlener Cellulose bei gleichen Ausbeuten das in 10%iger Natronlauge lösliche Produkt stets eine Kupferzahl über 20 zeigte, erhielt ich bei der im Holländer vorher 7 Stunden gemahlene Cellulose schon nach kürzerer Zeit ein natronlösliches Produkt, dessen Kupferzahl nur 12,8 betrug. Dieses Resultat wurde durch verschiedene Versuche bestätigt. Offenbar greift die oxydierende Flüssigkeit bei der gemahlene Cellulose gleichmäßiger an, und so verläuft der Prozeß regelmäßiger.

Die Natronlöslichkeit ist, wie ferner aus den verschiedenen Kupferzahlen hervorgeht, keine Eigenschaft, die einer Oxycellulose als charakteristisch zukommt; vielmehr umfaßt das Gebiet des Natronlöslichen ein sehr großes Intervall von aufeinanderfolgenden Abbau- und Oxydationsprodukten. Man hat es jedesmal mit einer Gruppe von Abbau- oder Oxydationsprodukten zu tun, deren Eigenschaften nahe beieinander liegen; ist doch auch eine Hydrocellulose, deren Kupferzahl nur wenig höher, als die des Ausgangsstoffes ist, bis zu 37% in 10%iger Natronlauge löslich.

Bei den auf dieselbe Weise elektrolytisch hergestellten Produkten (siehe tabellarische Übersicht) stimmen die Kupferzahlen überein.

Verhalten gegen Laugen. Gegen starke Laugen ist die Oxycellulose sehr unbeständig. Bei 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit 18%iger Natronlauge werden ca. $\frac{2}{3}$ der angewandten Substanz zerstört; das aus der Lösung durch Fällen mit Salzsäure Zurückgewonnene hatte die Kupferzahl 3,08 gegenüber 21 des Ausgangsmaterials. Wir haben es hier anscheinend mit einer Acidcellulose nach Bumcke und Wollfenstein¹³⁾ zu tun. Die stärker abgebauten Teile der Oxycellulose werden zuerst weiter oxydiert, so daß sie nicht mehr fällbar sind, während die großen Moleküle erst allmählich angegriffen werden und ihre Aldehydgruppen in Carboxylgruppen verwandeln. Aus der angewandten Oxycellulose mit Aldehydgruppen oder dem „Cellulosedextrin“ ist während des Versuches die echte Oxycellulose mit Carboxylgruppen entstanden.

Furfurol. Bei der Destillation mit konz. Salzsäure nach der Vorschrift von Tollens¹⁴⁾ ergab die neue Oxycellulose 1,7 resp. 1,69% Furfurol. Wie bekannt, liegen die Werte, welche man aus reiner Baumwolle erhält, unter 1%; Oxycellulose liefert also mehr Furfurol als unveränderte Cellulose. Wie aber Vignon¹⁵⁾ und Zanotti¹⁶⁾ festgestellt haben, sind die auf diese Weise aus den bekannten Oxycellulosen abgespaltenen Mengen Furfurol sehr verschieden. Zur Charakteristik von Oxycellulosen eignet sich aber die Furfurolbestimmung wenig, weil auch Hydro- und Hydratcellulose mehr Furfurol liefern als Cellulose.

Die Viscosität der Oxycellulose in Kupferoxydammoniak ist sehr gering. Die Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung geschah durch Auflösen von basischem Kupfersulfat in konz. wässerigem Ammoniak nach Ost¹⁷⁾. Die Lösung enthielt im Liter 12,13 g Cu und 199,4 g NH₃. Als Viscosimeter diente das von Ost¹⁷⁾ konstruierte Capillarviscosimeter. Die Viscosität wurde von Lösungen von Cellulose, Hydrocellulose und Oxycellulose und ihre Abnahme beim Stehen unter gleichen Bedingungen bestimmt.

1. Baumwolle I von B. Temming-Bühl, 1 g in 50 ccm Kupferoxydammoniaklösung gelöst; 24 Stunden stehen gelassen, zu 100 ccm aufgefüllt und dann sogleich die Viscosität¹⁷⁾ nach Ost bestimmt.

2. 1 g einer Hydrocellulose in 50 ccm Kupferoxydammoniak gelöst und nach 6 Stunden zu 100 ccm aufgefüllt. (Kupferzahl 5,1; Wassergehalt 5,3%.)

3. 1 g Oxycellulose (Substanz nach Versuch 1, 2 hergestellt) wie 2 behandelt.

Durchlaufzeit des Wassers 29,5 sec/t = 20°.

Die Viscositäten betrugen:

	nach 1 Tag	nach 35 Tagen	nach 2 $\frac{1}{2}$ Monaten
für 1	10,9	2,2	1,4
„ 2	2,5	1,6	1,3
„ 3	1,5	1,3	1,3

Drei elektrolytische natronlösliche Oxycellulosen mit verschiedenen Kupferzahlen gaben in 1%igen Lösungen nach 24 Stunden:

	Kupferzahl	Viscosität
1.	12,5	1,5
2.	19,5	1,4
3.	21	1,4

Entsprechend den Erfahrungen Ost¹⁷⁾ lösen sich die Hydro- und Oxycellulosen leichter in der Kupferoxydammoniaklösung auf und geben viel dünnflüssigere Lösungen als Cellulose. Die geringste Viscosität hat die Oxycellulose; sie hat nach kurzer Zeit den Endzustand 1,3 erreicht, den auch die Hydrocellulose- und Celluloselösungen schließlich erreichen. Während die Viscositäten verschiedener „chemisch wenig veränderter Cellulosen“ ganz bedeutend abnehmen, besonders beim Lüften, sind die Werte für die „chemisch stärker veränderten Cellulosen“ viel kleiner und beständiger. Für verschiedene Hydrocellulosen fand Ost¹⁸⁾ ziemlich die gleiche Viscosität von 2,3 und bei obigen Versuchen sind die Unterschiede von Hydro- und Oxycellulose sehr geringe. Auch meine im Reduktionsvermögen verschiedenen Oxycellulosen besitzen fast gleiche Viscositäten.

Die Hydrolysisdifferenz der Oxycellulose nach Schwalbe¹⁹⁾ betrug 12,12 gegenüber 2,18 für Cellulose, wie Schulze gefunden hat. Sie ist also bedeutend größer als die der Cellulose.

Verzuckerung der Oxycellulose. Nach Ost und Wilkening²⁰⁾ kann unter bestimmten Bedingungen die Cellulose quantitativ zu Dextrose hydrolysiert werden. Nach dieser Vorschrift wurde die Oxycellulose in 70%iger Schwefelsäure gelöst; sie löst sich viel schneller und dünner als Cellulose, und die Lösung scheidet schon nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ab, während die auf gleiche Weise behandelte Cellulose nach dieser Zeit schleimiges Amyloid abscheidet. Nach dem Auflösen in 70%iger Schwefelsäure wurde mit Wasser auf 2–3% Säure und 0,2–0,5% Oxycellulosegehalt verdünnt und 1 Stunde im Autoklaven auf 120° erhitzt. Unter diesen Versuchsbedingungen wurden die besten Verzuckerungen erhalten. Die gekochte Flüssigkeit wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, wobei neben Dextrose kleine Mengen organischer Säuren als Bariumsalze in Lösung bleiben und aus dem Bariumgehalte bestimmt werden können. Nach dem Ausfällen des Baryts wurde in der schwach sauren Lösung die Dextrose mit Fehling'scher Lösung, zum Teil auch durch Polarisieren ermittelt.

Aus 100 g wasserfreier Cellulose sind rechnerisch 111 g Dextrose zu erwarten und bei Versuch 2 erhalten worden; die besten Ausbeuten aus meiner Oxycellulose erreichten 100%, das sind 90% der Theorie.

Näheres über die Versuche siehe Tabelle Seite 249: Verzuckerung von Oxycellulose.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Verzuckerung der Oxycellulose ähnlich wie die der Cellulose verläuft. Aber die Oxycellulosen liefern geringere Ausbeuten an Dextrose. Während ich, übereinstimmend mit Ost und Wilkening²¹⁾ bei der Verzuckerung von Cellulose bis zu 111% an Dextrose nach dem Reduktionswert fand, kam ich bei Oxycellulose nicht über 100% hinaus, im Durchschnitt ergaben sich 96–97% Dextrose. Man kann hierin wohl eine Bestätigung für die Oxydation der Cellulose sehen;

¹⁸⁾ Ost, Angew. Chem. **24**, 1892 (1911).

¹⁹⁾ Dissertation von Walter Schulze, Zur Kenntnis der Cellulosearten, Darmstadt 1910.

²⁰⁾ Ost und Wilkening, Chem.-Ztg. **34**, 461–462 (1910), siehe auch: Ost und Brodtkorb, Chem.-Ztg. **35**, 1125 (1911).

²¹⁾ Ost und Wilkening, Chem.-Ztg. **34**, 461–462 (1910).

¹³⁾ Bumcke und Wollfenstein, Ber. **32**, 2493 (1899).

¹⁴⁾ Landw. Vers.-Stat. 1893; Lunge, **2**, 460.

¹⁵⁾ Vignon, Bil. Soc. Chim. **19**, 811 (1898).

¹⁶⁾ Zanotti, Ann. Soc. chim. Milano 1899, 27–39.

¹⁷⁾ Ost, Angew. Chem. **24**, 1892 (1911).

Verzuckerung von Oxycellulose.

	Gelöst		Dauer des Lösens Stunden	verdünnt auf		Temperatur °	Dauer Stunden	Dextrose auf 100 wasserfreie Substanz %	Säuren als H ₂ SO ₄ berechnet %	Polarisation [α] _D
	Cellulose, wasserfrei berechnet g	H ₂ SO ₄ von 70 % ccm		H ₂ SO ₄ %	Cellulose %					
1.	0,625	10	24	3	0,23	120	1 1/2	102,9	4,17	+ 36,1 + 36,9 + 37,5
2.	0,770	10	24	3	0,25	120	1 1/2	111,9	4,3	
Oxycellulose (Vers. 1, 2)										
3.	1	10	1	3	0,4	120	1	99,8	3,28	
4.	1	10	2 1/2	3	0,4	120	1	97,1	3,43	
5.	1	10	16	3	0,4	120	1	98,4	3,71	
6.	15	150	1 1/2	1,2	0,2	120	1	90,7	—	
7.	5	50	1 1/2	1,2	0,2	120	1	88,8	—	
8.	5	50	1 1/2	1,2	0,2	120	1	91,8	—	
Oxycellulose (Vers. 3—5)										
9.	1	10	1 1/2	3	0,4	120	1	95,2	3,8	
10.	1	10	1 1/2	3	0,4	120	1	96,6	3,96	
11.	1	10	16	3	0,4	120	1	94,0	4,3	
Oxycellulose (Vers. 5)										
12.	1	10	5	3	0,4	120	1 1/2	95,8	5,0	
13.	1	10	5	3	0,4	120	1 1/2	92,6	4,6	
14.	1	10	2	3	0,4	120	1	99,5	4,9	
15.	1	10	2	3	0,4	120	1	95,1	5,9	
16.	1	10	1 1/2	3	0,4	120	1	100,0	4,8	

Vergleiche Tabelle: Verzuckerung von Cellulose bei Ost und Wilkening²⁰⁾.

Vergleiche Tabelle: Verzuckerung von Cellulose bei Ost und Wilkening²⁰⁾.

wenn z. B. von einem aus 50 Dextroseresten bestehenden Cellulosemolekül einer oxydiert ist, müßten beim Abbau nur 98% der berechneten Dextrose entstehen; ergeben sich 90% der berechneten Dextrose, so wäre von 10 Dextroseresten einer oxydiert. Die „anderen“ Abbauprodukte konnten aber nicht gefaßt werden.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens und die Gärung zeigen, daß der durch Reduktion gefundene Zucker im wesentlichen wirkliche Dextrose ist, die jedoch durch kleine Mengen anderer reduzierender oder durch gährungshemmende Stoffe verunreinigt ist. Näheres findet sich in meiner Dissertation²²⁾.

Acetylierung der Oxycellulose. Hierüber ist wenig bekannt. Neben Franchimont²³⁾, Vignon und Guerin²⁴⁾ hat sich auch Nastukoff²⁵⁾ damit beschäftigt. Ich verwandte meine elektrolytisch dargestellte Oxycellulose (Vers. 3—5) und Chlorzink als Katalysator. Es kam darauf an, hierbei weiteren Abbau zu vermeiden, weshalb die Acetylierung unterbrochen wurde, sobald alles zu einem homogenen Sirup gelöst war. Bei Versuch 6 wurde die Acetylierungszeit verlängert und dadurch weitere hydrolytische Spaltung der Oxycellulose herbeigeführt. Die Acetylierung der Oxycellulose geht infolge ihrer Dichte nach dem Trocknen meist sehr langsam vonstatten, doch läßt sie sich durch vorheriges Quellen mit Eisessig bedeutend beschleunigen. Nach beendeter Acetylierung wird der homogene Sirup unter ständigem Rühren in kaltes Wasser gegossen; das Acetat wird darauf abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde auf seine Löslichkeit in Alkohol, Aceton und Chloroform untersucht. Sämtliche Acetate ergaben spröde, brüchige Films. Der Wassergehalt der luftgetrockneten Substanz betrug 3—4%. Die Essigsäurebestimmung wurde nach Ost²⁶⁾ und Schliemann²⁷⁾ ausgeführt.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der Acetate wurden ca. 2 g in 100 ccm Chloroform gelöst, und die Lösung im 20 cm-Rohr polarisiert; wenn nötig, wurden die Lösungen vorher mit Blutkohle und Kieselgur entfärbt. Die Wasserbestimmung geschah bei 105° nach dem Polarisieren mit derselben Substanz oder in besonderen Proben. Die Wasserbestimmung wird genauer, wenn man das Acetat aus der

Chloroformlösung durch Äther in pulveriger Form ausfällt. Das Nähere zeigt die Tabelle.

Acetylierung von Oxycellulose.

Versuch	angewandt				Dauer des Acety- lierens, t = 70 % Stunden	Löslich in			Drehung des		Essigsäure- gehalt des	
	Oxy- cel- lu- lose	Eis- essig	An- hy- drid	Chlor- zink		Alko- hol	Acce- ton	Chlo- ro- form	Aceton- lösl.	Chloro- form- lösl.	Aceton- lösl.	Chloro- form- lösl.
	g	g	g	g		%	%	%	o	o	%	%
1	2	10	10	1	5	1,7	30,4	62,5	[α] _D	[α] _D		
2	2	10	10	1	5	1,3	27,2	67,2	—16,7	—18,96	61,8	60,8
3	5	25	25	2,5	5	1,4	27,4	65,5	—17	—19,6	—	—
4	5	25	25	2,5	6	1,3	40,3	54,5	—17,2	—19,35	59,8	59,4
5	5	25	25	2,5	6	1,2	38,6	55,7	—16,8	—19,1	60,5	61,1
6	5	25	25	2,5	24	—	52,3	36,4	—14,3	—15,4	59,9	59,3
7.	5	25	25	2,5	1	—	37,2	57,9	—17,2	—19,5	60,1	59,6
8.	5	25	25	2,5	1	—	30,9	51,3	—	—	—	—

Bemerkungen: Oxycellulose für Versuche 7 und 8, 3 Tage lang vorher mit Eisessig gequollen. Bei Bestimmung des Aceton- und Chloroformlöslichen von Versuch 8 ging etwas Substanz verloren.

Aus diesen Resultaten ergibt sich folgendes: Wenn die Oxycellulose 3 Tage mit Eisessig vorbehandelt wird, ist sie, ebenso wie Hydrocellulose, leichter acetylierbar als Cellulose; schon nach 1 Stunde ist sie (mit ZnCl bei 70°) gelöst und verestert (Versuch 7, 8). Sie gibt bedeutend mehr Acetonlösliches als Cellulose, die Menge des Acetonlöslichen stimmt etwa mit der von Ost²⁸⁾ aus alkalisierte Cellulose unter denselben Bedingungen gefunden überein. Während nach Klein²⁹⁾ die Drehung der Celluloseacetate, die spröde Films liefern, nicht von der der hochmolekularen, gute Films liefernden Acetate verschieden ist und bei etwa —22° liegt, liegt die Drehung des acetonlöslichen Teils der Oxycellulose bei —17°, die des chloroformlöslichen bei —19 bis —20°; ähnliche Werte haben Ost²⁸⁾ für die unter gleichen Bedingungen acetylierten Hydrocellulosen gefunden.

Die Essigsäuregehalte der Oxycelluloseacetate erreichten in keinem Fall den des Celluloseetriacetats, welcher 62,5% beträgt, woraus man auf eine Verminderung der Anzahl der Hydroxyle bei der Oxydation schließen könnte. Die Bildung größerer Mengen Acetonlöslichem mit abnehmender Linksdrehung, auch bei kurzer Acetylierungsdauer, spricht für die heterogene Beschaffenheit der Oxycellulose. Um

²²⁾ Oertel, Zur Kenntnis der Oxycellulose, Hannover 1912.

²³⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas 2, 241—245 (1883).

²⁴⁾ Bll. Soc. Chim. 25, 139 (1901).

²⁵⁾ Nastukoff, Ber. 33, 2237 (1900).

²⁶⁾ Angew. Chem. 19, 995 (1906); 25, 1464 (1912).

²⁷⁾ Liebigs Ann. 378, 366—381.

²⁸⁾ Ost und Katayama, Angew. Chem. 25, 1464 (1912).

²⁹⁾ Klein, Angew. Chem. 25, 1409 (1912).

hierüber weiteren Aufschluß zu erhalten, wurden die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte des aceton- und chloroformlöslichen Teils bestimmt. 1 g Acetat von Versuch 8 wurde mit 20 ccm Alkohol 24 Stunden gequollen, dann mit 20 ccm n.KOH versetzt, auf 50° erhitzt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Das zum Teil in Lösung gegangene Verseifungsprodukt wurde mit Salzsäure gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Es wurde gefunden:

Kupferzahl (unkorr.) des Ausgangsproduktes . . .	12,86
Kupferzahl (unkorr.) des Verseifungsproduktes des chloroformlöslichen Teils	12,8
Kupferzahl (unkorr.) des Verseifungsproduktes des acetonlöslichen Teils	13,6

Das Verseifungsprodukt des acetonlöslichen Teils besaß also ein wenig höheres Reduktionsvermögen als das des chloroformlöslichen Teils und des Ausgangsproduktes; ein Teil des Reduktionsvermögens wird aber durch die verseifende Lauge zerstört worden sein. Hiernach scheint während des Acetylierens doch eine geringe Hydrolyse der Oxycellulose stattgefunden zu haben. Die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte sprechen aber dafür, daß das Reduktionsvermögen der Oxycellulose nicht etwa nur einem Teil, sondern der ganzen Substanz zukommt.

Acetolyse der Oxycellulose. Ich verfuhr wie folgt: 5 g Oxycellulose werden mit 25 g Eisessig 1 Stunde lang auf 100° erhitzt, um sie zu quellen und reaktionsfähiger zu machen, dann abgekühlt und ein Gemisch von 25 g Anhydrid und 5 g Schwefelsäure zugesetzt. Die Acetylierung erfolgt dann sofort ohne Braunfärbung, das gebildete Acetat scheidet sich zuerst in Flocken aus und geht bei weiterem Zusatz des Gemisches Anhydrid-Schwefelsäure ganz in Lösung. Dann wurde die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 4 Wochen hatte sich eine große Menge Cellobioseacetat ausgeschieden.

Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, die ausgefallenen Acetate, nach tüchtigem Auswaschen und Durchkneten, in heißem, 70%igem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Cellobioseacetat in schönen Kristallen aus. Nach dieser Methode, welche die günstigste Ausbeute an Cellobioseacetat gab, erhielt ich:

A. Aus 5 g Oxycellulose, wasserfrei berechnet, 4,17 g trockene Rohacetate, daraus 1,57 g reines Cellobioseacetat von 221–222° S.P. = 31,4% vom Gewicht der angewandten Oxycellulose.

B. Aus 5 g Cellulose, wasserfrei berechnet, 5,09 g trockene Rohacetate, daraus 2,0 g reines Cellobioseacetat S.P. 221 bis 222° = 40% vom Gewicht der angewandten Cellulose (unter gleichen Bedingungen wie A.).

C. Aus 2 g Oxycellulose unter denselben Bedingungen: 1,5 g trockenes Rohacetat, daraus 0,6 g reines Cellobioseacetat S.P. 221–222° = 30% vom Gewicht der angewandten Oxycellulose.

Die Ausbeute an Cellobioseacetat aus Oxycellulose war demnach etwas geringer als aus Cellulose. Der übrige Teil der Rohausbeute verblieb in den alkoholischen Mutterlaugen und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Er besteht wahrscheinlich aus den von Klein beschriebenen, in Alkohol leicht löslichen Acetaten, mit deren Studium Herr Madsen beschäftigt ist.

Kürzlich hat H. Ost³⁰⁾ gefunden, daß nach Ausfällung der in Wasser unlöslichen, aus Cellulose entstehenden Acetate in den wässrigen Flüssigkeiten Dextroseacetate gelöst sind, die sich mit Äther ausschütteln lassen. Entsprechend Ost's Vorschriften wurden die wässrigen Filtrate von der Acetylose der Oxycelluloseacetate, ebenso wie der Celluloseacetate vorstehender Versuche dreimal mit Äther geschüttelt, dann der Äther abdestilliert. Der sirupartige Rückstand wurde auf dem Wasserbad unter Zusatz von Alkohol von der Essigsäure befreit und der Restsirup mit 10 Teilen Anhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure kalt nochmals acetyliert, um alle Dextroseacetate in krystallisierendes Pentaacetat überzuführen. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, ausgeäthert und wie vorher behandelt. Der erhaltene Sirup

kann, wenn die Essigsäure gut abgetrieben ist, leicht durch Lösen in heißem Alkohol zur Krystallisation gebracht werden. Die erhaltenen Krystalle, feine lange Nadeln, sind α -Glucosepentaacetat vom Schmelzpunkt 112°.

Durch Elementaranalyse wurde für die nach Versuch 5 hergestellte Oxycellulose im Mittel 43,8% C und 6,30% H gefunden. Diese Werte stimmen am besten zu Formeln von $(C_6H_{10}O_5)_5$ bis $(C_6H_{10}O_5)_{10}O$.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen meiner Oxycellulose berechtigen zu folgenden Schlüssen:

Für einen hydrolytischen Abbau des Cellulosemoleküls spricht:

1. die geringe Viscosität in Kupferoxydammoniaklösung,
2. das Reduktionsvermögen,
3. die größere Menge an acetonlöslichen Acetaten,
4. das niedrigere Drehungsvermögen der normalen Oxycelluloseacetate.

Auf eine Oxydation deutet hin:

1. das hohe Reduktionsvermögen der Oxycellulose insofern, als es viel größer ist als das der Hydrocellulose und daher nicht nur in einem Abbau seine Erklärung finden kann,
2. der geringe Essigsäuregehalt der Acetate gegenüber dem normalen Cellulosetriacetat; er spricht für eine Verminderung der Hydroxyle, während die Hydrocellulosen mehr Hydroxyle enthalten als Cellulose,
3. die geringe Ausbeute an Dextrose bei der Verzuckerung nach Ost und Wilkening,
4. die etwas geringere Ausbeute an Cellobioseacetat bei der Acetolyse der Oxycellulose.

Wir haben es demnach bei dieser neuen Oxycellulose wahrscheinlich mit einem oxydierten Abbauprodukt oder einem „Celluloseoxydextrin“ zu tun, dessen Molekül durch die Formeln $(C_6H_{10}O_5)_6O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_{10}O$ ausgedrückt werden kann. [A. 61.]

Die Praxis der Wasserglasfabrikation auf dem Schmelzwege.

Von HUGO KNOBLAUCH, technisches Bureau Löbau i. S.

(Eingeg. 10./8. 1913.)

Es ist kaum ein halbes Jahrhundert darüber vergangen, seit man sich für die fabrikmäßige Herstellung des Wasserglases interessiert. Vor allem hat die Möglichkeit, dieses Produkt verhältnismäßig billig herzustellen, dazu beigetragen, daß es heute eine ungemein vielseitige und massenhafte Verwendung findet.

Die rohen Verwendungsarten des Wasserglases bringen es mit sich, daß dieser Stoff nur äußerst billig auf den Markt gebracht werden muß, wenn nicht von vornherein die Rentabilität der Fabrikation in Frage gestellt sein soll.

Aus diesem Grunde dürfte es von Interesse sein, wenn an dieser Stelle an Hand der beigegebenen Abbildungen der Gang der Wasserglasfabrikation auf dem Schmelzwege, sowie die Einzelheiten des Schmelzofenbetriebes aus der Praxis heraus, geschildert werden.

Mit der Beschreibung des Gaserzeugers und der Schmelzwanne sollen gleichzeitig praktische Winke für die Anwendung der Siemens-Regenerationsöfen in den verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie gegeben werden.

Das durch Schmelzen erzeugte Wasserglas ist eine dem gewöhnlichen Glas täuschend ähnliche Masse. Auf den ersten Blick kann selbst der Kenner das Wasserglas nicht von den gewöhnlichen Gläsern auseinanderhalten. Nur erst bei längerem Lagern des Wasserglases an der Luft zeigt es seine charakteristischen Unterscheidungsmerkmale. Es zersetzt sich von seiner Oberfläche aus. Es verliert seinen Glanz und erscheint mit salzigen Krystallen bedeckt; während z. B. ein halbweißes Medizinglas oder ein Fensterglas, welches in Stücken dem Wasserglas fast vollständig gleicht, selbst nach mehrjährigem Lagern im Freien seine spiegelnd glänzende Oberfläche nicht verliert.

³⁰⁾ Angew. Chem. 25, 1996 (1912).