

## Aus der Lebensgeschichte einiger organischer Radikale<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. P. WALDEN, Rostock.

(Eingeg. 22. Febr. 1926.)

Die Entwicklungsgeschichte der wissenschaftlichen organischen Chemie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ist wesentlich eine Geschichte der zusammengesetzten organischen Radikale. Die wissenschaftliche Erforschung der organischen Stoffe, ihrem inneren Bau nach, ging dabei von gewissen Axiomen aus; als solche möchten wir die folgenden nennen: Die anorganischen (einfach gebauten) Verbindungen dienen als Prototyp für die organischen Verbindungen; so schrieb 1833 Berzelius seinem jungen Freunde Liebig: „Im allgemeinen scheint es, bei Versuchen sich eine Idee von der organischen Zusammensetzung zu machen, am besten zu sein von Vergleichen mit der unorganischen Zusammensetzung auszugehen . . . . Aus diesen Betrachtungen folgt, daß wir für organische Zusammensetzungen zwei Arten von Formeln haben müssen, wovon ich die, welcher wir uns bis jetzt bedient haben, empirisch nenne, weil sie nur das einfache Resultat der Analyse, ohne alles Raisonement darüber, enthält . . . . Die andere, die ich rationell nennen will, drückt eine Vorstellung der inneren Zusammensetzung aus.“ (Briefwechsel Berzelius-Liebig, S. 55 f.) Zweitens: Analog den Oxyden der anorganischen (brennbaren) Metalle enthalten auch die organischen Verbindungen Radikale, die mit Sauerstoff zu Oxyden sich verbinden. „Radikal ist der brennbare Körper, der in einem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist“ (Berzelius, 1831). Drittens: Die chemischen Formeln aller Verbindungen ergeben sich nur, wenn sie auf gleiche Gasvolumen bezogen werden (Gerhardt, seit 1843; molekulare Betrachtungsweise, gemäß der Theorie von Avogadro, und die Gasdichten sind proportional den Molekulargewichten).

Die Radikale bildeten die Brücke, welche von dem ungeordneten Haufen von Atomen einer organischen Verbindung zu den geordneten Atomen einer chemischen Molekel hinüberführte. Diese zentrale Stellung der Radikale in der Erkenntnis der Konstitution organischer Verbindungen macht die Kenntnis der Lebenslinien der Radikale nicht nur historisch bedeutsam, sondern auch noch in gegenwärtiger Zeit reizvoll und lehrreich. Dem heutigen Chemiker sind sie ein alltägliches geistiges Instrument, und nur selten wird er sich Rechenschaft geben, wie und wann sind sie entstanden, und wer hat sie uns geschenkt? Lebenden Organismen zu vergleichen, haben auch die einzelnen Radikale meistens einen Kampf ums Dasein, einen in Zeitstufen verlaufenden Entwicklungsgang, eine Anpassung an die jeweiligen theoretischen Ansichten durchlebt. Namensgebung, Begriffsbestimmung (Zusammensetzung), Formulierung durch chemische Symbole, — diese drei Wesenseigenschaften der Radikale veränderten sich nicht immer gleichzeitig und gleichsinnig. Am häufigsten war

es der Name, der im Wandel der Zeiten sich als unveränderlich erwies (z. B. Acetyl, Phenyl), während der chemische Sinn (Zusammensetzung) einer Metamorphose unterlag. Als eine stark veränderliche Funktion trat naturgemäß die chemische Formel der Radikale auf, bis endlich die Atomgewichte die Stelle der Äquivalente einnahmen und allseitig zur Anwendung gelangten, bis endlich die Molekulargewichte der organischen Individuen allgemein festgestellt werden konnten. In sichtbarer Weise treten die mit dem allmählichen Entwicklungsvorgang verknüpften Wandlungen gelegentlich in unseren modernen Geschichtswerken hervor, indem nicht immer der heutige Sinn von dem ursprünglich anders gearteten Radikalbegriff unterschieden wird, bzw. Entstehungszeit und -ort des heutigen eindeutigen Radikals auf die Lebensdaten jenes gleichlautenden einstigen bezogen werden, Name und stoffliche Zusammensetzung hatten sich nicht gleichsinnig geändert.

Im nachfolgenden wird der Versuch gemacht, an einigen typischen Radikalen die Genesis aufzudecken, um den mühevollen Weg ihrer Entwicklung in unser Bewußtsein zu bringen und zugleich den Zeitabschnitt und jene großen Männer uns zu vergegenwärtigen, die einst mit beschränkten Mitteln das Fundament zum heutigen stolzen und so umfangreichen Bau der organischen Chemie legten. Die in jeder Zeitepoche üblichen chemischen Formeln haben wir beibehalten, indem wir gelegentlich nur in Klammern die heutige Formulierung beigelegt haben.

In der Lehre von den organischen Radikalen kommt dem von Wöhler und Liebig (Ann. d. Pharm. III, 249 [1832])

1832 entdeckten Benzoyl eine historische Bedeutung zu, nicht nur, weil es überhaupt das erste Beispiel eines zusammengesetzten organischen Radikals war, sondern weil es vorbildlich für die Namengebung und richtunggebend für die theoretische Entwicklung in der Chemie wurde. Die Endung „yl“ (vom gr. *ὅλη*, Stoff, Materie) wurde hier für die späteren Radikale geprägt, und alsbald (ebenfalls durch Liebig) wurde die organische Chemie als „Chemie der zusammengesetzten Radikale“ charakterisiert. Die erste Begeisterung eines Berzelius über diese Entdeckung ist bekannt. Noch später nennt Berzelius (Jahresber. 18, 359 [1838]) diese Untersuchung des Bittermandelöls „die schönste Arbeit in der Pflanzenchemie, die wir besitzen“.

Die Namengebung hatte schon bei dem ersten zusammengesetzten Radikal Sorgen bereitet — Wöhler und Liebig hatten erst an den Namen Benzoin gedacht, doch ist dieser Name „ . . . nicht allgemein genug und die Endungen desselben nicht wohlklingend, wir wissen durchaus nicht, wie wir dieses Kind taufen sollen“, so klagt Liebig in seinem Briefe an Berzelius (Aug. 1832). Schließlich wurde (statt Benzoin) „Benzoyl“ gewählt, obzwar Berzelius auch die Namen Proin oder Orthrin (Morgendämmerung) in Erwägung zog!

Nicht unerwähnt darf aber bleiben, daß derselbe Berzelius wiederholt (seit 1833) dieses sauerstoffhaltige Benzoylradikal  $C_{14}H_{10}O_2$  durch ein nach der Theorie richtigeres sauerstofffreies Benzoyl  $= Bz = C_{14}H_{10}$  ersetzen wollte und zur Ableitung der Zusammensetzung aller Benzoylverbindungen verwertet hat (Berzelius, Jahresber. 18, 359 [1838], 19, 345 [für 1839], sowie Briefwechsel Berzelius-Liebig, II. Aufl. [1898], S. 162).

<sup>1)</sup> Den äußeren Anlaß zu dieser historischen Skizze gaben Anfragen und Zuschriften, die an mich im Zusammenhang mit meinem Vortrag „100 Jahre Benzol“ (Z. ang. Ch. 39, 125 [1926]) gelangten. Hierbei wurden teils überhaupt die Entstehungsdaten der Radikale, teils die genauen Daten für Phenyl als einer Nachprüfung wert hingestellt.

Das Benzoylradikal beschäftigte Berzelius auch weiterhin; 1842 (Jahresber. 22, 328, s. a. 23, 433) führt er das Radikal  $C_{14}H_{12} = \text{Pikramyl} = \text{Pk}$  ein und betrachtet das Bittermandelöl als Pikramyloxyd  $C_{14}H_{12}O_2$ . Als Laurent (Compt. rend. 16, 856 [1843]), durch Destillation von Thiobenzaldehyd den Kohlenwasserstoff  $(C_7H_6)_x$  entdeckt und ihn Stilben genannt hatte, erblickte Berzelius in den letzteren das freie Radikal  $C_{14}H_{12} = \text{Pikramyl}$  (Jahresber. 24, 484 [1844], s. a. 25, 616).

Diesem ersten von dem Benzaldehyd, bzw. der Benzoësäure sich ableitenden und daher auch mit dem Benzol ursächlich verknüpften Radikal reihen wir chronologisch zwei andere, das Äthyl und Methyl an.

A. Radikal Äthyl  $C_4H_{10}$  (Liebig, 1834).

Berzelius hatte den Alkohol als das Oxyd eines Radikals  $C_2H_6$  angenommen; im Gegensatz hierzu stellte

1834 Liebig (Ann. d. Pharm. IX, 1 ff. [1834]) die Theorie auf, daß der Alkohol das Hydrat des Äthers sei, und zwar ist der Äther das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radikals  $C_4H_{10}$  (entspricht  $C_2H_6$ ), das er  $E = \text{Ethyl}$  nennt (l. c. 18), also Äther = Ethyloxyd  $= E + O$ , Alkohol = Ethyloxydhydrat  $= E + H_2O$ , Ethylchlorür  $= E + Cl_2$  (Chlorwasserstoffäther) usw. „Ich bin nicht zweifelhaft darüber, daß es gelingen wird, das Radikal des Äthers, nämlich  $\dots C_4H_{10}$ , frei von jedem andern Körper darzustellen“ (Liebig, l. c. 15). (Im Handb. der organ. Ch., S. 696 ff. [1843] verwendet Liebig die Schreibweise Äthyl statt Ethyl.) Die „Nomenklatur Ethyl, Ethyloxyd usw.“ hatte Berzelius als „ganz unentbehrlich gefunden“ (Briefwechsel zwischen Berzelius u. Liebig, S. 118 [Brief vom J. 1837]) und in seinem Lehrbuch (VIII, 192 [1839]) angewandt (*αιθρη* Äther und *ελη* Stoff, hieraus Äthyl, — welche Schreibweise Berzelius in allen Derivaten befolgt).

B. Radikal „Methylen“  $C_2H_4$  (bzw.  $CH_2$ ), Dumas und Péligot (1834), Methyl  $C_2H_6$  (Berzelius 1838); Methylalkohol  $CH_4O$  (Gerhardt, 1848).

1834. J. Dumas u. E. Péligot (Ann. chim. et phys. 58, 5 [1835]) führen ihre denkwürdige Untersuchung des Holzgeistes (auch *ether pyroigneux*, *esprit pyroxilique* genannt) aus (s. a. Ann. d. Pharm. XV, 1 [1835]). In allen Verbindungen desselben nehmen sie das Radikal  $C_4H_4$  „Methylène“ (*μεθυ* Wein, *ελη* Holz, d. h. Wein oder geistige Flüssigkeit aus Holz) an und bezeichnen den Holzgeist als „Bihydrate de méthylène  $C_4H_4, H_2O_2$ “. (Erstmalig dargestellt werden Ameisen-, Essigsäure-, Oxalsäure-, Benzoësäure-, Schwefelsäure-Ester, ebenso Chlor- und Jodmethyl, Methyläther u. a.). Diese Nomenklatur findet Berzelius 1834 (Briefwechsel: Berzelius und Liebig, S. 96) „... besonders schlecht. Aus Methy und Hylä Methylène zu machen, ist ganz sprachwidrig“ (s. a. Jahresber., 15, 381 [1835]).

1838} In seinem Lehrbuch d. Ch. VIII, 523 ff. [1839]  
1839} geht dann Berzelius ausführlich auf die Verbindungen des Holzgeistes ein. „Konzentrierte Säuren teilen den Holzgeist durch katalytische Kraft in Wasser und eine Ätherart. Diese letztere ist das Oxyd von einem Radikal, welches wir Methyl nennen werden, das Oxyd also Methyloxyd.“ „... „Methyl,  $^2M (= C_2H_6)$ , ist in isolierter Form nicht dargestellt worden.“ Nach dieser neuen Nomenklatur werden dann weiterhin (ib. 525–558) alle Verbindungen des Radikals Methyl abgehandelt. Von

dieser Nomenklatur hat Berzelius auch in seinem Jahresbericht von 1838 bereits Gebrauch gemacht, z. B. alle Ester des Methylalkohols als Verbindungen des Methyloxyds aufgeführt (Jahresber. 18, 455–459).

1842 gibt J. Schiel (Ann. d. Ch. u. Pharm. 43, 107 [1842]) als Beispiele für eine höchst einfache Reihe der Radikale in den Alkoholen die folgenden an, wenn man  $C_2H_2 = R$  setzt:  $R_1H = \text{Methyl}$ ,  $R_2H = \text{Äthyl}$ ,  $R_3H = \text{Glyceryl}$ ,  $R_4H = ?$ ,  $R_5H = \text{Amyl}$ <sup>3)</sup>,  $R_{10}H = \text{Cetyl}$ ,  $R_{24}H = \text{Cerosyl}$ . (Wird für  $C_2$  das gegenwärtige C-Atom = 12 eingesetzt, so sind dies unsere heutigen Radikale  $CH_3$ ,  $CH_2 \times 2 + H = C_2H_5$ , bzw.  $CH_2 \times 5 + H = C_5H_{11}$  usw.)

1848. Gmelin (Handbuch der organischen Chemie, I, 217 [1848]) führt Methylalkohol auf als Holzgeist, Formalkohol  $C_2H_4O_2$ , daneben auch noch seine eigene Bezeichnung Neleforme<sup>4)</sup>.

1848. Gerhardt (Introduction à l'étude de la Chimie, S. 202 ff. [1848]) benutzt die Bezeichnungen „Methol, alcool méthylique ou formique, ou l'esprit de bois“, dessen Formel er  $CH_4O$  schreibt. Name und Formel muten uns ganz modern an.

1843. Liebig (Handbuch der Chemie, S. 817–826 [1843]) bezeichnet mit „Methyl ( $Me = C_2H_6$ )“ das hypothetische Radikal des Holzgeistes und seiner Verbindungen. Methyloxyd  $= C_2H_6O$ , Methyloxydhydrat oder Holzgeist  $= C_2H_6 + aq$ , Methylchlorür und -jodür  $C_2H_6Cl_2$  bzw.  $C_2H_6J_2$  usw.

1851. Im Handwörterbuch der Chemie (von J. Liebig usw., herausgegeben von H. Kolbe) ist aufgeführt: „Methylalkohol s. Methyloxydhydrat“ (Band V, 234), bzw. „Methyloxydhydrat — Holzgeist, Holzalkohol, Methylenbihydrat, Pyroholzäther, Hydrate d'oxyde de méthyle, Bihydrate de méthylène, Esprit pyroxilique“ (ib. 258).

Bei den Radikalen Äthyl und Methyl waren es die entsprechenden „Alkohole“ gewesen, welche als stoffliche Individuen den Bildungsvorgang von besonderen Resten auslösten.

C. Kakodyl  $C_4H_{12}As_2$  (bzw.  $[(CH_3)_2As]_2$ ). Berzelius, 1839.

Die Entdeckung des Kakodyls durch Bunsen (Liebig's Ann. 37, 1, 42, 14, 46, 1) stellt eine Glanzleistung in der Geschichte der Radikal-Chemie dar. Es ist die experimentelle Leistung eines Einzelnen und mit Stoffarten von großer Giftigkeit, die Bewunderung erregt. Es ist dann die Aufspürung eines zusammengesetzten Radikals von einem ganz anderen Typus als vorher, mit einem neuartigen Zentralatom. Und schließlich tritt als eine besondere Tatsache die Darstellung des freien Radikals (genauer:  $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ ) hinzu (1841). Damit ergab sich für die weitere Forschung das Endziel, alle Radikale im isolierten Zustande zu besitzen. Was nun die Namengebung betrifft, so hatte Bunsen den Namen von Alkohol und Arsenik abgeleitet, z. B. Alkarsin  $C_4H_{10}As_2 + H_2O$ , Chlorarsin  $C_4H_{12}As_2Cl_2$ , Alkargen  $C_4H_{14}As_2O_6$ . Es war wiederum Berzelius, der hier begriffsbildend und namengebend eingriff. In seinem Lehrbuch (VIII, 724 [1839]) entwickelte er zuerst diejenige Ansicht über die Zusammensetzung, welche noch heute gilt, in der er die Annahme machte,

<sup>3)</sup> Cahours (Lieb. Ann. d. Pharm. 30, 288 [1839]) hatte in dem von ihm isolierten „Kartoffelfuselöl“ = „Bihydrat des Amilens“ das neue Radikal „Amilen“  $= C_5H_{10}$  oder  $C_{20}H_{40}$  angenommen. Berzelius führte das Radikal „Amil“ bzw. „Amyl“  $= C_5H_{11}$  ein (Jahresber. 20, 520 [1840]; 21, 438 [1841]).

<sup>4)</sup> Als ein weiteres Beispiel der Namengebeuer führen wir noch aus Bosets „Reforme de la Nomenclature chimique“ (1843) die Bezeichnung für Phosphoniumbromid  $PH_4Br$  an: „Bromhydrèdas phosphhydrèpe“!

<sup>2)</sup> Weitere Derivate des Methylen  $C_2H_4 (= CH_2)$  entwickelt Laurent (Ann. chim. phys. 63, 388 [1896]). Über die vergeblichen Versuche zur Isolierung des freien Radikals  $CH_2$  vgl. Butlerow, Lieb. Ann. 111, 242 [1859].

„... daß in organischen Radikalen der Stickstoff durch Arsenik vertreten werden könne und daß diese Körper ein gemeinschaftliches Radikal  $= C_4H_{12}As_2$  haben“. Zu dieser theoretischen Deutung fügte Berzelius alsbald auch den Namen, indem er Bunsen privatim die Radikalbezeichnung Kakodyl Kk  $= C_4H_{12}As_2$  (von *κακος* und *ὀδῆς*, stinkend) vorschlug (Berzelius, Jahresber. 20, 527). Und freudig konnte sogleich Bunsen brieflich folgendes melden: „Die Ansicht von einem ternären Radikal, dem Kakodyl, Kk  $= C_4H_{12}As_2$ , stimmt so vollkommen mit dem Verhalten der ganzen Alkarsingruppe überein, daß man wohl kaum ein auffallenderes Beispiel von einem zusammengesetzten Radikal wählen kann“ (ib. 1840). Die Auflösung des mit je einem Atom As verbundenen Kohlenwasserstoffrestes in zwei einzelne Methylgruppen, also Kakodyl Kk, bzw. Kd  $= (CH_3)_2As$ , vollzog H. Kolbe (Journ. prakt. Ch. 76, 30 [1850]).

D. Benzin (Mitscherlich, 1833) = Benzol (Liebig, 1834) = Triyl (Berzelius, 1839) = Phène (Laurent, 1836). Phenyl  $C_{12}H_{10}O$  (Laurent, 1841), Phenol (Gerhardt, 1843), Phenyl  $C_{12}H_5$  bzw.  $C_6H_5$  (um 1850). Name, Begriff und chemisches Symbol haben beim Benzol und seinen Abkömmlingen eine längere und verwickeltere Entwicklungszeit beansprucht als bei den vorigen Beispielen.

Mitscherlich hatte seinem 1833 entdeckten Kohlenwasserstoff den Namen Benzoïn zugeordnet — auf Berzelius Vorstellungen hin (Briefw. zwischen Berzelius und Liebig, S. 81) änderte er die Bezeichnung in Benzin um. Liebig druckte die Mitteilung Mitscherlichs ab (Ann. d. Pharm. IX, 39 [1834]), indem er ihr 1834 den Titel gab: „Über das Benzol und die Säuren der Öl- und Talgarten“. In den redaktionellen Fußnoten und im Nachtrag gibt Liebig ironische Erläuterungen zum Text und zu dem Namen „Benzin“, den er in Benzol umgestaltet. Einige Monate später und unabhängig von Mitscherlich hatte auch Pélignet durch Destillation von benzoësaurem Kalk einen ölartigen Körper erhalten, welcher bei 85° siedet, die Zusammensetzung  $C_8H_8$  hat, und den er als „isomerisch(!) mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff, den Faraday als Produkt der Destillation erhalten hat“, betrachtet. — Mitscherlich hatte in bestimmter Weise sein Benzin als identisch mit dem von Faraday entdeckten „Bicarburet of Hydrogen“ bezeichnet. Es ist historisch nicht ohne Interesse zu erwähnen, daß Berzelius noch 1839 (Lehrb. d. Chemie VIII, 660) den Faradayschen Kohlenwasserstoff Triyl  $C_8H_8$  benennt, dagegen Mitscherlichs Kohlenwasserstoff als Benzin  $C_{12}H_{12}$  gesondert abhandelt (Lehrb. d. Ch. VI, 183 [1837]). Der in den anorganischen Derivaten des Benzins wiederkehrende Kohlenwasserstoffrest  $C_{12}H_{10}$  wird von Berzelius Benzid (d. h. Benzid = das heutige Phenyl  $C_6H_5$ ) genannt (Lehrb. VI, 186, 188 [1837]): Sulfobenzid, Nitrobenzid, Stickstoffbenzid, Chlorbenzid usw., was teilweise schon Mitscherlich getan hatte.

Phen (Phène) = Benzin = Benzol.

1836 veröffentlichte A. Laurent (Ann. chim. phys. 63, 27—45) eine Abhandlung „Sur la Chlorophénise et les Acides Chlorophénisique et Chlorophénèsique“. Durch Chlorieren von Goudronöl erhielt er die letztgenannten Säuren und durch Chlorieren von Benzin (in der Sonne) Chlorophénise. Benzin nimmt er als identisch mit Faradays Bicarburet of Hydrogen an und setzt im Goudron ein „hydrate de benzine, ou un esprit de goudron analogue à l'esprit de bois...“  $C_{24}H_{12} + H_2O_2$  voraus. Nennt man das „radical fondamental“ der obigen Säuren *phène* (*φαίνω*, ich scheine), so resultiert folgende Reihe (l. c. S. 45):

Phène =  $C_{24}H_{12}$  (d. h. Benzin = Benzol  $C_6H_6$ );

Hydrate de Phène =  $C_{24}H_{12} + H_2O_2$  (d. h. unser Phenol =  $C_6H_5OH$ ), Acide Chlorophénèsique =  $C_{24}H_8Cl_4 + O_2$ ; Chlorophénise =  $C_{24}H_6Cl_6$  (d. h. Faradays bzw. Mitscherlichs Chlorbenzid = Benzolhexachlorid  $C_6H_6Cl_6$ ), Acide Chlorophénisique  $C_{24}H_6Cl_6 + O_2$ . Bezeichnung und Begriff des Radikals „Phenyl“ kommen in dieser oft zitierten Abhandlung überhaupt nicht vor, dagegen der neue Name Phen für Benzol.

1837. Laurent (Ann. chim. phys. 66, 316) berichtet, daß bei der Behandlung der soeben genannten Acide chlorophénisique mit starker Salpetersäure ein Körper von der Formel  $C_8H_4Cl_4 + H_2O$  erhalten wurde, den er Chlorophényle nennt. Wohl tritt hier die Bezeichnung „Phenyl“ entgegen, aber das Radikal „Phenyl“ hat acht Kohlenstoffatome, anstatt 6 C im Benzol. (Über die Zweifel von Berzelius über die Einheitlichkeit dieses Körpers s. auch Jahresber. 18, 468.)

1841. Laurent teilt in seinem „Mémoire sur le phényle et ses dérivés“ (Ann. chim. phys. [III] 3, 195, s. a. 500 [1841]) die Gewinnung einer reinen chemischen Verbindung  $C_{24}H_{12}O_2$  aus dem Steinkohlenteer mit; er gibt ihr den Namen „hydrate de phényle ou l'acide phénique“. Berzelius (Jahresber. d. Ch. 22, 513 [1843]) schlägt dafür den Namen Phenyl oxyd vor (wohl infolge der Annahme eines sauerstofffreien Phenylradikals). Am Schlusse seiner Untersuchung gibt Laurent (l. c. 227) die folgende Serie von Verbindungen:

Phényle...  $C_{24}H_{10}O$  (Radikal),

Hydrate de phényle  $C_{24}H_{10}O + H_2O$  (heute Phenol  $C_6H_5OH$ ),

Acide chlorophénèsique  $C_{24}H_6Cl_4O + H_2O$  (? Dichlorphenol),

Acide chlorophénisique  $C_{24}H_4Cl_6O + H_2O$  (? Trichlorphenol), sowie Brom- und Nitrosäuren, darunter Acide nitrophénisique  $C_{24}H_4(3 AzO_4)O + H_2O$  (Trinitrophenol, Pikrinsäure).

Die Bezeichnung „Phenyl“ für ein Radikal tritt demnach hier entgegen, jedoch wird von Laurent dem „Phenyl“ ein anderer chemischer Sinn beigelegt, da er darunter keinen Kohlenstoffwasserstoffrest, der unseren heutigen Vorstellungen entspricht, sondern ein sauerstoffhaltiges Radikal versteht. Zu den Hypothesen und Namen Laurents verhält sich Altmeister Berzelius deutlich ablehnend, indem er von „Laurents dicker Nebelchemie“ spricht (Briefwechsel Berzelius-Liebig, S. 161).

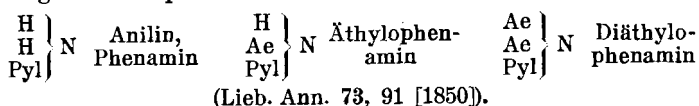
1843 schreibt Liebig (Handbuch der Chemie, 1291 [1843]) bei dem Abschnitt „Karbolsäure und Phenylverbindungen“ folgendes: „Laurent erhielt den nämlichen Körper (d. h. Runge's Karbolsäure),... er beschreibt ihn als das Hydrat eines organischen Oxids, dem er den Namen Phenyl beilegte.“ —

1843. Gerhardt (Ann. chim. phys. [III], 7, 221 [1843], s. a. Lieb. Ann. d. Ch. 45, 25 [1843]) erhält bei der Destillation eines Gemenges von Salicylsäure oder Kalk ein Produkt, das er als identisch mit Laurents Phenylhydrat erkannte und seinerseits Phenol  $= C_{24}H_{12}O_2$  (Benzol  $= C_{24}H_{12}$ ) benannte. Der Name, den Gerhardt prägte, ist nachher allgemein gebräuchlich geworden, die Endsilbe „ol“ der Alkohole und der Name „Phen“ (für Benzol) haben die Bausteine für die Namensbildung geliefert. Die Mitwirkung Gerhardts bei der sinngemäßen Namengebung der Phenolabkömmlinge kommt sichtbar im nächsten Beispiel zur Geltung.

1849. Laurent und Gerhardt (Compt. rend. 1849, 429; Lieb. Ann. 75, 79) erhalten aus Phenol und  $PCl_5$  den neuen Körper  $C_{12}H_5Cl$ , den sie Chlorphenyl nennen. Jetzt erst entspricht der sauerstofffreie Rest (des

Phenols) dem Radikal Phenyl (d. h.  $C_6H_5$ ). Damit ist stillschweigend der bei der Namengebung der anderen Radikale Methyl, Aethyl, Amyl befolgte Grundsatz beobachtet worden.

1849. A. W. Hofmann findet, daß Anilin 1 oder 2 Äquiv. Wasserstoff durch die Alkoholradikale, Ammoniak dagegen 1, 2 oder 3 Äqu. Wasserstoff in gleicher Weise ersetzen kann. Er bezeichnet den Rest  $C_{12}H_5 = Pyl = Phenyl$  bzw.  $C_4H_5 = Ae = Äthyl$  und leitet z. B. folgende Körper ab:



(Lieb. Ann. 73, 91 [1850]).

1849. A. W. Hofmann (Lieb. Ann. 74, 30 [1850]) entwickelt eine ganze Reihe von Verbindungen dieser „Phenylfamilie“; weiterhin (ib. 40) spricht er als wahrscheinlich die Ansicht aus, daß „wir das Anilin als ein Substitutionsprodukt betrachten, als ein Ammoniak, in welchem . . . (ein Wasserstoffäquivalent) . . . durch ein zusammengesetztes Radikal, durch Phenyl ( $C_{12}H_5$ ) vertreten ist“. Alsdann (ib. 74, 117–177 [1850], s. a. 79, 11 [1851]) beschreibt er die neuen alkylsubstituierten Aniline, bzw. „Phenylamine“: Äthylophenylamin, Diäthyl-, Bromo-, Methyl-Phenylamin usw., stellt die Möglichkeit der Existenz von „Diphenylamin“ und „Triphenylamin“, sowie Propylanilin in Aussicht („Propyl“ nennt er das Radikal, „welches dem fehlenden Alkohol der Propionsäure zugehört“).

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß dem Laurentschen Radikal „Phenyl“ insbesondere durch die klassischen Untersuchungen A. W. Hofmanns über die „flüchtigen organischen Basen“ ein neuer Begriffsinhalt erteilt wird; auf dem Boden neuer theoretischer Ansicht entsteht also erst um das Jahr 1850 das heutige Radikal Phenyl  $C_6H_5$ .

Von dieser Wandlung in den chemischen Anschauungen legt auch Liebig's Handwörterbuch der Chemie um 1850 Zeugnis ab. So schreibt H. Kolbe (Supplementband zum Handwörterb. d. Ch., S. 509 u. 291): „Wir nehmen mit großer Wahrscheinlichkeit an, daß das Benzol die Wasserstoffverbindung des bis jetzt noch hypothetischen Phenylradikals  $C_{12}H_5$  sey, und drücken demnach seine Zusammensetzung durch die rationelle Formel:  $(C_{12}H_5)H$  aus.“

Mit Bezug auf das „Phenyl“ Laurents heißt es (Handwörterb. d. Ch. VI, 185 [1854]) unter „Phenyl“: „Phenyl nannte Laurent das Radikal  $C_{12}H_5O$  . . . Am passendsten wird wohl der Kohlenwasserstoff,  $C_{12}H_5$ , als das Radikal der Phenylverbindungen angesehen und als „Phenyl“ bezeichnet. Dann ist der als Benzol oder Benzin bekannte Kohlenwasserstoff  $(C_{12}H_5) = Phenylwasserstoff = (C_{12}H_5)H$  und die Benzolverbindungen-Phenylverbindungen . . . Die wichtigsten Verbindungen der Phenylreihe sind folgende . . .“ (es werden mehr als 20 Typen solcher Verbindungen des Phenyls  $C_6H_5$  angeführt). Schließlich verweisen wir auf Gerhardt, der in seinem bahnbrechenden Lehrbuch der organischen Chemie (französ. [1844 ff.], und deutsche Ausgabe [1854 ff.]) in systematischer Weise die Gliederung der chemischen Verbindungen mit Hilfe der Radikale (und auch des Radikals Phenyl  $C_{12}H_5$ ) durchführte. Um die Bedeutung Gerhardts für die Vereinfachung der chemischen Symbole eingehender zu veranschaulichen, werden wir bei dem Acetylradikal noch auf seine Systematik zurückkommen.

Im Zusammenhang mit dem Phenylradikal  $C_6H_5$  seien noch folgende Radikalbezeichnungen kurz angeführt.

Diphenyl als Name für einen bestimmten Typus von Kohlenwasserstoffen ist zuerst 1864 von R. Fittig (Lieb. Ann. 132, 201 [1864]) vorgeschlagen worden; er diente als Ausdruck für die innige Aneinanderlagerung der beiden Phenylreste  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$  zu einer Verbindung, „welche vollständig aus der Phenylgruppe herausgetreten ist und zu einer anderen chemischen Gruppe gehört“. (Vorher hatte Fittig diese Verbindung als das freie „Phenyl“ betrachtet, s. Lieb. Ann. 121, 361 u. 124, 275).

Diphenreihe (Laurent und Gerhardt, C. r. 1849, 417 ff., Lieb. Ann. 75, 67): so „bezeichnen wir die aus dem Benzin (Phène), durch Verdoppelung des Moleküls desselben, abstammenden Verbindungen“. Hierzu werden gerechnet: Dinitro-Diphenaminsäure  $= C_{24}H_8(NO_2)_2(NH_2)_2O_4$  (d. h. Pikraminsäure), Mitscherlich's Azobenzid  $C_{24}H_{10}N_2$ , Dinitroazobenzid  $C_{24}H_8(NO_2)_2N_2$ , dessen Reduktionsprodukt Diphenin  $C_{24}H_{12}N_4$  usw. (s. a. Liebigs Jahresber. 1849, 351, 442). S. a. Hofmann, 1849.

„Benzyl“-radikal. S. Cannizzaro (Lieb. Ann. 88, 129 [1853], 90, 252 [1854], 92, 113 [1854]) hat durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bittermandelöl den „Benzoësäure-Alkohol“  $C_{14}H_8O_2$  entdeckt (s. a. Jahresber. d. Chemie von Liebig u. Kopp, 1853, S. 510). Gerhardt hat statt dessen den Namen Toluenyloxydhydrat gegeben, indem er das Radikal  $C_{14}H_7 = Toluenyl$  nennt (Traité de chimie organ., t. III, 568). Cannizzaro schlug die Bezeichnung Benzalkohol oder Benzäthyloxydhydrat vor. Liebig (Jahresber. 1854, 584) schuf die Benennung Benzylalkohol, indem er dem darin enthaltenen Radikal  $C_{14}H_7$  den Namen Benzyl ( $= C_7H_7$  nach heutiger Schreibweise) gab.

Den Namen Benzil ( $= C_6H_5CO \cdot COC_6H_5$ ) gab ebenfalls Liebig (Ann. 25, 25, 31, 229; Berzelius Jahresber. 20, 294 [1841]), und zwar für den von Laurent (1835) entdeckten und „Benzoyl“ benannten Körper.

Benzophenon. Durch Destillation von benzoësaurem Kalk erhielt Péligot (Ann. chim. phys. 56, 59 [1834]) ein hochsiedendes Öl, dessen Analyse annähernd auf  $C_{13}H_{10}O$  stimmte und das er Benzone benannte. Mitscherlich benannte es Carbobenzid, da er es analog dem Nitro- und Sulfobenzid zusammengesetzt ansah. Chancel (Compt. rend. 28, 83, Lieb. Ann. 72, 279 [1849]) stellte diese Verbindung rein dar (Schmelzp.  $46^\circ$ ) und gab ihr auf Grund seiner Ansichten über die Acetone den Namen Benzophenon ( $= C_{13}H_{10}O$ ).

Als Benzophenid  $C_{26}H_{10}O_4 (= C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5CO \cdot OC_6H_5)$  bezeichneten Laurent und Gerhardt (Compt. r. 1849, 429) die zur Klasse der Phenide gehörige, aus Benzoylchlorid und Phenol erhaltene Verbindung (Schmelzp.  $66^\circ$ ).

E. „Acetyl“  $C_4H_6$  (Berzelius, 1836), Aldehyden  $C_4H_6$  (Regnault, 1835); Acetyl  $C_2H_3O$  (Gerhardt, 1852).

Auch dieses Radikal hat im Laufe der Zeit eine gänzliche Umwandlung seines Begriffsinhalts erfahren, nur ist der Ablauf der Umwandlung in diesem Fall umgekehrt wie beim Phenyl vonstatten gegangen: das ursprünglich sauerstofffreie Radikal ist durch ein sauerstoffhaltiges Radikal „Acetyl“ ersetzt worden. Eine Vermischung bzw. Identifizierung der beiden gänzlich verschiedenen Begriffe in der historischen Literatur ist daher naheliegend und tatsächlich vorhanden. Der Ursprung des Begriffs „Acetyl“ oder Essigsäureradikal liegt bei den Versuchen zur Deutung der Oxydationsprodukte des Alkohols und der Zusammenhänge zwischen den letzteren und dem Äthylen (dem ölbildenden Gas  $C_2H_4$ , welches von Berzelius als das Radikal „Elayl“ be-

zeichnet wird, z. B. Elaylchlorür  $C_2H_4Cl_2$  [= Äthylenchlorid]).

1835 gibt Liebig (Ann. d. Pharm. XIV, 165) für die Entstehung des Aldehyds folgende hypothetische Stufenfolge: Alkohol  $C_4H_{10}O_2 - 4H =$  Aldehyd  $C_4H_8O_2 = C_4H_6O + H_2O$ ;  $C_4H_6$  unbekannt;  $C_4H_6O + O_2 + H_2O =$  Essigsäurehydrat  $C_4H_8O_4$ .

1835 unternimmt Regnault (Ann. d. Pharm. XV, 73) eine Deutung der Umwandlungsprodukte von Äthylenhalogeniden ( $C_2H_4X_2$ ) durch alkoholisches Kali, — er erhält (durch Abspaltung von  $HX$ ) eine Reihe von Verbindungen:  $C_2H_3Cl$ ,  $C_2H_3Br$  und  $C_2H_3J$ . Den Rest  $C_2H_3$  nennt er „Aldehyden“ und verknüpft ihn durch Verdoppelung mit dem Liebig'schen Aldehyd:

$C_4H_6 =$  Aldehyden, hypothet. Radikal.  $C_4H_6X_2 =$  Halogenaldehydene,  $C_4H_6O + H_2O =$  Aldehyd usw.

1836. Berzelius gibt (in seinem Jahresber. 16, 321 [1837]) eine eingehende Würdigung des von Liebig entdeckten Aldehyds (s. o.) und der Untersuchungen Regnaults (s. o.) über die Halogen-Aldehydene. Bei der Betrachtung der Verbindungen  $C_4H_6X_2$  (bzw.  $C_2H_3X$ ) kommt er zu dem folgenden Schluß: „Es ist klar, daß darin das Radikal der Essigsäure,  $C_4H_6$ , mit den Salzbildern verbunden ist . . . Sie sind also das Chlorür, Bromür und Jodür des Radikals Essigsäure, und können konsequenterweise Essigchlorür, Essigbromür und Essigjodür genannt werden.“

In einem Brief vom Januar 1837 (vgl. Briefwechsel Berzelius-Liebig, S. 118 ff.) berichtet Berzelius seinem Freunde Liebig über die Umarbeitung seines Lehrbuches; dabei legt er dar, daß die Essigsäure (Acetylsäure) aus 2 At. Radikal und 3 At. Sauerstoff bestehe, er spricht das Regnault'sche Aldehydenchlorür  $C_2H_3Cl$  (bzw.  $C_4H_6Cl_2$ ) als Acetylchlorür an, betrachtet die wasserfreie Essigsäure (d. h. Essigsäureanhydrid) als aus 2 Vol. Acetylgas und 3 Vol. Sauerstoffgas bestehend und sieht Aldehyd als aus  $\frac{1}{2}$  Vol. Acetyloxyd und  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser zusammengesetzt an. Er sagt: „ $^4A$  ist daher Acetyl,  $^6A + H$  Acetyloxydhydrat oder Aldehyd,  $^6A$  Essigsäure“ usw. In seinem Lehrbuch (vom J. 1839) findet sich alsdann eine weitere Darlegung und Begründung dieser Ansichten; 1 Aldehyd = 1 Wasser = ( $C_4H_6 + O$ ), „d. h. eine Säure, die das Radikal der Essigsäure, welches wir Acetyl nennen wollen, mit einem Atom Sauerstoff verbunden enthält“. Und weiterhin heißt es: „Acetyl,  $^6A$  (d. h.  $C_4H_6$ ), Essigsäure-Radikal, von einigen französischen Chemikern (s. o.) Aldehydene genannt, ist noch nicht in isolierter Gestalt dargestellt worden“. (Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, VIII, 316—330 [1839]).

Liebig (Ann. d. Pharm. 30, 139 [1839]) nimmt nun das Radikal  $C_4H_6 =$  Acetyl = Ac zum Ausgangspunkt der Ätherverbindungen und entwickelt die folgende genetische Reihe:

$C_4H_6 =$  Acetyl Ac;  $AcH_2 =$  ölbild. Gas,  $AcH_4 =$  Äthyl,  $AcH_4O =$  Äther, . . . Alkohol  $AcH_4O + H_2O$  usw.

In seinem Handbuch der Chemie (S. 733—779 [1843]) wiederholt dann Liebig diese Acetyltheorie und gibt eine ausführliche Schilderung des „Acetyls“, sowie seiner Verbindungen mit Sauerstoff, Halogenen usw. „Durch die Hinwegnahme von Wasserstoff entsteht aus dem Äthyl ( $C_4H_{10}$ ) ein neues Radikal ( $C_4H_6$ ), was man Acetyl genannt hat . . .“ „Die Verbindungen des Acetyls sind: Acetyl  $C_4H_6$ , Acetyloxyd  $C_4H_6O$  unbekannt, Acetyloxydhydrat  $C_4H_6O + H_2O =$  Aldehyd, . . . Acetylsäure  $C_4H_6O_3 + H_2O =$  Essigsäure.“

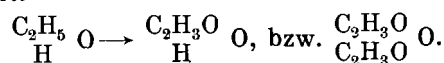
L. Gmelin (Handb. d. organ. Ch. I, 351, 613, 624 [1848]) widmet dem Acetyl nur wenig Beachtung, indem er

gelegentlich darauf hinweist, daß die Radikaltheorie ein hypothetisches Radikal „Acetyl oder Aldehyden“ annimmt.

1849. Es war A. W. Hofmann (Lieb. Ann. 74, 33 ff. [1850]), der auf die Ansicht Liebig's sich stützend die organischen Basen als Amide betrachtete und erstmalig für die Säureamide rationelle Formeln zu geben sich bemühte. So gab er dem Amid der Essigsäure die Formel  $H_2N, C_4H_3O_2$  (d. h.  $H_2N, C_2H_3O$ ) und nannte es „Acetamid“. Das mit dem  $NH_2$ -Rest verbundene Radikal  $C_2H_3O$  tritt hier wohl zum erstenmal entgegen. (Acetamid war 1847 von Dumas u. a. dargestellt worden.)

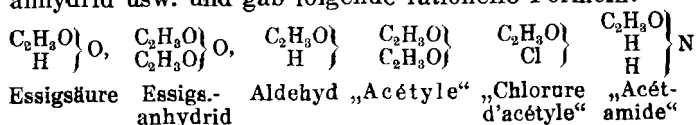
Kurz nachher hatte nun Williamson (Journ. Chem. Soc. 4, 350 [1852], s. a. Quart. Journ. Chem. Soc. IV, 229 [1850], Lieb. Ann. 81, 86 [1852]), das Wasser  $H_2O$

als den Urtypus der organischen Verbindungen vorgeschlagen und daraus folgende Konstitutionsformeln des Alkohols, der Essigsäure und der „wasserfreien“ Säure abgeleitet:



Diesem das H-Atom ersetzenden Radikal der Essigsäure  $C_2H_3O$  gab er den Namen **Othyl** (von Oxygen - Äthyl).

1852. Gerhardt (Lieb. Jahresber. 1852, 441 ff.; Ann. chim. phys. (III), 27, 285—342 [1853]) prägte den Namen „Acetyl“, isolierte Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid usw. und gab folgende rationelle Formeln:



Er ordnet diese Verbindungen seinen vier Typen  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $HCl$  und  $H_3N$  unter.

Was setzte nun Gerhardt in den Stand, so revolutionierend — über die Dumas'sche ältere Typen- oder Substitutionstheorie, ebenso wie über die Kerntheorie Laurents hinaus — seine neue Typentheorie und die so verblüffend einfachen neuen Formeln zu schaffen? Die Erfassung der Bedeutung von Avogadro's Molekulartheorie für die Ableitung der Formelgewichte war es. Er begründete damit die molekulare (auf gleiche Gasvolumen bezogene) Formulierung organischer Verbindungen und ersetzte die alten Äquivalentgewichte durch die Atomgewichte.

Welche äußere Umgestaltung der Formelsprache durch die neue Theorie ermöglicht wurde, kann leicht ersehen werden. Betrachten wir die nachstehenden Formeln und Reaktionsgleichungen Gerhardts:

[1843]  $H_2O$  Wasser,  $CO_2$  Kohlensäure,  $AzH_3$  Ammoniak,  $C_2(H_3, H)O_2$  Essigsäure,  $C_2(H_3, Ag)O_2$  Silberacetat.

[1848]:  $C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$   
2 Vol. 2 Vol. 2 Vol. 2 Vol.

(Nitrierung von Benzol) (s. Introduction à l'étude de chimie, 1848);

oder:  $C_{12}H_{22}O_{11} + OH_2 = 4[CO_2 + C_2H_6O] = 2C_6H_{12}O_6$   
(Rohrzuckeraufspaltung);

oder:  $CH_2O_2 + 2(NO_3)Ag = CO_2 + 2NO_3(H) + 2Ag$   
(Ameisensäure als Reduktionsmittel);

oder äquivalent sind:  $Cl(H), \frac{1}{2}[SO_4(H_2)], \frac{1}{3}[PO_4(H_3)],$   
 $SO_4(KH), \frac{1}{2}[PO_4(H_2Na)].$

Muten sie uns nicht so an, als ob sie einem modernen Lehrbuch der Chemie entlehnt wären? Und doch wurden diese Formeln bereits 1843—1848 von Gerhardt begründet und empfohlen. Und wie sah es bei den andern aus?

Nehmen wir aus Liebig's Handwörterbuch der



Chemie (VI. Band, 1854) einige Vergleichsbeispiele: Benzol  $C_6H_6$ , oder Nitrobenzol  $C_6H_5 \cdot NO_2$ , oder Mononatriumphosphat  $\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix} \bigg|_b PO_5$ .

Ferner: Rohrzucker  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 aq$  (Liebig, Handbuch d. Chemie, 791 [1843]).

Liegt nicht eine tiefe Tragik darin, daß Gerhardt seine typischen, einfachen Formeln nachher (in seinem großen Handbuch) gegen die damals gebräuchlichen (in Äquivalenten ausgedrückten) Formeln vertauschen mußte, sonst hätte, wie er selbst eingestand, „niemand mein Buch gekauft . . .“?

Die große Umwälzung, die Gerhardt in der chemischen Erkenntnistheorie angebahnt hatte, ließ sich aber durch solche (buchhändlerische) Rücksichtnahme nur unvollkommen hemmen. Seine Typentheorie wurde alsbald von einem August Kekulé schöpferisch zur chemischen Strukturlehre weiterentwickelt und durch die Benzoltheorie (1865) gekrönt. — Wie eigenartig und doch zwangsläufig die geistigen Entwicklungsreaktionen von einem Berzelius-Liebig — zu Gerhardt, Hofmann und zu Kekulé führen, belegen Kekulé's eigene Worte: „Ursprünglich Schüler von Liebig, war ich zum Schüler von Dumas, Gerhardt und Williamson geworden . . .“ Und wissen wir nicht von Gerhardt, daß er seinerseits in den Jahren 1836—1837 Liebigs Schüler im Gießener Laboratorium war? Die Kette der Entwicklung führt vom Benzolring rückwärts durch die Vergangenheit bis zum ersten zusammengesetzten Radikal eines Wöhler und Liebig. Und so wurde wahr das Wort des Altmeisters Berzelius, der 1832 dieses Benzoylradikal „ . . . als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen (organischen) Chemie“ bezeichnete. [A. 42.]

## Guignet-Cellulose aus Holzzellstoffen und Holz.

Von Prof. Dr. C. G. SCHWALBE und  
cand. chem. WERNER LANGE, Eberswalde.

(Eingeg. 10. April 1926.)

Im Jahre 1889 hat Guignet<sup>1)</sup> gezeigt, daß man durch Behandlung von Baumwollcellulose mit 62 % iger Schwefelsäure eine kolloide Lösung der Cellulose herstellen kann, die durch Zugabe von Elektrolyten ausflockt. Auch in trockenem Zustande bewahrt sie die Eigenschaft, kolloid in Lösung zu gehen. Eine nähere Untersuchung der Guignet-Cellulose haben Schwalbe und Schulz<sup>2)</sup> durchgeführt.

Guignet-Cellulosen aus Holzzellstoffen sind bisher noch nicht hergestellt worden. Wir haben diesen Guignet-Holzzellstoff, wie wir die Einwirkungsprodukte 62 % iger Schwefelsäure auf Holzzellstoffe nennen wollen, gelegentlich einer Studie über Ligninbestimmung etwas näher untersucht.

Bei der Herstellung befolgten wir zunächst die von Schwalbe und Schulz gegebene Vorschrift, nach der auf 1 g Baumwollcellulose etwa 17 ccm Schwefelsäure kommen. Später haben wir gefunden, daß man mit der Säuremenge weit zurückgehen kann, und das Verhältnis von 1 g Zellstoff auf etwa 7 ccm Schwefelsäure noch zu günstigen Ergebnissen führt. Auch mit einem Verhältnis von 1:4 kann man noch den Guignet-Effekt erzielen. Für die Herstellung des Guignet-Holzzellstoffes erwies sich schließlich folgende Vorschrift als die zweckmäßigste:

<sup>1)</sup> Guignet, C. r. 108, 1258 [1889].

<sup>2)</sup> Schwalbe und Schulz, Z. ang. Ch. 26, 499 ff. [1913] und Diss. Darmstadt 1911.

Ein Gramm lufttrockener, feingeraspelter Holzzellstoff wird mit 7 ccm Schwefelsäure (62,53 %) übergossen, durchgeknetet und das Ganze 5 Stunden bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Durcharbeiten zwecks gleichmäßiger Verteilung der geringen Schwefelsäuremengen sich selbst überlassen. Es bildet sich eine transparente, gelatinöse Masse. Eine Verlängerung der Hydrolysierzeit ist nicht zweckmäßig, weil dann der Guignet-Holzzellstoff mit Wasser nicht mehr ausfällt, da er zu Traubenzucker abgebaut wird. Zur Ausfällung der kolloid gelösten Cellulose gibt man etwa 15—20 ccm destilliertes Wasser hinzu. arbeitet gut durch und filtriert durch ein gewöhnliches Papierfilter. Wendet man so kleine Wassermengen an, so kann man den Guignet-Holzzellstoff ohne Substanzverluste filtrieren. Er wird bis zur Schwefelsäurefreiheit des Filtrates mit heißem destilliertem Wasser gewaschen wozu einige Stunden erforderlich sind. Dann ergibt auch die Vohl'sche Probe (Schmelzen der Guignet-Cellulose mit metallischem Natrium, Lösen der Schmelze in Wasser, Schwärzung von blankem Silberblech bei Gegenwart von Schwefel) völlige Schwefelfreiheit. Die Darstellung des Guignet-Holzzellstoffes führt man zweckmäßig in geschlossenem Gefäß aus, um eine Wasseranziehung der Schwefelsäure zu vermeiden, die bei so geringen Mengen schon von Einfluß auf die Konzentration wäre.

Den Guignet-Holzzellstoff haben wir nicht nur mit Wasser, sondern ebenso gut mit Alkohol oder Äther aus der Schwefelsäurelösung fällen können. Er zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Guignet-Baumwollcellulose. Die kolloide Lösung in Wasser läßt sich durch Elektrolyte ausfällen. Die Lösung sieht im durchfallenden Lichte gelb-orange aus, im auffallenden weiß. Der Guignet-Holzzellstoff färbt sich mit Chlorzinkjodlösung rotviolett an mit Jodjodkalium tritt nur bei Gegenwart von Schwefelsäure Violettfärbung ein.

Der Guignet-Holzzellstoff ist ein vollkommen reversibles Kolloid. Beim Trocknen an der Luft wird er gelblich, hornartig und hart. Mit Wasser löst er sich wieder zu milchigen Flüssigkeit unter Quellen auf. In frisch gefälltem Zustande ist er zu 95 % alkalilöslich. Will man die getrocknete, hornartige Substanz in 10 % iger Natronlauge lösen, so läßt man sie einige Zeit damit übergossen stehen. Dadurch weicht sie langsam auf und läßt sich dann zu Lösung anreiben. Es handelt sich hier um eine Veränderung der Oberfläche des Produktes. Sie trocknet ein, schrumpft und wird undurchlässig für Alkali. Der trockene Guignet-Holzzellstoff löst sich auch in Acetylgergemisch. Man kann natürlich auch aus dem frisch gefällten Produkt das Wasser mit Eisessig verdrängen und dann acetylieren.

Wir haben den Guignet-Holzzellstoff auch quantitativ auf eine Reihe wichtiger Eigenschaften untersucht und die Ergebnisse in nachstehender Zahlentafel (s. S. 607) zusammengetragen. Auf 1 g Holzzellstoff kamen 7 ccm Schwefelsäure. Zum Vergleich sind die Werte, die seinerzeit Schwalbe und Schulz gefunden haben, mit aufgeführt, ebenso die Daten der Ausgangsmaterialien Schwalbe und Schulz benutzten Verbandwatte (auf 1 g Verbandwatte kamen 17 ccm Schwefelsäure). In Spalte 1 sind die Daten einer „sogenannten“ Standard-cellulose (reinste Form der Baumwollcellulose) angegeben. Wir benutzten gebleichten Sulfitzellstoff, der für Kunstseideherstellung bestimmt war. Er war praktisch ligninfrei. Zur quantitativen Analyse wurde das frisch gefällte Produkt benutzt, da nach oben Gesagtem zu befürchten war, daß durch Oberflächenveränderung die Reaktionsfähigkeit zurückging oder in intramolekulare Umlagerungen eintreten konnte. Zur Bestimmung der