

Tabelle 6.

Kupfersalze aus Probe 1.

Substanz in g	Verwendete $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ccm (0,1000 n)	Gebundene Cu in %
0,4553	7,45	10,40
0,5002	8,30	10,54
1,0055	16,45	10,40
	Mittel	10,40

Kupfersalze aus Probe 2.

Substanz in g	Verwendete $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ccm (0,1000 n)	Gebundene Cu in %
0,6824	8,85	11,40
0,7234	9,45	11,48
	Mittel	11,44

in 1 Liter Wasser gelöst und verdünnte Kupfersulfatlösung langsam im Überschuß zugefügt. Der hellgrüne

Niederschlag des celluloseglykolsauren Kupfers wird zentrifugiert oder auf der Nutsche mit Seidentuch abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Er ist dann dunkelgrün gefärbt. Das bei 105° getrocknete Salz wurde analysiert und das Kupfer in der Asche jodometrisch bestimmt.

Ein Vergleich des Kupfers und Natriums in Mol. auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ in dem betreffenden Salz berechnet, ergibt:

Probe	Gebundenes Kupfer in Mol.	Gebundenes Alkali in Mol.
1	0,36	0,67
2	0,43	0,80

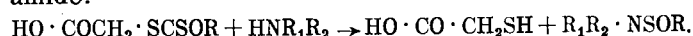
Die Molzahl des Kupfers als zweiwertiges Metall ist etwas höher als die des Natriums. Es könnte auch einwertiges Kupfer vorhanden sein, was bei der guten Äquivalenz aber unwahrscheinlich ist. [A. 37.]

Untersuchungen über die Cellulosexanthogenamide.

Von TADASHI NAKASHIMA, Kyoto.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Die Xanthogen-essigsäuren der Alkohole reagieren mit Ammoniak oder Aminen und ergeben Xanthogenamide:



Verfasser hat die Bildung von Cellulose-xanthogen-essigsäure durch Einwirkung der Monochlor-essigsäure auf Cellulose-xanthogensäure untersucht. Anschließend an diese Reaktion wurden verschiedene Xanthogenamide hergestellt.

Setzt man Ammoniak oder Amine zu der wässrigen Lösung des cellulose-xanthogensauren Natriums bei Zimmertemperatur, so gelatiniert die Lösung im Laufe einiger Stunden oder eines Tages, worauf die Flüssigkeit durch Synärese abgesondert wird und die Reaktion beendet ist. Unter günstiger Bedingung wird die Xanthogen-essigsäure quantitativ in Xanthogenamid umgewandelt. So erhält man die Verbindung mit etwa einem Xanthogen-amid-radikal auf je $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Nach den Analysen des gereinigten Reaktionsproduktes erwies es sich immer, daß das Verhältnis von N zu S wie 1 zu 1 ist, und die Bildung der Thioglykolsäure HSCH_2COOH als Nebenprodukt wurde bestätigt. Bei weiterer Reaktion wurden die einmal gebildeten Amide durch überschüssiges Ammoniak u. a. zersetzt, N- und S-Gehalt werden immer kleiner, und zuletzt wird Cellulose regeneriert. Da die Reaktion in wässriger Lösung vonstattengeht, sind die in Wasser schwer löslichen Amine schwer in Reaktion zu bringen.

Der Verfasser hat hauptsächlich mit Ammoniak gearbeitet. Daneben wurden Äthylamin und Anilin als primäre, Diäthylamin und Methylanilin als sekundäre Amine verwendet. Tertiäre Amine reagieren nicht.

Cellulose-xanthogenamide sind in Wasser und auch in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

In wässriger Alkalilösung sind sie löslich und bilden eine transparente viskose Lösung, welche sich aber allmählich zersetzt und Cellulose regeneriert. Die Eigenschaften der Xanthogenamide hängen etwas von jenen der Viscose ab. Sie sind gegen verdünnte Mineralsäuren beständig, und selbst bei der Aufbewahrung während eines Tages bei 105° ist keine Zersetzung erkennbar.

Nach Lilienfeld enthält die aus dieser Cellulose gesponnene Seide, entgegen der gewöhnlichen Kunstseide, Stickstoff, und ihre physikalischen Eigenschaften stehen

näher zur natürlichen Seide. Seine Angaben über die Herstellung und die Eigenschaften weichen aber etwas von meinen Forschungsergebnissen ab.

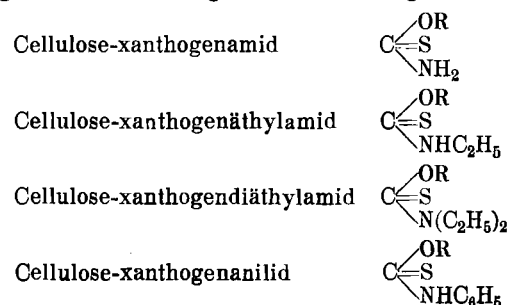
Experimenteller Teil.

Die Herstellung der Cellulose-xanthogen-essigsäure ist dieselbe, wie früher angegeben wurde. 10 g Baumwollpapier wurden in 18%ige Natronlauge getaucht, abgepreßt, 10 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt und bei 8–9° sechs Stunden lang aufbewahrt. Dann wurde es mit Wasser auf 6%igen Cellulosegehalt verdünnt und nach 3–5tägiger Reifung mit 400 ccm 0,25 n-Essigsäure verrührt bis zu einer essigsäuren Reaktion. Darauf wurden 13 g Monochlor-essigsäure, die mit äquivalenter Menge Natriumbicarbonat neutralisiert und in 50 ccm Wasser gelöst worden waren, zugesetzt und fünf Tage lang aufbewahrt. Die gebundene Schwefelsäure wurde jedesmal nach der Herstellung bestimmt und gefunden, daß sie 14–15% betrug, d. h. daß eine Bindung des Xanthogenrests zwischen 0,5 und 0,6 Mol auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ vorliegt.

Das wie oben hergestellte cellulose-xanthogen-essigsäure Natrium (in den vorliegenden Versuchen wurde immer Natriumsalz der Säure aus 10 g Cellulose verwendet) wurde in Wasser aufgelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und wieder in Wasser ausgelöst, und unter Rühren werden gewisse Mengen Ammoniak oder Amine zugesetzt. Nach der Reaktion wurde mit Essigsäure sauer gemacht, mit Wasser ausgewaschen, neutralisiert und getrocknet.

Die Probe wurde bei 105° fünf Stunden lang getrocknet, der Schwefel nach Carius, der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:



Hier bedeutet R: $C_6H_9O_4$, $C_{12}H_{19}O_9$, $C_{18}H_{29}O_{14}$ u. a. Ihre N- und S-Gehalte sind folgende.

Arten der Amide	R	$C_6H_9O_4$ %	$C_{12}H_{19}O_9$ %	$C_{18}H_{29}O_{14}$ %	$C_{24}H_{39}O_{19}$ %
Xanthogenamid	N	6,33	3,66	2,57	1,99
	S	14,47	8,35	5,87	4,53
Xanthogen-äthylamid	N	5,62	3,41	2,44	1,90
	S	12,85	7,79	5,58	4,35
Xanthogen-diäthylamid	N	5,05	3,19	2,33	1,84
	S	11,55	7,29	5,32	4,19
Xanthogen-anilid	N	4,79	3,05	2,25	1,79
	S	10,96	6,97	5,15	4,09

Vorversuche.

Zur Feststellung der Beziehung der Beständigkeit und der Reinigungsmethode wurde der folgende Versuch angestellt.

Je 50 g rohes xanthogen-essigsäures Natrium (wasserlöslich) wurden im Erlenmeyerkolben mit 20 ccm Wasser verdünnt und 25 ccm 9 n-Ammoniaklösung zugesetzt. Nach eintägiger Reaktion wurde das Reaktionsprodukt auf verschiedene Weise abgetrennt und jeweils sein N-Gehalt bestimmt.

1. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis es neutral ist, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, und gleich nach Kjeldahl sein N-Gehalt bestimmt; es wurden 16,1 ccm 0,1 n-NH₄OH ermittelt.

2. Es wurde gründlich ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Der N-Gehalt entsprach 16,4 ccm 0,1 n-NH₄OH.

3. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und mit Wasser ausgewaschen. Es wurde dann bei 105° getrocknet. Der N-Gehalt entsprach 16,2 ccm 0,1 n-NH₄OH.

Diese Versuche zeigen, daß das Reaktionsprodukt weder durch Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure noch durch Trocknen bei 105° zersetzt wird.

Cellulose-xanthogen-amid.

Versuch 1. Auf Xanthogen-essigsäure, die 10 g Cellulose entspricht, wurden 440 g Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,88) zugesetzt und einen Tag lang stehen gelassen.

1,4688 g Sbst. verbrauchten 23,5 ccm ($f = 0,9880$) 0,1 n-H₂SO₄. — 0,3272 g Sbst. ergeben 0,1234 g BaSO₄.

Gef.: N 2,15; S 5,17.

Das Verhältnis des N:S beträgt 1:1,05; aus der vorhergehenden Tabelle erkennt man, daß 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ 0,3 bis 0,25 Xanthogenamidrest entsprechen.

Versuch 2. Wie Versuch 1, aber länger, d. h. vier Tage lange Einwirkung.

1,1392 g Sbst.: 15,7 ccm 0,1 n-H₂SO₄ = N 1,90. — 0,2728 g Sbst.: 0,0882 g BaSO₄ = S 4,46.

Gef.: N : S = 1 : 1,02.

Auf 4 Mole $C_6H_{10}O_5$ ist ein Xanthogenamidrest gebunden.

Versuch 3. Wie früher, aber bei höherer Temperatur, d. h. bei 90° zwölf Stunden lang einwirken gelassen. Hier konnte die Zersetzung des primär gebildeten Amides konstatiert werden:

1,1822 g Sbst.: 5,7 ccm 0,1 n-H₂SO₄ = N 0,64. — 0,3362 g Sbst.: 0,0374 g BaSO₄ = S 1,52.

Gef.: N : S = 1 : 1,017.

Versuch 4. In den früheren Versuchen wurde Ammoniak im Überschuß verwendet. Hier wurden 300 ccm 9 n-Ammoniaklösung verwendet. Nach eintägiger Einwirkung wurde Xanthogen-essigsäure beinahe mit äquivalentem Xanthogen-amid substituiert.

1,1434 g Sbst.: 31,35 ccm 0,1 n-H₂SO₄ = N 3,78. — 0,2462 g Sbst.: 0,1704 g BaSO₄ = S 9,48.

Gef.: N : S = 1 : 1,09.

Auf 2 Mole $C_6H_{10}O_5$ ist 1 Mol Xanthogenamidrest gebunden.

Versuch 5. Wird nur wenig, z. B. 20 ccm 9 n-Ammoniaklösung verwendet, so ist die Umsetzung nach einem Tag noch nicht vollendet, und der S-Gehalt, auf N bezogen, ist größer als berechnet. Dies bedeutet, auf die Cellulose-xanthogen-essigsäure noch teilweise unverändert vorliegt.

1,0852 g Sbst.: 25,9 ccm 0,1 n-H₂SO₄ = N 3,29. — 0,3326 g Sbst.: 0,2326 g BaSO₄ = S 9,59.

Gef.: N : S = 1 : 1,27.

Cellulose-äthyl-xanthogen-amid.

Versuch 6. Cellulose-xanthogen-essigsäure wurde wie früher hergestellt und darauf 15 g 33%iges Äthylamin zugesetzt. Man sieht, daß bereits nach einem Tage beinahe quantitative Umsetzung eingetreten ist.

1,1510 g Sbst.: 30,2 ccm 0,1 n-H₂SO₄ = N 3,62. — 0,3278 g Sbst.: 0,2336 g BaSO₄ = S 9,76.

Gef.: N : S = 1 : 1,17.

Auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ ist mehr als 0,5 Mol. Xanthogenamidrest gebunden.

Xanthogen-diäthyl-amid.

Versuch 7. 20 g Diäthylamin wurden zwei Tage lang einwirken gelassen. In den früheren Versuchen wurde das Reaktionsprodukt gallertig, während es hier fein pulverförmig abgeschieden wurde.

1,5166 g Sbst.: 37,3 ccm 0,1 n-H₂SO₄ = N 3,40. — 0,3234 g Sbst.: 0,1994 g BaSO₄ = S 8,45.

Gef.: N : S = 1 : 1,08.

Auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ ist 0,6 Mol. Xanthogenamidrest gebunden.

Xanthogen-anilid.

Versuch 8. Wegen schwerer Löslichkeit in Wasser ist hier die Reaktion träge; mit 40 g Anilin wurde z. B. nach zwei Tagen folgendes Resultat erzielt:

1,3298 g Sbst.: 25,0 ccm 0,1 n-H₂SO₄ = N 2,59. — 0,3970 g Sbst. 0,2488 g BaSO₄ = S 8,58.

Gef.: N : S = 1 : 1,43.

Durch überschüssiges Anilin und längere Einwirkung konnte ein besseres Resultat erzielt werden.

Xanthogen-methyl-anilid.

Versuch 9. Da Methyl-anilin viel schwerer löslich ist, kann kein gutes Resultat erzielt werden. Mit 40 g Methyl-anilin erfolgte nach dreitägiger Wirkung die Bindung von 0,58% N.

Zersetzung der Xanthogen-amide.

Die nicht getrocknete Probe (Versuch 1) wurde in 2-n-Natronlauge ausgelöst und nach zwei Tagen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Auswaschen wurde getrocknet und analysiert. Weder N noch S konnten nachgewiesen werden.

Nebenprodukt. Rohe Xanthogen-essigsäure aus 20 g Cellulose wurde in Wasser aufgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und ausgewaschen, bis das Filtrat neutral war. Hierauf wurden 450 g Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,88) zugesetzt und drei Tage lang einwirken gelassen. Die dabei durch Synnärese abgetrennte Lösung und die Waschlösung des Reaktionsproduktes wurden zusammengemischt und auf dem Wasserbade bis auf 50 ccm konzentriert. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde es mit Äther ausgezogen und 1,7 g Auszug von hellgelber Farbe mit schlechtem Ge-

ruch erzielt. Er zeigte mit Ammoniak und Eisenchlorid die Farbenreaktionen der Thioglykolsäure. Beim Aufbewahren in der Luft wird es allmählich fest. Seine Ätherlösung gab nach dem Auswaschen mit Wasser und Verdunsten des Äthers eine weiße Masse vom Schmelzpunkt 101–102°. Die Analyse ergab Werte für die Dithioglykolsäure, die aus Thioglykolsäure durch Luftoxydation gebildet worden war:

0,8170 g Sbst.: 17,6 ccm 2 n-KOH ($f = 0,5002$). — 0,2730 g Sbst.: 0,7040 g BaSO₄.

SCH₂COOH. Ber.: Säurezahl 616; S 35,1.

SCH₂COOH. Gef.: Säurezahl 604; S 35,34.

[A. 39.]

Literatur:

Klason, Ann. Chem. u. Pharm. 187, 113 [1877].

Bilman n, LIEBIGS Ann. 339, 355 [1905].

„Praktische Atomgewichte“.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 4. April 1929.)

Mit diesem Namen bezeichnet bekanntlich die Deutsche Atomgewicht-Kommission die Gewichte der „Elementen-Atome“ in dem Sinne, wie sie bisher als einheitliche Grundstoffe aufgefaßt wurden, bis man die Zusammensetzung der meisten unter ihnen aus verschiedenen „Isotopen“ erkannte. Der Name kommt also den tatsächlich vorkommenden Mischungen aus solchen Isotopen zu, er stellt deren praktisches Vorkommen dar im Gegensatz zu den für die gewöhnliche Analyse sozusagen nur theoretisch vorhandenen einzelnen „Atomarten“ derjenigen „Elemente“, die aus zwei bis neun oder zehn Isotopen gemischt sind.

Da nun die Zusammensetzung dieser Mischungen aus Isotopen nicht immer die gleiche zu sein braucht — so unterscheidet sich bekanntlich das praktische Atomgewicht des aus Uranerzen dargestellten Bleies nicht unwesentlich von dem anderweitig abstammenden —, so werden schon manchen Fachgenossen Zweifel daran aufgestiegen sein, ob die unermüdlich weitergetriebenen Forschungen nach den „genauen“ Atomgewichten der „praktischen Elemente“ noch einen Sinn haben, soweit es sich nicht um solche handelt, die nur eine Atomart enthalten. Die Bemühungen eines Stas schienen mir jetzt theoretisch gegenstandslos geworden zu sein, da jederzeit eine andere Isotopen-Mischung gewisser Elemente aufgefunden werden könnte, die ein entsprechend abweichendes praktisches Atomgewicht besäße.

Man würde also auch nicht mehr mit Gewißheit behaupten können, daß die Atomgewichtbestimmung des einen Forschers fehlerhaft sei, weil ein zweiter und dritter ein etwas davon abweichendes Gewicht finden.

Diese Überlegung schien mir dadurch eine Stütze zu finden, daß trotz eifrigster Forschungen immer noch gewisse, wenn auch geringe Unterschiede zwischen den Atomgewichtszahlen der deutschen und der Entente-Kommission bestehen. Es herrscht seit der Auflösung der bis vor dem Kriege über die praktischen Atomgewichte entscheidenden „Internationalen Atomgewicht-Kommission“ ein Zwiespalt, der nicht allein wissenschaftlich, sondern auch in anderen Beziehungen recht bedauerlich ist, wenn auch unmittelbare Nachteile für Industrie und Handel wegen der Kleinheit der Unterschiede in den beiderseitigen Atomgewichttafeln bisher kaum hervorgetreten sein werden.

Nun überrascht uns in diesem Jahre die Deutsche Kommission¹⁾ mit einer Vermehrung der Dezimalen bei manchen, und zwar gerade den wichtigsten Elementen. Zur Begründung wird angegeben, das Verhältnis des Silbers zum Sauerstoff könne durch die in den letzten

Jahren ausgeführten Bestimmungen zu $107,880 \pm 0,001$: 16,000 festgestellt betrachtet werden. Die von diesem Atomgewicht abgeleiteten Gewichte anderer Elemente dürften daher nunmehr als genauer bestimmt gelten, so daß die bisher angenommene Unsicherheit von 1:2500 als beseitigt zu betrachten sei und so viel Dezimalen angegeben werden dürfen, daß die letzte jedenfalls bis auf wenige Einzelheiten als richtig anzusehen sei.

Diese weitere Zuschärfung der praktischen Atomgewichte veranlaßte mich, meinen oben angeführten Bedenken in einer Einsendung an die Ztschr. angew. Chem. vor einiger Zeit Ausdruck zu geben. Inzwischen hat mich nun Herr Prof. Dr. R. J. Meyer, der Schriftführer der Deutschen Atomgewicht-Kommission in sehr freundlicher Weise darauf hingewiesen, daß nach den bisherigen, recht zahlreichen Feststellungen das Verhältnis der Isotopen in den natürlich vorkommenden Elementen immer dasselbe sei, somit offenbar einem bestimmten, bei dem Aufbau unseres Planeten vorhandenen Gleichgewichtszustande entspreche. Die praktischen Atomgewichte könnten hiernach als Festzahlen betrachtet werden. Ferner seien das aus Uranerzen dargestellte Blei (RaG) und das aus Thoriumerzen gewonnene (ThG) keine Mischelemente, sondern einzelne Isotopen und haben deshalb verschiedene, aber feststehende Atomgewichte. Auch sei die genaueste Bestimmung der Atomgewichte aus theoretischen Gründen, nämlich für die Atomphysik, unbedingt notwendig, und auch die nichtdeutschen Atomgewicht-Kommissionen gingen dazu über, die Werte in ihren Tafeln mit möglichster Genauigkeit zu verzeichnen. —

Den wissenschaftlichen Bestrebungen, die somit vollauf berechtigt erscheinen, darf und soll natürlich keine Grenze gezogen werden. Desto mehr aber tritt nun ein praktisches Bedenken hervor, das öffentlich zu erörtern, nun die höchste Zeit gekommen zu sein scheint.

Die wiederholten, wenn auch meistens geringen Änderungen der Atomgewichte haben schon eine gewisse Beunruhigung bei den Analytikern erzeugt, und diese steigert sich noch bei den Chemikern, die mit ausländischen Fachgenossen oder Kunden zu arbeiten haben. Werden nun die Zahlen durch Zufügung weiterer Dezimalen noch verschärft, so treten die Änderungen und Unterschiede namentlich für die, welche sich nicht durch mathematische Überlegungen von deren praktischer Bedeutungslosigkeit zu überzeugen vermögen, immer peinlicher hervor. Es ist daher auch schon angeregt worden, die Atomgewichttafeln nicht mehr jährlich, sondern nur alle zwei oder gar fünf Jahre soweit nötig abzuändern.

Mir scheinen nun die kleinen Änderungen oder Verschärfungen der Zahlen wohl noch erträglich zu sein,

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 95 [1929].