

offenbar den Einfluß von Versuchsfehlern erkennen lassen. Diese bestehen m. E. in folgendem:

1. R a s s o w unterläßt es, die Einwirkung von Natronlauge auf Glas zu berücksichtigen. Wie wir untersuchten, entsteht bei Unterlassung der betreffenden Korrektur bei den von uns verwendeten Gläsern eine fälschlich der Cellulose zugeschriebenen Erhöhung des Wertes der Alkaliaufnahme bis zu 2%. Da die Löslichkeit des Glases mit der Konzentration der Lauge ansteigt, wird die Kurve verwischt und aus dem horizontalen Verlauf nach oben gedrückt.

2. Während bei meiner Versuchsanordnung der titrierte Laugenteil 50 ccm von 150, also ein Drittel der verwendeten Laugenmenge beträgt, machte er bei R a s s o w 5 ccm von 50, also 1/10 aus. Dies ist besonders gefährlich, da die ziemlich viscosen Laugen höherer Konzentration von den Glaswandungen der Pipette besonders festgehalten werden. Das Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt ist bei einer 5-ccm-Pipette für die Genauigkeit wesentlich ungünstiger, als bei einer Pipette von 50 ccm Fassungsraum, die bei mäßig vergrößerter Glasfläche die zehnfache Flüssigkeitsmenge enthält. Beim Arbeiten mit hochkonzentrierten Laugen, wo jeder Teil eines Tropfens mehreren Tropfen der zum Titrieren verwendeten $\frac{1}{2}$ n.-Säure entspricht, fällt dieser Umstand besonders ins Gewicht.

3. Es erscheint zweifelhaft, ob R a s s o w die nach obigen Beobachtungen leicht auftretenden Konzentrationsdifferenzen, die sich auch durch Schütteln nicht beseitigen lassen, berücksichtigt hat. Auch meine Betriebsversuche ergaben völlige Fehlwerte, wenn die abgepreßte Lauge nicht mit der in den Tauchkästen zurückgebliebenen Lauge vermischt wurde. Über die möglichen Versuchsfehler siehe auch K a r r e r⁵⁾.

Das theoretisch errechnete Verhältnis des aufgenommenen Prozentanteils von Natriumhydroxyd durch Cellulose ist bei dem Verhältnis $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH \frac{4000}{324} = 12,34\%$; wenn der experimentell ermittelte Wert von 13,6% um 1,3% über dem theoretischen liegt, so erklärt sich das aus einer nebenher laufenden Adsorption. Die graphische Darstellung des Adsorptionsverlaufes ergibt eine konkav zur Abszisse verlaufende Kurve, die nach Erreichung eines Maximalwertes keine weitere wesentliche Steigerung erfährt; aus der Überlagerung dieser Kurve auf eine rein theoretische Kurve einer Verbindung ergibt sich die Erhöhung des Wertes unter Beibehaltung des wagerechten Verlaufes.

Ferner müßte unser Wert noch um 0,14% (z. B. von 12,86 auf 13,0) hinaufgesetzt werden, da nach unseren Bestimmungen von der verwendeten Watte 1,5% in Lösung gehen, die von der Einwaage abgezogen werden müßten. Als andere Korrektur muß indessen eine etwa gleich große Herabsetzung des Wertes eintreten, da die β - und γ -Cellulose wegen ihrer Säurenatur Lauge bindet, ohne aber eine hydrolytisch spaltbare Verbindung zu liefern, was ich andernorts, in der Hitze gemessen, als Säurezahl bezeichnete. Einen experimentellen Anhalt für diese Auffassung ergab eine an Sulfitzellstoff vorgenommene Untersuchung. Dieser enthält etwa 13% alkalilösliche Cellulose, also etwa zehnmal soviel wie die verwendete Watte. 3 g von diesem Zellstoff wurden in 100 ccm 28% ige Natronlauge eingetragen, und nach vierstündigem Stehen wurde die gesamte Natronlauge einschließlich der Alkalicellulose zurücktitriert. Es ergab sich ein Alkaliverlust, der, auf 100 g Zellstoff umgerechnet, 1,5 g aufgenommenen Natriumhydroxyd entspricht.

Es kann nicht Zufall sein, daß die Kurve gerade bei etwa 13% Alkaliaufnahme eine Ruhelage zeigt, da dieser Wert dem molekularen Verhältnis sehr naheliegt, außerdem bilden Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxyd und Rubidiumhydroxyd ebenfalls Alkalicellulose, bei denen die Kurvenruhelage auf einer Höhe liegt, wie sie nach den Molekulargewichten von Kalium, Rubidium, Lithium zu erwarten sind.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. Bei Einwirkung von wässrigen, alkoholischen Natronlauge auf Cellulose tritt lediglich eine Verteilung des Natriumhydroxyds zwischen Cellulose und wässrigem Alkohol ein, was sich bei graphischer Darstellung durch gradlinig ansteigende Verteilungskurven ausdrückt, die um so steiler ansteigen, je höher der Alkoholgehalt der verwendeten Laugen ist.

2. Bei Einwirkung von wässriger Natronlauge auf Cellulose entsteht bei einer Laugenkonzentration von 16 bis 35 Vol.-% eine Verbindung von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$, bei einer Konzentration von über 40% eine solche von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2NaOH$.
[A. 238.]

Über Alkalicellulose.

Von Prof. Dr. E. HEUSER, Seehof b. Berlin.

(Eingeg. 6./10. 1924.)

Das Problem der Alkalicellulose ist eigentlich so alt wie die Mercerisation, denn mit der Entdeckung dieses Verfahrens der Baumwollveredlung tauchte auch die Frage auf, ob zwischen der Cellulose und der Mercerisierlauge, starker 16–20%iger Natronlauge, eine chemische Reaktion eintritt, ob es sich lediglich um eine Adsorptionserscheinung handelt, oder ob schließlich lediglich eine physikalische Einwirkung der Lauge auf die Cellulose eintritt, ohne daß dabei das Natriumhydroxyd chemisch oder adsorptiv in Reaktion tritt. Diese Frage ist, wie die Fachleute wissen, bis in die neueste Zeit hinein unstritten; sie ist deshalb von Wichtigkeit, weil sie in der Hauptsache zwei technische Prozesse eng berührt: den schon erwähnten der Mercerisation und dann den Prozeß der Fabrikation von Viscose als Ausgangsprodukt der Kunstseidengewinnung. Hierbei wird die Cellulose zuerst mit starker Natronlauge behandelt, und auf die so alkalisierte Cellulose läßt man Schwefelkohlenstoff einwirken, wodurch sich das Natriumcellulosexanthogenat bildet.

Es liegt also auch im Interesse einer besseren Erkenntnis der technischen Prozesse, wenn wir versuchen, die erwähnte Frage wissenschaftlich zu beantworten. Bei der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit muß ich die Kenntnis der Einzelheiten der bisherigen Forschungen als bekannt voraussetzen. Erst kürzlich haben sich R a s s o w und W a d e w i t z mit dem Gegenstand von neuem ausführlich befaßt, nachdem vorher K a r r e r die früheren Ergebnisse von G l a d s t o n e und von V i e w e g hat bestätigten können. Aus diesen Versuchen wird der Schluß gezogen, daß die Cellulose mit starker Natronlauge eine chemische Verbindung eingeht, deren Zusammensetzung erkennen läßt, daß auf zwei Moleküle $C_6H_{10}O_5$ ein Molekül $NaOH$ aufgenommen wird. Diese Zusammensetzung, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$, bleibt auch bestehen, wenn die Laugenkonzentration von 16 auf 20, 30 und mehr Prozent $NaOH$ gesteigert wird. Die zuerst ansteigende Kurve zeigt bei etwa 16% $NaOH$ einen Knickpunkt, sie verläuft dann eine Zeitlang gradlinig, um schließlich wieder anzusteigen.

⁵⁾ Cellul. Chemie 7, 69 [1924].

Dieser Verlauf der zuerst von *Vieweg* aufgestellten Kurve spricht gegen eine Adsorption.

Diese Ergebnisse wurden schon früher von den verschiedensten Seiten angezweifelt; um so beruhigender war es, als *Karrer* die alten Ergebnisse bestätigen konnte. Sie sind indessen neuerdings wieder angezweifelt worden, und zwar einerseits durch *Rassow* und *Wadewitz*, andererseits fast gleichzeitig durch mich und meinen Mitarbeiter *Niethammer*. In beiden Fällen wurde gefunden, daß die Natriumhydroxydaufnahme mit steigender Laugenkonzentration nicht konstant bleibt, daß sie vielmehr mit der Zunahme der Konzentration ansteigt. Damit war von neuem die strittige Frage aufgeworfen, ob es sich um chemische Reaktion oder um Adsorption handelt. Die Ursache der verschiedenen Ergebnisse und der daraus gezogenen widersprechenden Schlüsse liegt nun offenbar in den Methoden, die zum experimentellen Studium angewendet worden sind. Wir haben hier zwei solche Methoden zu unterscheiden.

1. Die direkte Methode von *Gladstone*. Dieser legte die Cellulose in die Lauge ein und entfernte nach einiger Zeit die anhaftende Lauge durch Auswaschen des herausgenommenen Produktes mit etwa 90%igem Alkohol. In der so gewonnenen Alkalicellulose bestimmte er den Gehalt an NaOH und fand als Mittelwert für die Aufnahme der Cellulose an Natrium 12,44 (ber. 12,34)%. Die Nachprüfung durch *Karrer* ergab eine Aufnahme von 12—13%, also dasselbe Ergebnis. Dagegen fanden sowohl *Rassow* und *Wadewitz*, als auch *Heuser* und *Niethammer* mit steigender Laugenkonzentration steigende Natronaufnahme. Die Regelmäßigkeit dieses Anstieges würde durchaus für eine Adsorption sprechen. Betrachtet man aber die Bedingungen etwas genauer, unter denen die Versuche von *Rassow* und *Wadewitz* und von *Heuser* und *Niethammer* vorgenommen wurden, so ergibt sich ein Anhaltspunkt für die Erklärung dieser Inkonzanz der Natronaufnahme. Sowohl *Rassow* als auch wir haben zum Auswaschen der Alkalicellulose absoluten Alkohol genommen. Nun ist es bekannt, daß Alkohol aus starken Laugen Natron ausfällt, um so mehr, je stärker die Lauge ist. Es ist deshalb — worauf mich Herr Kollege *Karrer* aufmerksam machte — sehr gut denkbar, daß diese ausfallenden Natronmengen auf die Cellulosefaser niedergeschlagen werden. Sie werden auch nicht entfernt, weil stets wieder mit absolutem Alkohol ausgewaschen wird. Es findet hierdurch also sogar eher eine Fixierung des Natrons statt. Bei Verwendung von wässrigem Alkohol dagegen wird nur wenig oder gar kein Natron ausgefällt, somit in der Hauptsache nur das überschüssige Natron ausgewaschen. Die geringe, im wässrigen Alkohol enthaltene Wassermenge vermag in Gegenwart des Alkohols die Alkalicellulose offenbar noch nicht zu zersetzen, während dies mit reinem Wasser augenblicklich der Fall ist. Die Empfindlichkeit der Alkalicellulose gegen Wasser war denn auch der Grund, weshalb wir besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen, um jede Feuchtigkeit beim Auswaschen auszuschließen. Gelingt dies, so erreicht man, wie unsere Versuche zeigen, einen Punkt, bei dem kein Natron mehr an den extrahierenden Alkohol abgegeben wird, ob man nun 16—18 oder 22—26 Stunden extrahiert. Mit der völligen Abwesenheit von Wasser wird also eine außerordentlich feste Fixierung des Natrons auf der Cellulose erreicht. Aber diese Mengen sind abhängig von der Konzentration der Lauge und von der jeweils durch den Alkohol niedergeschlagenen Natronmenge, schließlich auch in beträchtlichem Maße von der Struktur der verwendeten Cellulose, ob langfaserig, pulverig u. dgl. Die Erkennung eines stöchiometrischen Verhältnisses zwischen

Cellulose und Natronlauge wird dadurch natürlich unmöglich.

So sieht man, daß die *Gladstone*sche Methode nur bedingt anwendbar ist, um die Frage nach der Natur der Alkalicellulose zu beantworten. Sie ist an die Anwesenheit einer bestimmten Wassermenge und schließlich an enge Konzentrationsgrenzen der Natronlauge gebunden. So einleuchtend, bequem und vielversprechend diese Methode auch von vornherein aussieht, so müssen wir doch *Karrer* recht geben, wenn er ihr nicht so viel Beweiskraft zutraut.

2. Anders mit der zweiten, der indirekten Methode. Diese wurde außer anderen auch von *Vieweg* angewandt. Man legt eine bestimmte Menge Cellulose in Lauge verschiedener Konzentration ein und bestimmt dann durch Titration die Konzentrationsänderung der Lauge. Daraus errechnet sich die Aufnahme an Natron. *Vieweg* fand für 16—24%ige Laugen 12—13% Natronaufnahme, entsprechend der Zusammensetzung



Im Widerspruch dazu steht wiederum das Ergebnis, das einerseits *Rassow* und *Wadewitz*, andererseits *Heuser* und *Niethammer* erhielten, wenn auch bei einer Reihe eine annähernde Bestätigung erhalten wurde. Im allgemeinen aber fanden wir auch nach dieser Methode ein Ansteigen der Natronaufnahme mit steigender Laugenkonzentration.

Völlig bestätigt wurden dagegen die Ergebnisse *Vieweg*s wieder durch *Karrer*. Ein Vergleich der verschiedenen Bedingungen, unter denen die verschiedenen Autoren arbeiteten, läßt erkennen, daß die widersprechenden Ergebnisse zweifellos in der Verschiedenheit dieser Bedingungen begründet sind. Denn die indirekte Methode birgt ebenfalls, und zwar schon von vornherein eine Reihe von Fehlerquellen in sich. *Niethammer* und ich haben versucht, diese Fehlerquellen nach Möglichkeit auszuschalten. Es ist uns indessen nicht ganz gelungen. Vor allem legten wir Wert auf die richtige Auswahl des Indicators, da wir es mit kohlenensäurehaltigen Laugen zu tun haben, ferner auf das richtige Verhältnis von Cellulose zu Lauge. Man darf nur wenig Cellulose anwenden, braucht dagegen viel Lauge, um die Cellulose gut zu durchfeuchten. Da die absoluten, von der Cellulose aufgenommenen Mengen Natron schon sehr gering sind, so ist es klar, daß die Feststellung einer so geringen Konzentrationsänderung durch Titration Schwierigkeiten macht. Wir versuchten deshalb, was auch *Karrer* später tat, die Cellulosemenge so groß wie möglich, die Laugenmengen so klein wie möglich zu wählen. Dies gelang uns am besten durch Anwendung von feinpulverter Baumwolle. Dabei konnten wir 4 g mit 50 ccm Lauge gut durchfeuchten. Dasselbe Verhältnis hat dann auch *Karrer* angewendet.

Konz. d. Lauge in %	Natronaufnahme in %		Konz. d. Lauge in %	Natronaufnahme in %	
	<i>Vieweg</i>	<i>Heuser</i>		<i>Karrer</i>	<i>Karrer</i> ¹⁾
8	4,4	3,27			
12	8,4	5,19		I	II
16	12,6	11,45			
20	13,0	12,87	20,65	15,1	
24	13,0	13,75	25,53	15,1	
28	15,4	14,70	30,34	15,1	12,5
34	20,6		35,86	14,6	13,2
36	22,6		40,92	14,9	14,4
40	22,5		43,40	14,6	13,9
			45,50		14,4

¹⁾ Reihe II wurde bei etwas anderen Laugenkonzentrationen gefunden.

Bei Einhaltung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln fanden *Niethammer* und *ich* Werte, die wenigstens ein ähnliches Bild für die Natronaufnahmen ergaben, wie es *Vieweg* und später *Karrer* erhalten hatten.

Aus der Tabelle ersieht man zunächst sehr deutlich den Knickpunkt, der bei 16%iger Lauge eintritt und weiter die annähernde Konstanz in dem Intervall bis zu etwa 24%igen Laugen. Diese Konstanz hat *Karrer* noch weit über diese Konzentration hinaus erhalten können, offenbar dadurch, daß er noch genauer arbeitete, z. B. carbonatfreie, aus metallischem Natrium bereitete Lauge verwendete, stets dieselbe Pipette benutzte, vor allem aber die Lauge aus der Alkalicellulose so weit wie möglich auspreßte. Es kann zu großen Fehlern führen, wenn man dieses Auspressen unterläßt und nur die Flüssigkeit aus der Reaktionsmischung herauspipetiert oder abgießt. Diese so gewonnenen Flüssigkeitsmengen enthalten, wie wir durch besondere Versuche feststellten, viel weniger Natron als die von der Cellulose aufgesaugte Lauge. Deshalb erscheinen die Werte für die Natronaufnahme, die *Rassow* und *Wadewitz* und auch *ich* und *Niethammer* fanden, zu hoch, weil wir auf diesen Umstand keine Rücksicht nahmen.

Als nun *Karrers* letzte Nachprüfung der *Vieweg*schen Versuche erschienen war, unternahm *ich*, im Einverständnis mit *Karrer*, zusammen mit meinem Mitarbeiter, *Dr. Bartunek*, ebenfalls eine nochmalige Nachprüfung der Versuche. Hierbei beachteten wir natürlich alle Vorsichtsmaßregeln, von denen schon die Rede war und noch einige neue, in der Hoffnung, auf diese Weise zu besseren Zahlen zu gelangen.

Da starke Laugen so dickflüssig sind, daß sie selbst bei langem Warten nicht quantitativ aus der Pipette herausfließen — von 50 ccm aufgesogener Lauge erhält man nur 49 ccm zurück — haben wir nur die wirklich aus der Pipette ausgeflossenen, wirklich verwendeten Kubikzentimeter Lauge in Rechnung gesetzt. Zu diesem Zweck haben wir das spezifische Gewicht unserer Lauge und die jeweils verwendeten Laugmengen durch Wägen bestimmt. Dadurch haben wir den Fehler, der besonders bei den starken Laugen ins Gewicht fällt, ausgeschaltet. So sind unsere Zahlen, wenigstens innerhalb der kritischen Grenzen, noch etwas genauer geworden:

Konzentration der Laugen in Prozenten	Natronaufnahme in Prozenten
10	3,4
15	11,7
20	12,7
25	12,9
30	13,9
35	14,8
40	17,4
45	17,7
50	18,6

Dagegen haben wir über diese Grenzen hinaus, wie schon *Vieweg* früher, eine Zunahme der Natronaufnahme festgestellt. Wir können dies wohl darauf zurückführen, daß die Alkalicellulose selbst, besonders aus starken Laugen, Natron adsorbiert, wie denn überhaupt chemische Reaktion und Adsorption nebeneinander hergehen, wodurch der chemische Vorgang überdeckt und deshalb so schwer erkennbar wird. Man mußte deshalb nach einem Wege suchen, der die Adsorptionsvorgänge beseitigt oder wenigstens auf ein Minimum einschränkt.

Ein solcher Weg scheint zunächst in der Anwendung höherer Temperatur gegeben zu sein. In der Tat haben schon *Rassow* und *Wadewitz* festgestellt, daß die Natronaufnahme mit steigender Temperatur der Lauge kleiner wird. Auch wir haben das festgestellt und fanden

bei 80° und 45%iger Lauge einen Rückgang der Natronaufnahme von 17,4 auf 12,36 %, also fast den theoretischen Wert. Bei diesen Versuchen haben wir natürlich alle nur möglichen Vorsichtsmaßregeln angewendet, das verdampfende Wasser bestimmt, den Zutritt der Kohlensäure verhindert, die Zeit der Einwirkung verkürzt usw., so daß wir an die Zuverlässigkeit unserer Zahlen glauben. Dieser Weg der Ausschaltung der Adsorption scheint indessen nur gangbar im Gebiet der hochkonzentrierten Lauge, da die Alkalicellulose bei höherer Temperatur leichter zersetzlich ist, als bei niedriger, und diese Zersetzlichkeit bei dünneren Laugen noch stärker ist, als bei konzentrierteren. Das geht ganz deutlich schon aus den Zahlen von *Rassow* und *Wadewitz* bei 5° und bei 40° hervor. Höher konzentrierte Laugen als 40- und 50%ige aber sind kaum noch anwendbar. Wir sind dabei, diese Versuche noch in anderer Richtung fortzusetzen.

Heute möchte *ich* nur noch einige weitere Beweise dafür beibringen, daß die Reaktion zwischen Cellulose und Natronlauge in der Hauptsache chemischer Art ist.

Wenn sich die Aufnahme von Alkali aus Natronlaugen im stöchiometrischen Verhältnis bewegt, so muß dies auch bei der Aufnahme von anderen Alkalien der Fall sein. Bewegt sich diese Aufnahme bei gleichen Konzentrationen der verschiedenen Alkalilaugen im äquimolekularen Verhältnis, so ist damit wohl kaum mehr daran zu zweifeln, daß wir es mit einer chemischen Reaktion zu tun haben.

Schon *Gladstone* hat unter Anwendung seiner direkten Methode für Kali diese Aufnahme im äquimolekularen Verhältnis festgestellt. Er fand eine Aufnahme von 16,75 % KOH, während sich für $(C_{12}H_{20}O_{10})KOH$ 17,31% berechnen. *Ich* fand mit *Niethammer*, auch unter Anwendung der direkten Methode, denselben Wert von 16,75 % KOH, während er bei Natronlauge bei 11,75 % lag. In beiden Fällen war eine 28%ige Lauge verwendet worden.

Mit *Bartunek* habe *ich* nun die Aufnahme von Kali auch unter Anwendung der indirekten Methode studiert, und wir konnten die molekulare Äquivalenz in bester Weise bestätigen. Außerdem tritt auch hier der Knickpunkt der Kurve bei 15—16%iger Lauge scharf hervor, und ebenso finden wir bei 25—35%iger Lauge die Konstanz in der Aufnahme. Stärkere Laugen lassen wieder die Adsorption hervortreten. Noch besser konnten wir diese Verhältnisse veranschaulichen, als wir eine schwächere Base als Natronlauge, nämlich Lithiumhydroxyd anwendeten. Hier treten Knickpunkt und Konstanz der Aufnahme schon mit viel schwächeren Laugen ein. Die Aufnahme bewegt sich auch hier im äquimolekularen Verhältnis zu der von Natron und der von Kali. Auch für Lithiumhydroxyd liegt die Konstanz bei der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})LiOH$. Gef. 7,92; ber. 7,39% LiOH.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für Natron, Kali und Lithiumhydroxyd zusammengestellt.

Die Tabelle enthält endlich noch die Werte für die Aufnahme von *Caesiumhydroxyd*. Auch hier fanden wir wiederum Knickpunkt und Konstanz der Aufnahme, und zwar, wie zu erwarten war, in das Gebiet der stärkeren und stärksten Laugen verschoben. Indessen tritt hier eine besondere Merkwürdigkeit auf: Die konstanten Werte ergeben die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3CsOH$, also ein Molekül CsOH kommt nicht auf zwei, sondern auf drei Moleküle $C_6H_{10}O_5$. Gef. 30,9, ber. 30,8 % CsOH.

Diese Tatsache, durchaus auch ein Dokument chemischer Reaktion wie in den anderen Fällen, scheint aber einen Weg für die Aufklärung der Konstitution der Alkalicellulose zu zeigen. Wir sehen daraus, daß die Re-

Laugen- konzentration in %	Alkaliaufnahme in %			
	Lithium- hydroxyd	Natrium- hydroxyd	Kalium- hydroxyd	Caesium- hydroxyd
3,00	1,17			
5,53	4,32			
9,09	7,47			
9,98	8,38			
10,00	—	3,4	3,9	
11,80	7,90	—	—	
15,00	—	11,7	8,7	
20,00	—	12,7	12,9	4,9
25,00	—	12,9	16,9	—
30,00	—	15,9	16,3	—
35,00	—	14,8	18,1	—
40,00	—	17,4	20,1	31,8
45,00	—	17,7	—	—
50,00	—	18,6	—	30,9
55,00	—	—	—	—
60,00	—	—	—	32,1

$(C_6H_{10}O_5)_2LiOH = 7,39\% LiOH,$
 $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH = 12,34\% NaOH,$
 $(C_6H_{10}O_5)_2KOH = 17,31\% KOH,$
 $(C_6H_{10}O_5)_2CsOH = 46,23\% CsOH,$
 $(C_6H_{10}O_5)_3CsOH = 30,8\% CsOH.$

aktion offenbar nicht so verläuft, wie man bei dem Alkoholcharakter der Cellulose von vornherein annehmen sollte, d. h. also nicht so, daß immer eine Hydroxylgruppe des $C_6H_{10}O_5$ -Moleküls ein NaOH oder LiOH usw. bindet; vielmehr scheint die Funktion der Hydroxylgruppen hier ganz in den Hintergrund zu treten. Dies erkennt man übrigens schon aus der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})NaOH$. Auch hier kann man sich nur schwer vorstellen, daß von sechs Hydroxyle nur eines in Reaktion tritt, oder daß sich zwei Hydroxyle in die Aufnahme von einem Molekül NaOH teilen. Wie aber verteilt sich ein Caesiumhydroxymolekül auf drei oder neun Hydroxylgruppen?

Hier sind die verschiedensten Möglichkeiten denkbar. Soll man vielleicht annehmen, daß das Caesiumhydroxyd drei $C_6H_{10}O_5$ -Moleküle so untereinander verbindet, daß eine besonders charakteristische OH-Gruppe entsteht, welche nun das CsOH-Molekül bindet, während die übrigen schwächeren Alkalien nur zwei $C_6H_{10}O_5$ -Moleküle verbinden und dann in dieser Verknüpfung das NaOH-, KOH- oder LiOH-Molekül binden? Dann müßten wir also annehmen, daß die Alkalien eine polymerisierende Wirkung auf das $C_6H_{10}O_5$ -Molekül ausüben. Dies wäre immerhin zu vereinen mit der Tatsache, daß die Cellulose durch die Alkalien auch depolymerisiert wird, denn dieser letzte Vorgang tritt wohl erst bei langer Einwirkung der Alkalien ein²⁾. Jedenfalls rückt mit dem Befund bei Caesium-

²⁾ Aber es gibt wohl noch andere Erklärungsmöglichkeiten und ich möchte diesen Punkt zur Diskussion stellen.

lauge das Problem der Alkalicellulose in ein neues Stadium und es wird noch mancher Versuche bedürfen, um völlige Klarheit zu schaffen. Die Weiterführung dieser Versuche auch mit anderen Hydroxyden möchten wir uns vorbehalten. [A. 227.]

Berichtigung.

H. Kaiser, Karlsruhe: „Die Säuren der Heidelbeeren und Tamarinden.“

In dem Referat¹⁾ muß es richtig heißen: Unter der Annahme, daß die Verluste an den einzelnen Säuren bei der Aufarbeitung stets verhältnismäßig gleich waren, wurden in prozentualen Mengen gefunden:

Heidelbeeren	Tamarinden
+ Milchsäure . . . 0,81 %	Milchsäure . . . 0,007 %
+ Oxalsäure . . . 0,16 %	+ Oxalsäure . . . 0,022 %
+ Bernsteinsäure . . 4,87 %	+ Bernsteinsäure . . 0,16 %
Äpfelsäure . . . 18,70 %	Äpfelsäure . . . 2,34 %
Citronensäure . . 72,38 %	Weinsäure . . . 96,68 %
+ Chinasäure . . . 2,68 % (?)	Citronensäure . . 0,04 %
+ Unges. Säuren . . 0,40 % (?)	+ Unges. Säuren . . 0,75 %

Die mit + bezeichneten Säuren waren in bisherigen Arbeiten überhaupt noch nicht erwähnt. Damit ist erneut bewiesen, daß es mit der Esterhydrazidmethode gelingt, selbst in sehr geringer Menge vorhandene (gewöhnliche) Säuren einwandfrei nachzuweisen.

W. Manchot, München: „Über die Konstitution der dissoziierenden Ferrostickoxydsalze und ihre Beziehungen zu den Nitrosoferrosulfidsalzen (Roussinschen Salzen).“

In dem Referat dieses Vortrages²⁾ muß der gesperrt gedruckte Satz, Seite 794, rechte Spalte in der Mitte, heißen: Dagegen wurde das Spektrum der schwarzen Reihe sehr ähnlich dem Spektrum der braunen dissoziierenden Ferrostickoxydsalze gefunden.

E. Weitz, Halle: „Über Keto-Enol-Tautomerie von 1,2-Diketonen.“

In dem Referat³⁾ muß es in der Überschrift, Zeile 2, statt Cleve Clerc heißen; Abschn. 1, Zeile 1—5, soll lauten: Eine Enolisierung der Gruppe $-CH_2-CO-C-$ ist bisher fast nur an ringförmigen 1,2-Diketonen in der Cyclohexan- und -pentanreihe beobachtet worden; von offenen 1,2-Diketonen ist das Benzylphenyldiketon nebst einigen Substitutionsprodukten das einzige, bei dem eine Enolform beschrieben ist: Abschn. 3, Zeile 1, statt 250° lies 25°; desgl. letzte Zeile, statt Benzochinonen lies Benzochinonen.

¹⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 37, 808 [1924].

²⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 37, 794 [1924].

³⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 37, 801 [1924].

Patent-Berichte über chemisch-technische Apparate.

II. Apparate.

2. Analytische Prüf- und Meßapparate.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin. Teilstromgasmesser in Hintereinanderschaltung mit einer einen verhältnismäßig großen Widerstand ergebenden konstanten Drosselstelle, dad. gek., daß der Widerstand des kleinen Gasmessers ganz ausgeschaltet wird, indem auf ihn durch eine Antriebsvorrichtung ein Drehmoment derart ausgeübt wird, daß der Druckunterschied zwischen Eintritt und Ausgang des Gasmessers auf Null gebracht wird. — Durch Ausschalten des Druckverlustes im Gasmesser wird eine größere Meßgenauigkeit erzielt. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 404 801, Kl. 42 e, vom 22. 7. 1923, ausg. 21. 10. 1924.) dn.

Dr. August Nagel, Stuttgart. Brennstoff-Meßvorrichtung mit einem festen Meßgefäß und einem den Zu- und Ablauf

steuernden Schwimmer, dad. gek., daß der das Auftreffen der zuströmenden Flüssigkeit auf den Schwimmer verhindernde Fangteller zwischen dem Steuerungswerk und dem Schwimmer angeordnet ist und zugleich als Tragplatte für das Steuerungswerk dient. — Zeichn. (D. R. P. 404 802, Kl. 42e, vom 4. 9. 1923, ausg. 24. 10. 1924.) dn.

Dr.-Ing. Paul Müller, Hannover. Meßeinrichtung für geringe Druckunterschiede bei ruhenden oder fließenden tropfbareren Flüssigkeiten unter Benutzung eines Gasmanometers, dad. gek., daß in der Höhenlage des Nullpunktes dieses Manometers eine Ausflußöffnung aus dem Manometergefäß für das ständig durchfließende, zur Messung benutzte Gas vorgesehen ist. — Durch die Erfindung werden die umständlich abzulesenden Schenkelmanometer durch bequeme Gefäßmanometer ersetzt. Zeichn. (D. R. P. 405 084, Kl. 42 e, vom 14. 2. 1924, ausg. 27. 10. 1924.) dn.