

befreit. Es wird von der Reinheit der Fraktionen abhängen, ob man die Reinigungsoperation an dieser Stelle oder aber erst nach der Beendigung der Kristallisation des Kaliumsalzes ausführt.

Nachdem wir das Ammonsalz einige hundertmal kristallisiert hatten, bekamen wir beim Wiederauflösen einen kleinen unlöslichen Rückstand. Im Gegensatz zu Hexafluorid, das einen Ammoniakgehalt von 14,2 % aufweist, fanden wir in diesem nur 6,88 % Ammoniak. *M a r i g n a c* stellte außer dem K_2ZrF_6 und $K_2ZrF_6 \cdot H_2O$ auch die Verbindung $KZrF_6 \cdot H_2O$ dar, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß der niedrige Ammoniakgehalt unseres Rückstandes davon herrührt, daß sich ein zu der letzten genannten Verbindung analoges Ammonsalz gebildet hatte.

b) Kristallisation des Kaliumsalzes.

Die Zunahme des Hafniumgehaltes bei der Kristallisation des Kaliumsalzes zeigt Fig. 2. Auf der Abszisse sind hier die der Reihe nach ausgeschiedenen Kopffraktionen, auf der Ordinate die Hafniumgehalte aufgetragen. Bei diesem Versuch wurden insgesamt 38 g Kaliumsalz, mit

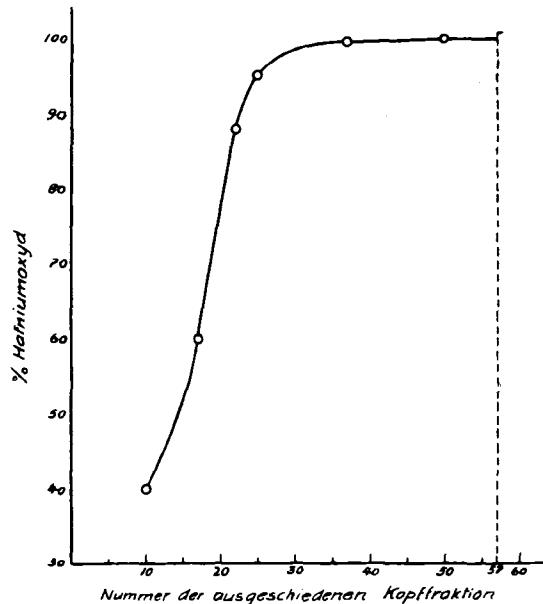


Fig. 2.

einem Durchschnittsgehalte von 63 % HfO_2 , kristallisiert; die Anzahl der Fraktionen variierte zwischen sieben und zehn und schrumpfte zuletzt auf zwei ein. Wir bezweckten hier eine möglichst gute Ausbeute an hoch konzentriertem Material und haben deshalb jede Fraktion 80 mal kristallisiert. Wir fanden auch dementsprechend 61 % der gesamten ursprünglich vorhandenen Hafniummenge in Fraktionen, die über 97 Gewichtsteile Hafniumoxyd enthielten, und die beste Fraktion erreichte einen Gehalt von über 99,9 Gewichtsteilen Hafniumoxyd. Es waren Fraktionen dieser Kristallisationen, die Prof. Höngschmidt, München, zur Bestimmung des Atomgewichts des Hafniums verwendet hat.

Bestimmung des Hafniumgehaltes.

Die Bestimmung des Hafniumgehaltes geschah durch Röntgenspektroskopie und durch Dichtebestimmungen. Im ersten Falle mengten wir, falls konzentrierte Hafniumpräparate vorlagen, solange Yttriumoxyd bei, bis die $Zr-L_{\alpha 1}$ - und die $Y-L_{\beta 1}$ -Linie in gleicher Intensität auf der photographischen Platte erschienen und dividierten die angewandte Y_2O_3 -Menge mit 2,1, um zu der unbekannten ZrO_2 -Menge des Präparates zu gelangen, da die Y -Linie 2,1 mal weniger intensiv ist als die Zr -Linie. Falls an

Hafnium ärmer Präparate untersucht werden sollten, so verwendeten wir als Vergleichssubstanz das Element von der Atomnummer 71, das Cassiopeium.

Bei der Anwendung der Dichtemethode berechnet man aus der gefundenen Dichte (d) des Oxyds den HfO_2 -Gehalt (X) nach der Formel: $X = \frac{d - 5,73}{0,0394}$. [A. 23.]

Zur Konstitution der Verbindungen von Cellulose mit Metallbasen*).

Von K. HESS, Dahlem.

(Eingeg. 29./12. 1924.)

Infolge der von verschiedenen Seiten erfolgten Nachprüfungen der Gladstone'schen Versuche über die Einwirkung kalter konzentrierter Natronlauge auf Baumwollcellulose darf man heute überzeugt sein, daß die Cellulose hiermit eine chemische Verbindung bildet, die auf Grund von Cellulose- und Alkalibestimmung die Zusammensetzung



hat.

Ebenso überzeugt darf man nach diesen Versuchen sein, daß mit diesem Reaktionsverhältnis die Aufnahmefähigkeit von Cellulose für Alkali nicht erschöpft ist. Den Versuchen von Vieweg¹⁾, denen von Dehner^t und König²⁾, sowie andern von Rassow³⁾ und Heuser⁴⁾ angegebenen muß man entnehmen, daß bei Steigerung der Alkalikonzentration eine weitere Aufnahme von Alkali von seiten der Cellulose erfolgt, die auf das Reaktionsverhältnis



hindeutet.

Rassow und Wade⁵⁾ haben beobachtet, daß das Aufnahmevermögen von Cellulose für Natronlauge bei steigender Temperatur kleiner wird, indem z. B. eine Natroncellulose aus 31,4 %iger Natronlauge bei +2° hergestellt 19,4 %, bei +40° indessen nur 15,6 % NaOH enthält. Heuser⁶⁾ bestätigt dies, indem er einen Rückgang des NaOH-Gehaltes einer Alkalicellulose von 17,4 % bei Raumtemperatur auf 12,3 % bei +80° findet. Der NaOH-Gehalt von 12,3 % stimmt mit dem der Verbindung (I) überein. Heuser ist der Ansicht, daß das über dieses Reaktionsverhältnis hinaus von der Cellulose aufgenommene Alkali durch „Adsorption“ gebunden sei, und glaubt, daß durch die Bestimmung der von der Cellulose bei 80° aufgenommenen Alkalimenge „die Adsorption ausgeschaltet ist“.

Ich frage, mit welcher Berechtigung wird das aus starken wässerigen Alkalilaugen von Cellulose über das Verhältnis $2 C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$ hinaus bis zu dem Verhältnis $1 C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$ aufgenommene Alkali als Adsorptionsalkali betrachtet; warum wird dem Alkali, das bis zu dem erstgenannten Verhältnis aufgenommen wird, allein das Recht chemischer Bindung zugesprochen? Ist dies aus der Verschiebung von Alkali zwischen Lauge und Cellulose beim Erwärmen zu folgern? Ich glaube, nein. Aus den Versuchen von Gladstone und Vieweg folgt vielmehr, daß man auch für das über das erstere Ver-

*) Die Mitteilung enthält die Diskussionsbemerkungen des Verfassers zu den Vorträgen der Herren Heuser und Vieweg auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck.

¹⁾ B. 40, 3876 [1907].

²⁾ Vgl. Cellulosechemie 5, 107 [1924].

³⁾ B. Rassow u. M. Wade⁵⁾, J. pr. Ch. 106, besonders S. 271 [1924].

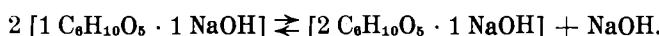
⁴⁾ E. Heuser u. Niethammer, Ch.-Ztg. 48, 252, 742 [1924].

⁵⁾ I. c. S. 290; dortige Angaben umgerechnet.

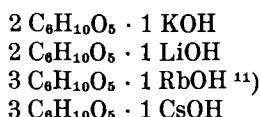
⁶⁾ Z. ang. Ch. 37, 1012 [1924].

hältnis hinaus aufgenommene Alkali chemische Bindung annehmen muß, wenn man sich überhaupt entschließt, die Aufnahme von Alkali aus wässrigen Laugen durch Cellulose als chemischen Vorgang zu betrachten. Hierzu dürfte man aber wohl hinsichtlich des Nachweises⁷⁾ stöchiometrischer Verbindungen der Cellulose mit Kupriamminbasen erneut ermutigt sein.

Wenn Temperaturerhöhung die Bildung der beiden Verbindungen verschiebt, so ist dies in Übereinstimmung mit dem Verhalten ineinanderübergehender Verbindungen, die einen verschiedenen Temperaturkoeffizienten haben:



Einen weiteren Fortschritt für die Beurteilung der Alkalicellulose bedeutet die Heranziehung anderer Ätzalkalien, wie Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Rubidiumhydroxyd, die von Katz⁸⁾, Dehnert und König⁹⁾, vor allem aber von Heuser¹⁰⁾ in analoger Weise in ihrer Einwirkung auf Cellulose geprüft worden sind. Hierbei erfahren wir, daß Cellulose diese Basen in folgenden Verhältnissen zu binden vermag:



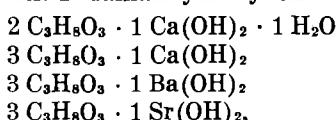
Im Zusammenhang mit der Auffassung über die Existenz der Verbindungen



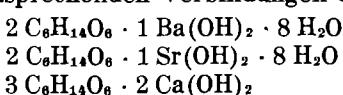
bietet nun die ganze bisher vorliegende Serie von Celluloseverbindungen mit Ätzalkalien ein interessantes Material für die Beurteilung der hierbei erfolgenden Reaktionsweise der Cellulose, sowie für die Konstitution dieser Verbindungen.

Heuser und Vieweg sprechen bereits auf Grund der Zusammensetzung der Verbindungen von „Molekülen“ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Heuser wirft die Frage auf, ob je eine charakteristische OH-Gruppe des $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Moleküls von den Metallbasen gebunden wird.

Ich halte es demgegenüber für gegeben, angesichts der oben hervorgetretenen Verbindungsreihe an die bekannten Verbindungen von Metallbasen mit Polyoxyverbindungen z. B. des Glycerins und der Zuckeralkoholreihe anzuknüpfen. Von diesen kennen wir verschiedene Serien, so durch Grün und Humann¹²⁾ die Verbindungen des Glycerins mit Erdalkalihydroxyden:



ferner die entsprechenden Verbindungen des Mannits¹³⁾:



und andere.

Aus diesen Zusammenstellungen geht hervor, daß Metallbasen ohne erkennbare Bevorzugung einer oder mehrerer Hydroxylgruppen mehrere Moleküle Polyoxyverbindung zu binden vermögen. Vergleicht man hier-

⁷⁾ Hess u. Meßmer, A. 435, 7 [1923].

⁸⁾ Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, B. III, 371 [1924].

⁹⁾ Cellulosechemie 5, 107 [1924].

¹⁰⁾ Z. ang. Ch. 37, 1012 [1924].

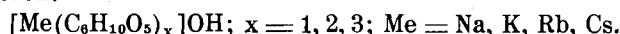
¹¹⁾ E. Heuser, Privatmitteilung.

¹²⁾ B. 43, 1291 [1910].

¹³⁾ A. Grün, M. 37, 205 [1916].

mit das Verhalten der Cellulose, so liegt es nahe, in Übereinstimmung mit unseren Versuchen über das Verhalten der Cellulose in Kupriamminlösungen¹⁴⁾ in den angegebenen Verbindungen die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ als die reagierende Molekulareinheit zu betrachten. Gewiß ist hier die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß in diesen Verbindungen Vielfache der angegebenen Verhältnisse vorliegen^{14a)}, aber der wechselnde Eintritt von 1, 2 und 3 Äquivalenten $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ spricht, zumal wenn 3 sich weiter bestätigt, nicht eben hierfür.

Trifft die von Grün für die Komplexverbindungen, z. B. des Glycerins mit den Erdalkalimetallen, gegebene Formulierung zu, so liegt es nahe, auch die Ätzalkiverbindungen der Cellulose in folgender Weise zu formulieren:



Wir erkennen hier weiterhin wieder eine Reaktionsweise der Cellulose, die unabhängig vom äußeren Zustand des reagierenden Kolloides erfolgt, indem die Faser einerseits nach Maßgabe der Konzentration des Alkalis, anderseits nach Art des Alkalis ohne Lösung der Molekülverbände zu den verschiedenen Verbindungstypen zu reagieren vermag^{14b)}.

Aber diese Reaktion ist nicht vollkommen vom äußeren Zustand der Faser unabhängig: sie bedarf für ihren ungehinderten Ablauf eines gewissen Quellungszustandes. Dies geht aus folgenden bisher für eine derartige Beobachtung noch nicht ausgewerteten Versuchen hervor.

Wir verdanken den Versuchen von Rassow und Wedewitz¹⁵⁾ die Erkenntnis, daß bei Gegenwart von Alkohol die Bildung der bei niedriger Alkalikonzentration sonst entstehenden Verbindung (I) nicht erfolgt. Vieweg¹⁶⁾ zeigte in einer wichtigen Versuchsreihe, daß bei Gegenwart von Alkohol die Cellulose überhaupt nicht die Fähigkeit zur Bildung von Alkaliverbindungen — auch nicht bei hoher Alkalikonzentration — besitzt, daß sich in Gegenwart von Alkohol Natriumhydroxyd nur mechanisch zwischen Cellulose und Wasser verteilt. Berücksichtigt man nun die bekannte, oft benutzte Fähigkeit des Alkohols, wassergequollene Körper weitgehend zu entquellen, so ist eine Möglichkeit gegeben, die bisher nicht zu verstehenden gegensätzlichen Beobachtungen von Gladstone, Vieweg und andern einerseits, Rassow und Heuser anderseits bezüglich der Bildung der Cellulose-Alkaliverbindungen zu klären. Damit die Cellulose im Sinne der Permutoide chemisch durchreagieren kann, ist eine Auflockerung der Micellen, d. h. ein gewisser Quellungszustand, notwendig. Wässrige Alkalien schaffen diesen Zustand, dank dessen die chemische Reaktion unbeschadet des sonst unlöslichen Zustandes der Cellulose und unter weitgehender Erhaltung der Faserstruktur nach den Gesetzen der Massenwirkung zu den Verbindungen I, II usw. nach Maßgabe der Alkalikonzentration vor sich geht. Bei Gegenwart von Alkohol dagegen tritt die Auflockerung der Micellen nicht ein, oder sie wird durch Entquellung rückgängig gemacht; die Faser wirkt dann lediglich als Oberflächenkörper, zwischen dem und der Lösung das Alkali nach nichtchemischen Gesetzen sich verteilt.

Für die Präparierung von Alkalicellulose in der seit Gladstones Versuchen oft geübten Weise durch Al-

¹⁴⁾ Z. ang. Ch. 37, 993 [1924] und frühere Mitteilungen.

^{14a)} Vgl. hierzu Hess, A. 435, 119 [1923].

^{14b)} Freyndlich, Kolloidchemie und Biochemie, 3. Aufl. 1924, S. 10 u. ff. und Hess, Naturwissenschaften 12, 1150 [1924].

¹⁵⁾ J. pr. Ch. 106, 290, vgl. Fig. 3 [1924].

¹⁶⁾ B. 57, 1918 [1924], vgl. besonders Figg. 1 u. 2. Z. ang. Ch. 37, 1008 [1924].

kohol folgt aus diesen Betrachtungen ohne weiteres, daß man mit wässerigen Laugen hergestellte, dann von diesen scharf abgepreßte Alkalicellulose zuletzt mit Alkohol gewiß entfeuchten kann. Die durch den Alkohol hierbei erfolgende Entquellung wird das nach Maßgabe der Alkalikonzentration in der Alkalicellulose vorliegende Alkaliverhältnis wenig stören; anders aber, wenn man vor der Alkoholbehandlung die Alkalilauge nicht durch scharfes Abpressen entfernt. Dann wird durch Entquellung die Alkalicellulose zwar der quasihomogenen Reaktion: Cellulose + NaOH \rightleftharpoons Alkalicellulose, ähnlich wie durch scharfes Abpressen, entzogen; die aber dann mit einsetzende mechanische Verteilung von Natriumhydroxyd der wässerigen Phase zwischen der durch die entquellende Wirkung des Alkohols für die Reaktion heterogen gewordenen Alkalicellulose und Wasser überdeckt das ursprünglich bei Abwesenheit von Alkohol vorhandene, chemisch von der Cellulose gebundene Alkali.

So wird das Verhalten der Cellulose gegenüber Alkali zu einem Modell, an dem sich die für andere ähnliche Fälle auch schwer zu unterscheidende mechanische Verteilung und chemische Reaktion je nach den Versuchsbedingungen deutlich gegeneinander abheben.

Der hiernach für derartige Reaktionen notwendige Quellungszustand kommt auch vermutlich im besonderen für die Vorgänge des Färbens, Beizens und Gerbens in Frage. Vielleicht wird man auch bei diesen Operationen in ähnlicher Weise in die Lage kommen, unter geeigneten Versuchsbedingungen zwischen chemischer Reaktion und Adsorption zu unterscheiden.

Heß und Meßmer¹⁷⁾ hatten beobachtet, daß die Auflösung von alkalilöslicher Cellulose A in 2 n-Natronlauge auf Zusatz von Alkohol eine Verbindung abscheidet, die der Zusammensetzung $1 C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$ entspricht, und die beim Waschen mit Alkohol nicht mehr Alkali verliert, wie unter den gleichen Umständen die Gladestonschen Verbindungen. Aus diesem Grunde wurde seinerzeit das Präparat aus Cellulose A als Verbindung angesprochen. Nachdem durch Heß und Mitarbeiter Hydrocellulose als chemisch grundsätzlich identisch mit Cellulose A erkannt worden war, ist auch hier die von Heuser¹⁸⁾ beobachtete Bildung einer Alkaliverbindung von Hydrocellulose zu erwähnen, die in Übereinstimmung mit der Verbindung aus Cellulose A ebenfalls die Zusammensetzung $1 C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$ hat. Nachdem das Verhältnis von Cellulose A zu Cellulose sichergestellt ist, liegt es nahe, diese Verbindung mit der bei Einwirkung starker wässriger Alkalien natürlicher Baumwollcellulose beobachteten Verbindung der Zusammensetzung $1 C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$ für chemisch identisch zu halten. Wir sind mit der Prüfung dieser Frage beschäftigt. [A. 276.]

Das Y in der chemischen Nomenklatur.

Glykose oder Glucose, Baryum oder Barium.

Von Dr. K. DAMMANN.

Literarische Abteilung

der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen.

(Eingeg. 22./10. 1924.)

Über die Schreibweise chemischer Namen und Fachausdrücke besteht, nachdem die während der ersten Jahre dieses Jahrhunderts herrschende Willkür und Buntscheckigkeit glücklich überwunden ist, im allgemeinen eine erfreuliche Übereinstimmung, wenigstens soweit die wissenschaftliche chemische Literatur in Frage kommt.

¹⁷⁾ A. 435, 113, 140 [1924].

¹⁸⁾ E. Heuser u. F. Eisenring, Cellulosechemie 4, 16 [1923].

Trotzdem finden sich immer noch einzelne Ungleichmäßigkeiten, die z. B. bei Aufstellung von Sachregistern zu sehr unliebsamen Störungen führen, und deren Beseitigung schon aus diesem Grunde unbedingt nötig ist, mehr aber noch, weil wir deutschen Chemiker auf eine allgemein gültige wissenschaftliche Rechtschreibung gegenüber dem Auslande hinarbeiten müssen.

Von diesem Standpunkt aus ist es zu begrüßen, daß durch die Abhandlung des Herrn Deussen¹⁾ die Schreibweise des Wortes „Glykose“ zur Diskussion gestellt ist, denn gerade dieses Wort mit seinen zahlreichen Ableitungen wird selbst in den hervorragendsten Werken der deutschen chemischen Literatur, je nach Ansicht des Autors, bald „Glykose“, bald „Glucose“ geschrieben, und es ist durchaus notwendig, einmal eine endgültige Abstellung dieser Unstimmigkeiten herbeizuführen. Wir finden z. B. im „Beilstein“ (4. Aufl.), in Meyer-Jacobsons Lehrbuch, im Richter-Stelznerschen Lexikon „Glykose“, andere Werke, wie das „Chemische Centralblatt“, die Lehrbücher von Richter-Anschütz, Hollermann, Bernthsen geben dagegen der „Glucose“ den Vorzug.

Welche Schreibweise ist nun die richtige, wie sollen wir in Zukunft die fragliche Verbindung bezeichnen?

Der Name „Glucose“ für Traubenzucker stammt bekanntlich von Dumas, in dessen „Traité de chimie“^{1a)} es heißt: „Je réunis provisoirement sous le nom de glucose divers produits sucrés, qui présentent une cristallisation confuse ou mamelonné.“ In Deutschland hat sich aber das Wort „Glucose“ zunächst nicht durchsetzen können, wie ein Blick in die älteren Lehr- und Handbücher zeigt, man bevorzugte im allgemeinen die Bezeichnung „Glykose“, ohne aber auf „Glucose“ ganz zu verzichten. — Erst E. Fischer²⁾ hat sich für die Benennung „Glucose“ entschieden; er nahm an, daß Dumas seinerzeit das durch die Etymologie geforderte „y“ absichtlich durch das „u“ ersetzt hätte, um in der Silbe „Gluc“ ein charakteristisches Kennzeichen zu schaffen. Das obige Zitat aus dem Dumaschen Werke läßt aber meines Erachtens keineswegs erkennen, daß dem Ersatz des „y“ durch „u“ eine tiefere Überlegung des Verfassers zugrunde gelegen hat. Bei dem durchweg nicht hoch entwickelten Sprachsinn der Franzosen ist das wenig wahrscheinlich, auch hatten schon Guyton und Fourcroy³⁾ in dem für Beryllium vorgeschlagenen Namen „Glucinium“ einen „Präzedenzfall“ geschaffen.

Gewiß hat E. Fischer mit Recht die früher in Deutschland vielfach herrschende Willkür auf dem Gebiete der chemischen Nomenklatur getadelt, aber eine „philologische Spitzfindigkeit“, wie er sagt, kann ich wirklich nicht darin finden, daß man im Gegensatz zu den Franzosen „Glykose“ schrieb. Der Deutsche ist sprachlich im allgemeinen korrekter als der Franzose, außerdem war die Anzahl der Glykosederivate so verschwindend gering, daß eine besondere Kennzeichnung dieser Verbindungen überflüssig erschien. Erst E. Fischer ist durch seine bahnbrechenden Arbeiten der eigentliche Schöpfer dieses verwinkelten Gebietes gewesen und hat durch Auffindung der zahlreichen Verwandten der „Glucose“ die Berechtigung nachgewiesen, sie zu einer besonderen Klasse zusammenzufassen.

Man kann daher wohl verstehen, daß Helferich und Freudenberg⁴⁾ für ihren großen Lehrer eintreten, und ich bin zu wenig mit den Einzelheiten der

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 508 [1924].

^{1a)} 1843, Bd. VI, S. 275.

²⁾ B. 23, 935.

³⁾ Ann. de chimie 26, 169 [1798].

⁴⁾ Z. ang. Ch. 37, 882 [1924].