

form nach Abbrauchen von B mit Schwefelsäure. B und C sind vor der Wägung unter den gleichen Bedingungen zu glühen wie A.

Die Tabellen 1 bis 7 sind unter Zugrundelegung der Atomgewichtstabelle 1928 zweimal unabhängig voneinander mit einer größeren dazwischenliegenden Zeitdistanz maschinell berechnet worden. Darin dürfte eine Gewähr für ihre Richtigkeit und unmittelbare praktische Anwendbarkeit liegen. Bei einer Nachkontrolle findet man vielleicht geringe Abweichungen in der letzten Dezimalstelle. Die Ursache hierfür sind aber nicht Rechenfehler, sondern sie ist durch die große zahlenmäßige Empfindlichkeit der Rechnung bedingt, wenn man

einen etwas anderen Rechenweg einschlägt oder die Zwischenrechnungen bei einer anderen Dezimalstelle abbricht. Praktisch spielen diese Abweichungen keine Rolle und kennzeichnen nur den erreichbaren Genauigkeitsgrad. Alle Rechnungen sind mit einigen überschüssigen Dezimalstellen durchgeführt und erst bei der Übertragung in die Tabellen gekürzt worden. Eine Aufnahme von weiteren Dezimalstellen in die Tabellen würde eine praktisch nicht vorhandene Genauigkeit vortäuschen.

Die getroffene Auswahl schließt sich im allgemeinen der erwähnten Zusammenstellung von I. Koppelman.
[A. 107.]

Über die Oxydation der Cellulose unter Einwirkung des Lichtes. II.

Von Prof. Dr. W. SCHARWIN und Dipl.-Ing. A. PAKSCHWER.
Laboratorium für Farbstoffe der Technischen Hochschule zu Moskau.
(Eingeg. 26. Mai 1928.)

Aus unserer im vorigen Jahre¹⁾ veröffentlichten Untersuchung über die Einwirkung des Lichtes auf Cellulose in einer Sauerstoffatmosphäre konnte man den Schluß ziehen, daß die Cellulose sich dabei unter Bildung von Oxycellulose und Abspaltung von gasförmigem Kohlendioxyd oxydiert. Wenn wir uns an die allgemein geltende Anschauung über die Oxycellulose als eines Produktes der Celluloseoxydation unter Sauerstoffanlagerung halten wollten, so müßten wir die Entstehung von Kohlendioxyd als durch Zerfall der zuerst entstandenen Oxycellulose verursacht, ansehen. Sollten wir jedoch eine freiere Stellung dieser Frage gegenüber einnehmen, so könnten wir denken, daß das Entstehen der Oxycellulose selbst unter Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich geht, und daß dieser Prozeß auch bei gewöhnlichen Reaktionen der Oxycellulosebildung im Dunkeln stattfindet, sich aber der Aufmerksamkeit des Beobachters infolge der Reaktionsbedingungen entzieht.

Unsere Arbeit hat die Aufmerksamkeit von Hugo Ditz²⁾ erregt, welcher in einer interessanten Abhandlung an diese Fälle einer Celluloseoxydation im Dunkeln unter gleichzeitiger Oxycellulosebildung und Kohlendioxydabspaltung erinnert. So vollzog sich die Reaktion in den Untersuchungen von Ditz selbst über die Oxydation von Cellulose mit Ammoniumpersulfat³⁾; dieselben Reaktionsprodukte fanden später M. Cunningham und Ch. Dorée⁴⁾ bei der Einwirkung von Ozon auf Cellulose.

Nach der Veröffentlichung unserer Untersuchung erschien eine Abhandlung von G. Barr und I. H. Hadfields⁵⁾ „Über die Einwirkung von Sonnenlicht auf Baumwolle“. Die Verfasser arbeiteten, ebenso wie wir, in zugeschmolzenen Glasröhren, in welchen Baumwollgewebe in einer Sauerstoffatmosphäre der Einwirkung von Sonnenlicht ausgesetzt wurde, und fanden dabei eine Verminderung der Reißfestigkeit der Proben, gleichzeitig mit einer Vergrößerung der Kupferzahl,

sowie eine Entwicklung von Kohlendioxyd. Somit werden durch diese Abhandlungen unsere eigenen Versuche vollständig bestätigt.

Nach unserer ersten Veröffentlichung haben wir eine große Anzahl neuer Versuche vorgenommen, um den von uns beobachteten Vorgang genauer festzustellen, und erhielten auf einige von uns aufgeworfene Fragen eine genügend deutliche Antwort. Vor allem interessierte uns das Verhältnis zwischen der Menge der auf dem Baumwollgewebe gebildeten Oxycellulose, oder genauer, ihrer Reduktionsfähigkeit, welche durch die Kupferzahl ausgedrückt wird, und der Menge des in derselben Zeit unter Lichteinwirkung in Sauerstoffatmosphäre gebildeten Kohlendioxyds. Um diese Frage zu lösen, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Eine abgewogene Menge des lufttrocknen Baumwollgewebes (gebleichtes Baumwollzeug, mit Äther extrahiert, sodann in kochendem destillierten Wasser

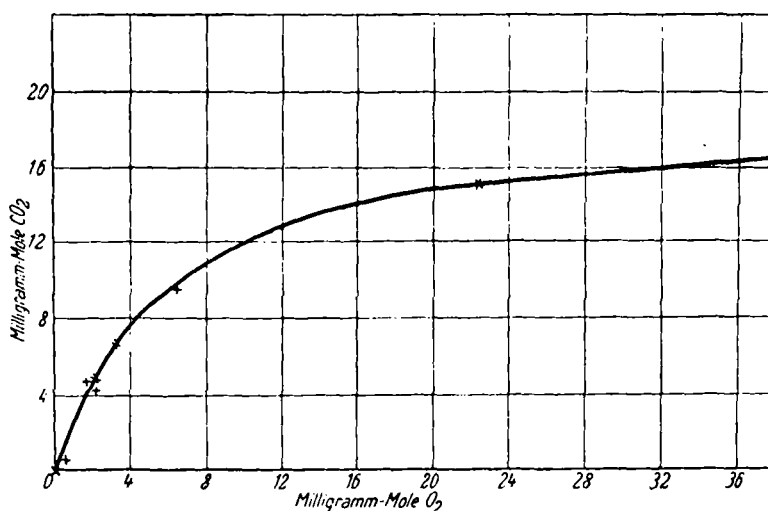


Abb. 1.

gewaschen und getrocknet), wurde in zugeschmolzenen Glasröhren in trockenem Sauerstoff während verschieden großer Zeitabschnitte vom 1. April bis zum 1. Oktober 1927 der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Nach dem Öffnen der Röhren wurde das entstandene Kohlendioxyd durch Absorption im Kali- oder Barytapparat bestimmt, so wie es vorher beschrieben worden ist; die

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 1006 [1927]. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] LIX, 459 [1927].

²⁾ Hugo Ditz: „Die Bildung der ‚Oxycellulose‘ neben Kohlsäure aus Cellulose“, Ztschr. angew. Chem. 40, 1478 [1927].

³⁾ Chem.-Ztg. 31, 833 [1907]. Journ. prakt. Chem., neue Folge, 78, 343 [1908].

⁴⁾ Mary Cunningham u. Charles Dorée, Journ. chem. Soc. London 101, 497 [1912]; 103, 677, 1347 [1913].

⁵⁾ „The Nature of the action of sunlight on Cotton.“ By Guy Barr and Isabel H. Hadfields, Journ. Textile Inst. 18, 490 [1927].

Baumwollstreifen wurden den Röhren entnommen und die Größe der Kupferzahl bestimmt. Natürlich wurde auch die Kupferzahl des Baumwollgewebes vor der Belichtung festgestellt. Aus der Differenz wurde die Vergrößerung der Kupferzahl gefunden. Die Bestimmung der Kupferzahl haben wir nach der Methode von Braid y*) durchgeführt, welche sehr einfach ist und in den Vorversuchen genügend genaue Resultate ergab.

Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle I angeführt und auch graphisch aufgestellt (Abb. 1). Die Mengen von Kohlendioxyd sind in Milligramm-Molen auf 100 g Gewebe angegeben, und als Ordinate eingezeichnet. Die Reduktionsfähigkeit des Gewebes ist in Milligramm-Molen Sauerstoff ausgedrückt, welcher von 100 g Gewebe bei der Kupferzahlbestimmung aufgenommen wird, und die Vergrößerung dieser Reduktionsfähigkeit, von welcher angenommen wurde, daß sie im direkten Verhältnis zu der auf dem Gewebe gebildeten Oxycellulose steht, als Abszisse eingetragen.

Tabelle I.

Verhältnis zwischen der Menge des gebildeten Kohlendioxyds und der Vergrößerung der Reduktionsfähigkeit des Baumwollgewebes (der Menge der gebildeten Oxycellulose) in Sauerstoff unter der Einwirkung des Lichtes.

Gewichtsmenge des Gewebes in g	Auf 100 g Gewebe	
	entsteht Kohlen- dioxyd in mg-Mol.	wächst die Reduktionsfähigkeit in mg-Molen O ₂
1,36	16,4	38,3
1,24	15,1	22,35
3,45	9,66	6,35
3,95	6,6	3,1
5,52	4,7	2,0
3,96	4,5	1,6
3,92	4,0	2,0
4,38	0,52	0,45
3,93	0,18	0,05
3,95 (ohne Licht)	0	0

Die Tabelle I zeigt mit Gewißheit, daß die angegebenen Werte in einem bestimmten Zusammenhang zueinander stehen, welcher jedoch nicht durch ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis ausgedrückt werden kann. Zuerst wächst die Reduktionsfähigkeit so an, daß ihre Vergrößerung, welche einem Mol des aufgenommenen Sauerstoffs entspricht, von der Bildung zweier Mole Kohlendioxyd begleitet wird. Im weiteren fällt allmählich die Bildung des Kohlendioxyds und ist zuletzt nur ungefähr 0,1 Mol, auf die gleiche Vergrößerung (1 Mol O₂) der Reduktionsfähigkeit umgerechnet.

Somit sprechen unsere Versuche unzweideutig gegen die Annahme, daß sich anfangs eine Oxycellulose unter Sauerstoffaufnahme bildet, welche nachher Kohlendioxyd abspaltet. Im Gegenteil geht die Bildung von Kohlendioxyd aus Cellulose von Anfang an vor sich und wird von der Bildung von Oxycellulose begleitet.

Natürlich kann sich bei einer Oxydation der Cellulose, bei der nur Kohlendioxyd abgespalten wird, keine reduzierende Aldehydgruppe bilden. (Diese werden wir wahrscheinlich im weiteren bestimmen.) Daher muß gleichzeitig auch eine Oxydation des Wasserstoffs der Cellulose unter Abspaltung von Wasser vor sich gehen.

*) Braid y, Journ. Textile Inst. 15, 27 [1924] und Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 35, 25 [1921].

Während der ersten Oxydationsperiode, in welcher die Reduktionsfähigkeit noch keine 4 Mol Sauerstoff auf 100 g Gewebe überschritten hat, gleicht unsere Kurve beinahe vollständig einer Geraden, und die Reaktion der Celluloseoxydation unter Einwirkung des Lichtes geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich:



Die bei der Oxycellulosebildung entstandene Aldehydgruppe nimmt bei der Einwirkung von Fehling'scher Lösung $\frac{1}{2}$ Mol O₂ auf, und somit wird das gefundene Verhältnis festgestellt:

$$2 \text{CO}_2 : \text{O}_2 = \frac{\text{Entstandenes Kohlendioxyd}}{\text{Unter Fehling-Lösung-Einwirkung aufgenommener Sauerstoff}}$$

Im weiteren, gleichzeitig mit dem Anwachsen der Oxycellulosemenge auf dem Gewebe, und wahrscheinlich in einem gewissen Verhältnis dazu stehend, wird der Prozeß der Lichtoxydation der Cellulose unter CO₂-Abspaltung schwächer, dagegen oxydiert die gebildete Oxycellulose selber unter Lichteinwirkung weiter und bildet neue Reduktionsgruppen, ohne Kohlendioxyd abzuspalten. Dieser zweite Prozeß überdeckt den ersten und erzeugt die angeführte Kurve (Abb. 1). Somit kann die unter Lichtoxydation der Cellulose entstandene Oxycellulose nicht dasselbe Kohlenstoffskelett mit derselben Zahl der Kohlenstoffbindungen wie die ursprüngliche Cellulose haben.

Dieselbe Schlußfolgerung kann auf die Celluloseoxydation im Dunkeln nach den Methoden von Ditz (mit Ammoniumpersulfat) und Cunningham und Dorée (mit Ozon) übertragen werden. Dasselbe trifft auch, wie wir glauben, in anderen Fällen der Celluloseoxydation zu, in welchen sich Oxycellulose bildet, da sie in ihren Reaktionen sich vollständig identisch mit der durch Lichteinwirkung erhaltenen verhält und unsere Methode einer Lichtoxydation der Cellulose in gasförmigem Sauerstoff wahrscheinlich noch milder und reiner wie die anderen anzusehen ist. Es ist daher kein Wunder, daß alle Versuche der Rückgewinnung der Cellulose mittels Reduktion von Oxycellulose nicht zum gewünschten Ziele führten. Es wird auch verständlich, daß sich während der Hydrolyse von Oxycellulose viel weniger Glucose bildet als bei der Hydrolyse von Cellulose.

Jedenfalls verliert die Cellulose bei ihrer Lichtoxydation einen Teil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs. So wird auch der Festigkeitsverlust des Baumwollgewebes erklärlich, welcher in unseren Versuchen manchmal 50% erreichte, aber sehr ungleichmäßig war. Ebenso müssen wir natürlich auch eine Gewichtsverminderung des Gewebes nach der Belichtung beobachten können.

Um diese Größe festzustellen, haben wir eine Baumwollleinwage in einer U-förmigen Röhre mit Schliffhähnen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann die Röhre mit trockenem Sauerstoff gefüllt und auf längere Zeit (ungefähr auf 4 Monate) dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach der Bestimmung des in den Röhren gebildeten Kohlendioxyds wurde das Gewebe wieder bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hier wollen wir die Resultate aus drei Versuchen anführen.

Somit verliert in unseren Versuchen das Gewebe durchschnittlich 1,66, umgerechnet auf eine Gewichtseinheit des gebildeten Kohlendioxydes. Wir haben auch immer eine Bildung von Wasser beobachtet, aber bis jetzt noch keine befriedigenden quantitativen Resultate erhalten.

Tabelle 2.

Gewichtsverlust des Baumwollgewebes unter Einwirkung des Lichtes.

Gewichtsmenge in g	CO ₂ gebildet g	Gewichtsverlust des Gewebes in g	Verhältnis: Gewichtsverlust CO ₂ gebildet
1,2013	0,0080	0,0154	1,9
1,3188	0,0098	0,0156	1,6
1,1991	0,0072	0,0107	1,5

Außer Kohlendiöxyd und Wasserdampf entstehen in der Sauerstoffatmosphäre unserer zugeschmolzenen Röhren mit Cellulose nach der Belichtung noch andere Verbindungen.

Zu allererst müssen wir bemerken, daß das Gas in den Röhren einen sehr scharfen Geruch aufweist, der an Furfurol erinnert, aber nicht die Furfurolreaktionen gibt. Diese scharf riechende, gasförmige Verbindung geht, ohne aufgenommen zu werden, durch unsere Absorptionsapparate, d. h. durch zwei Chlorcalciumröhren und einen Barytapparat.

Das Auftreten der scharf riechenden Substanz bei der Oxydation im Dunkeln hat schon früher Ditz beobachtet, welcher diese Verbindung als aktivierten Sauerstoff ansieht; Barr und Hadfields⁷⁾ haben auch in ihren Versuchen einen „aldehydähnlichen“ Geruch festgestellt.

In einigen Fällen haben wir auch, obwohl nur qualitativ, Kohlenoxyd in den Gasen gefunden.

Gleichzeitig mit unseren Versuchen in reinem Sauerstoff haben wir zugeschmolzene Röhren mit derselben Cellulose in sauerstoffhaltigen Gasen (Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul), sowie in Ammoniakgas, Wasserstoff und Stickstoff der Lichteinwirkung ausgesetzt (ebensolche Röhren wurden zur Kontrolle während derselben Zeit im Dunkeln aufbewahrt). Nach dem Öffnen wurde in allen Röhren Kohlendiöxyd und auf den Baumwollstreifen die Vergrößerung der Reduktionsfähigkeit bestimmt.

Die Resultate einiger Versuche sind in Tabelle 3 angeführt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, geht in den obenangeführten Gasen keine Kohlendiöxydabspaltung und

⁷⁾ loc. cit.

Tabelle 3.

Einwirkung des Lichtes auf Baumwollgewebe in verschiedenen Gasen.

Gewichtsmenge des Gewebes in g	Belichtungsdauer	Gasatmosphäre	Auf 100 g Gewebe CO ₂ in mg-Mol. gebildet	die Reduktionsfähigkeit in mg-Mol. O ₂	
	Jahr 1927				
4,06	April — August	N ₂ O	0,18	0,45	Sonnenlicht
3,68	Mai — August	"	0	0	"
3,41	" "	"	0	0,05	Dunkel
4,16	" "	CO	0	0,02	Sonnenlicht
4,07	" "	"	0	0	Dunkel
3,37	Juni — August	NH ₃	0	0	Sonnenlicht
3,90	April August	"	0	0	"
3,95	" "	"	0	0,1	Dunkel
4,1	Juni — August	H ₂	0,2	0	Sonnenlicht
3,9	April — August	"	0	0	Dunkel

keine Vergrößerung der Reduktionsfähigkeit vor sich. Die kleinen Werte, welche wir in einigen Fällen erhielten, waren entweder zufällige oder sie lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.

Augenscheinlich oxydiert sich die Cellulose unter Lichteinwirkung nur in der Gegenwart von freiem Sauerstoff, in welchem Falle sie sehr empfindlich ist, da diese Reaktion nicht nur in reinem Sauerstoff oder in der Luft, sondern auch in Gemischen von Stickstoff oder Wasserstoff mit sehr wenig Sauerstoff vor sich geht, wovon wir uns in einigen Versuchen überzeugten. Mit der Verminderung der Sauerstoffkonzentration verlangsamt sich nur die Reaktion der Celluloseoxydation. Somit verhält sich die Cellulose unter Lichteinwirkung anders als die organischen Farbstoffe; diese bleichen beim Oxydieren in sauerstoffhaltigen Gasen (NO, N₂O usw.) aus, wobei als Produkt ihrer Oxydation Kohlendiöxyd auftritt. Die Menge von Kohlendiöxyd auf 1 g Substanz ist bei der Lichtoxydation der Farbstoffe viel größer als bei Cellulose. So erhielten wir in zwei Versuchen mit Kristallviolett und Kongorot, aufgetragen auf anorganische Substrate, nach zwei Monaten Belichtungsdauer 0,2625 g und 0,2400 g CO₂ auf 1 g Farbstoff, die Cellulose aber gab nach fünf Monaten nicht mehr als 0,0072 g CO₂ auf 1 g Substanz. [A. 132.]

Versuche über den Ersatz der Malzkeime in der Lufthefefabrikation durch Ammoniakverbindungen.

Von Dr. H. CLAASSEN, Dormagen.

(Eingeg. 6. Juni 1928.)

Wohl und Scherdel haben eine größere Anzahl von Versuchen über die Lufthefefabrikation unter Ersatz des organischen Stickstoffs in den Malzkeimen durch Ammoniakverbindungen veröffentlicht*), aus denen sie den Schluß gezogen haben, daß der wirksame organische Stickstoff in Nährlösungen für Hefe bis etwa zur Hälfte durch Ammoniakstickstoff ersetzt werden kann, ohne daß sich die Hefeerte und deren Stickstoffgehalt merklich ändern. Für die praktische Hefeherstellung haben sie auf Grund dieser Versuche eine Arbeitsregel aufgestellt, die den Zweck hat, den teureren Stickstoff durch den billigeren Ammoniakstickstoff zu ersetzen, und sie dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung von Hefe in Dauerbetrieb die sonst übliche organische stickstoffhaltige Nahrung zu etwa 10–50% des Stickstoffs durch

Ammoniakstickstoff ersetzt werden kann, ohne daß die Hefeerte und ihr Stickstoffgehalt darunter leiden.

Dieser Arbeitsregel wird in der deutschen Hefeindustrie eine große Bedeutung beigelegt, und es soll nach ihr in fast allen Fabriken gearbeitet werden. In der älteren Literatur finden sich aber Angaben, die erhebliche Zweifel darüber entstehen lassen, ob bei einem solchen Ersatz des organischen Stickstoffs durch Ammoniakstickstoff an ersterem wirklich gespart wird und eine ebenso große Hefeerte von gleichem Stickstoffgehalt gewonnen wird.

Es schien daher angebracht, die Versuche, die Wohl und Scherdel 1921 veröffentlicht haben, und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen nachzuprüfen. Dabei bin ich zu dem Ergebnis gekommen, daß die Grundlagen für die Ausführung der Versuche unrichtig

*) Ztschr. angew. Chem. 35, 41 [1921].