

Es kann also nicht bezweifelt werden, daß zwischen der von der Kartoffel aufgenommenen Kupfermenge und der daraus verdrängten Kaliummenge ein enger Zusammenhang besteht.

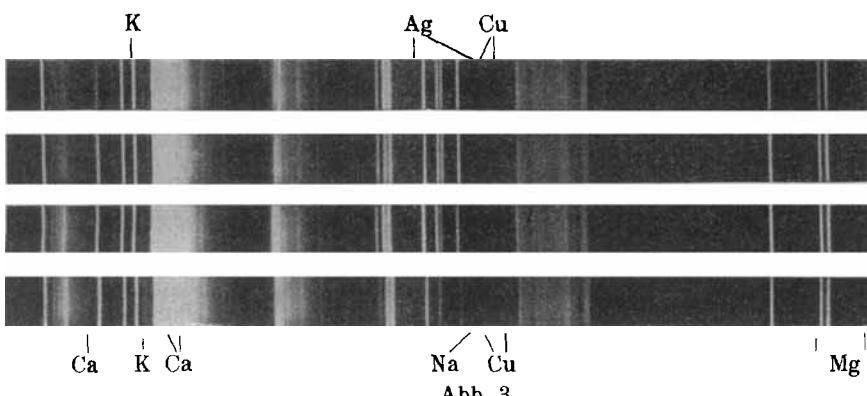


Abb. 3.

Zur Demonstration dient Abb. 3: Spektren 1—4 stammen von den Proben 1—4 (11. 2. 1933; Tabelle 2). Man erkennt die abnehmende Intensität der Cu-Linien (3247, 3274 Å), die zunehmende Intensität der K-Linie (4044 + 4047 Å). Mg geht hier (aber nicht immer) parallel zu K, während Ca (4227, 3969, 3933) in allen Proben gleich stark ist. Die Ag-Linien stammen von dem zugesetzten Silber zur quantitativen Cu-Bestimmung (s. o.).

C. Die Diffusion von Kupferlösung in der Knolle.

Schließlich wurde noch das Verhalten von Cu geprüft, das schon in gelöster Form in die Knolle eingeführt wurde.

6 Knollen von Dir. Johannsen Vital erhielten Bohrschächte von 6 mm Weite. 3 Knollen wurden gefüllt mit 1 cm³ einer Lösung von Glykokollkupfer (2 mg Cu/cm³) und 3 Knollen mit einer solchen von CuCl₂ (2 mg Cu/cm³). Alle Knollen blieben darauf 5 Tage mit Paraffinkappen verschlossen bei Zimmertemperatur. Nach dem Aufschneiden zeigten alle Knollen um den Bohrschacht einen 2—3 mm breiten schwarzen Rand (bei Glykokollkupfer im Durchschnitt etwas breiter als bei CuCl₂), der stellenweise mit weißen Flecken durchsetzt war.

Eine spektralanalytische Bestimmung aber zeigte, daß auch das umliegende, äußerlich nicht sichtbar veränderte Gewebe etwa 50 γ Cu enthielt. Hier wird also (bei Zimmertemperatur) beobachtet, daß die Kupferdiffusion weitergreift als die Verfärbung. Daraus ergibt sich, daß das Eindringen des Kupfers nicht die Ursache, sondern die Folge der Zellveränderung ist, die bei der Vitalknolle sehr tiefgreifend, bei der Abbauknolle gering ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Brei aus rohen Kartoffeln löst in Stickstoffatmosphäre 8 bis 20 γ Kupfer je g Brei. Im Durchschnitt lösen Vitalknollen etwas mehr Kupfer als Abbauknollen; doch ist der Unterschied nicht erheblich. Somit muß in der Kartoffelknolle (Vitalknolle) ein Sauerstoffspender sein, welcher die Lösung einer beschränkten Cu-Menge gestattet.

2. Der gleiche Kartoffelbrei, der in Stickstoff 8 γ Cu gelöst hatte, löste in Luft 23 γ Cu, also viel mehr als unter Luftabschluß. — Ein 7 Stunden lang in Stickstoff mit Kupfer behandelter Brei vermag bei Luftzutritt weiteres Cu zu lösen.

3. Das Kupfer ist in den flüssigen Bestandteilen des Kartoffelbreis gelöst und haftet nicht an den geformten Gewebslementen.

4. Das bei der „Kupferprobe“ (zur Unterscheidung von Vitalknollen und Abbauknollen) gelöste Kupfer findet sich nur in dem geschwärzten Gewebe. Es ist darin gleichmäßig verteilt; es zeigt sich kein Konzentrationsgefälle.

5. Die Kupferkonzentrationen im geschwärzten Gewebe sind bei Vitalknollen nicht höher als im geschwärzten Gewebe von Abbauknollen.

6. Die Antwort auf die Frage: Welche Rolle spielt das Kupfer bei der Ausbreitung der Schwarzfärbung (Melaninbildung) im Kartoffelgewebe? — Löst es die Reaktion nur lokal an der Berührungsstelle des Kupfers mit dem Kartoffelgewebe aus, so daß die Ausbreitung der Schwärzung als eine Art „Kettenreaktion“ zu betrachten ist, oder bedingt es die Schwärzung als eine Art Katalysator, indem es bis zu den äußersten Zonen des geschwärzten Gewebes vordringt? lautet: Nachdem die Schwärzung (Melaninbildung) als Kettenreaktion durch die Zellschädigung bei der Vitalknolle eingeleitet ist, wirkt das Kupfer im Schwärzungsbereich als Katalysator. — Bei der Abbauknolle unterbleibt die Fortpflanzung der Kettenreaktion.

7. Aus der Eindiffusion von Kupferlösungen ergibt sich, daß bei der Kupferprobe das Eindringen des Kupfers nicht die Ursache, sondern die Folge von Zellveränderungen ist, die bei der Vitalknolle sehr tiefgreifend, bei der Abbauknolle gering sind.

8. Die spektralanalytischen Versuche ergaben, daß das normalerweise in den Knollen vorhandene Kalium durch Eintritt von Kupfer verdrängt wird.

[A. 107.]

Die Reaktionsweise der Cellulose bei der Acetylierung mit Chlorzink als Katalysator.

Von Dr. C. Trogus und Prof. Dr. K. Hess.
(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Eingeg. 7. Dezember 1933.)

In vorangehenden Untersuchungen¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Umsetzung von Cellulosefasern im Gegensatz zu früheren Auffassungen streng heterogen erfolgt. Dabei muß als Komplikation die bei derartigen Gebilden besonders stark entwickelte innere Oberfläche berücksichtigt werden, durch die die tatsächlichen Reaktionsverhältnisse besonders dann verwischt werden, wenn man zur Verfolgung der Reaktion ausschließlich chemische Methoden heranzieht.

¹⁾ K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931]. C. Trogus, ebenda 22, 134 [1933]. K. Heß, C. Trogus, W. Eveking u. E. Garthe, LIEBIGS Ann. 506, 260 [1933].

Bei normalen heterogenen Reaktionen (flüssig-fest) spielt der Einfluß der für das Reagens zugänglichen Oberfläche auf das Reaktionsbild keine besondere Rolle, weil nur ein verschwindend kleiner Teil der reagierenden Masse in der zugänglichen Oberfläche liegt. Handelt es sich aber um ein Gebilde mit großer innerer Oberfläche (geringe Korngröße) und ist diese Oberfläche leicht zugänglich, so tritt die Oberflächenreaktion gegenüber der Reaktion, die zur Umsetzung des Korninneren führt, unter Umständen so stark hervor, daß sie die Umsetzung des Kristallinneren überdeckt. Wir nennen Reaktionen, die sich an Gebilden von geringer Korn- (Micell-) Größe und zugänglicher Korn- (Micell-) Oberfläche abspielen, „micellarheterogene“ Reaktionen.

Derartige Verhältnisse liegen bei der Umsetzung von feinstkörnigen Pulvern, Gelen und Cellulosefasern vor sowie

sehr wahrscheinlich bei der Umsetzung von *allen* natürlich gewachsenen Gebilden.

Bei Cellulosefasern liegt schätzungsweise die Hälfte bis ein Drittel der Gesamtmasse in der zugänglichen Kristallitoberfläche, so daß sich die Reaktion zunächst in Form einer Oberflächenreaktion abspielt und erst nach Umsetzung der Oberfläche netzebenenweise nach dem Kristallitinneren fortpflanzt. Führt eine Reaktion nur zur Abdeckung der Kristallitoberfläche, so können Präparate von stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten werden, die in Wirklichkeit aber Cellulosekristallite enthalten, die von einer dünnen (monomolekularen?) Haut von Reaktionsprodukt umhüllt sind (pseudostöchiometrische Umsetzungsprodukte²⁾). Eine derartige Verteilung äußert sich röntgenographisch darin, daß nur die Interferenzen des Ausgangsmaterials beobachtet werden. Interferenzen des Reaktionsproduktes können dabei aus geometrischen Gründen nicht entstehen³⁾.

Besonders übersichtlich treten diese Verhältnisse bei der Acetylierung bei Gegenwart von Schwefelsäure (Sulfoessigsäure) bzw. Kaliumacetat als Katalysator hervor, weil einerseits in einem sehr breiten Bereich von Konzentration und Temperatur in allen Stufen der Reaktion als einziges Reaktionsprodukt nur das Reaktionsendprodukt, nämlich der Triester der Cellulose, nachweisbar ist und andererseits der Reaktionsmechanismus im gesamten untersuchten Reaktionsbereich keinerlei Änderung erfährt, d. h. Monoacetate und Diacetate sind bei der Acetylierung nach diesen Verfahren in keinem Falle nachweisbar.

Da immerhin die Möglichkeit bestand, daß sich die Reaktionsweise bei Verwendung eines anderen Katalysators ändert, haben wir neuerdings auch noch Chlorzink als Katalysator in seinem Einfluß auf die Reaktionsweise bei der Acetylierung von Cellulosefasern geprüft.

In Abb. 1 ist das Ergebnis eines derartigen Acetylierungsversuches wiedergegeben (80 Gew.-Teile Essigsäure, 15 Gew.-Teile Essigsäureanhydrid, 5 Gew.-Teile Chlorzink⁴⁾; 1 Gew.-Teil Fasern auf 50 Gew.-Teile Reaktionsgemisch; Reaktionstemperatur 40°).

Das in Tabelle 1 wiedergegebene Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung der verschiedenen Reaktionsstadien zeigt, daß die Acetylierung der Fasern auch bei Gegenwart von Chlorzink micellarheterogen verläuft und daß als einziges Reaktionsprodukt in allen Stadien der Acetylierung nur Triacetylcellulose entsteht

Tabelle 1.

Abhängigkeit des Röntgenbildes vom Essigsäuregehalt bei der Acetylierung von natürlichen Cellulosefasern (Ramie) mit Essigsäure-Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink als Katalysator.

Zeit in Stunden	Aufgenommene Essigsäure in %	Röntgenergebnis
1/2	0,50	Natürliche Cellulose
1	2,21	Natürliche Cellulose
2	8,88	Natürliche Cellulose
3	10,95	Natürliche Cellulose
4	16,65	Natürliche Cellulose
6	24,40	Natürliche Cellulose
8	25,94	Natürliche Cellulose
24	43,28	Natürliche Cellulose, Andeutung von Triacetylcellulose I
48	54,36	Triacetylcellulose I neben natürlicher Cellulose

²⁾ Vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 126.

³⁾ K. Heß u. C. Trogus, I. c. S. 184 f.

⁴⁾ Chlorzink vor der Reaktion in Essigsäure gelöst; Einzelheiten über die Versuchsführung vgl. die frühere Mitteilung I. c.

(entsprechend den Reaktionsbedingungen von Triacetylcellulose I⁵⁾).

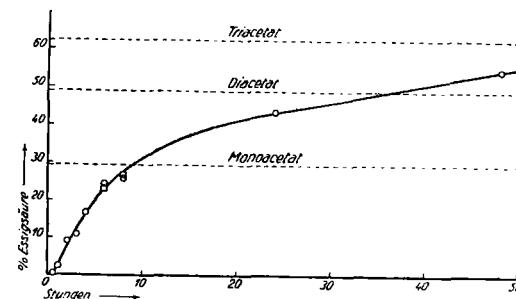


Abb. 1. Acetylierung von Ramiefasern mit Eisessig-Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink als Katalysator.

Übrigens läßt sich der zeitliche Verlauf nicht durch die von I. Sakurada⁶⁾ für Cellulosereaktionen vielfach herangezogene und als allgemein gültig bezeichnete Beziehung $x = t^m$ (x = die zur Zeit t umgesetzte Anzahl Hydroxylgruppen, m = Konstante) darstellen. In Abb. 2 sind die der Abb. 1 entsprechenden Umsatzgrade gemäß $\log x = \log k + m \cdot \log t$ zusammengestellt (Abszisse $\log t$, Ordinate $\log x$). Bestände die Beziehung zu Recht, so müßten sämtliche Punkte auf einer Geraden liegen, was sicher nicht zutrifft.

Gegenüber diesen eindeutigen Feststellungen wird immer wieder versucht, chemisch einheitliche Mono- oder Diacetate im Verlauf der Acetylierung nachzuweisen⁷⁾. So hat unlängst A. Rheiner⁸⁾ eine Vorschrift angegeben, nach der eine faserige Monoacetylcellulose erhalten wird, für die chemische Einheitlichkeit auf Grund der Unlöslichkeit in allen für Triacetylcellulose als typisch bekannten Lösungsmitteln, der Unlöslichkeit in typischen Celluloselösern⁹⁾), einer homogenen Anfärbarkeit mit Acetatseide-Farbstoffen und einer Nichtfärbarkeit mit substantiven Baumwollstoffen gefolgt wird.

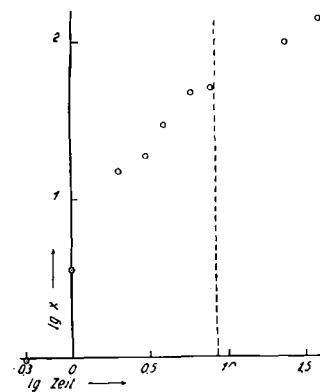


Abb. 2. Darstellung des Acetylierungsfortschrittes gemäß $\log x = \log k + m \cdot \log t$.

Alle nach dieser Vorschrift dargestellten faserigen Monoacetate zeigen das Röntgenbild des Ausgangsmaterials. Auch das in Abb. 1 wiedergegebene Beispiel für den Verlauf der Acetylierung entspricht dieser Vorschrift. Die Folgerungen Rheiners treffen daher nicht zu. Die beschriebenen Präparate sind *Mischpräparate*, wie sie für micellarheterogene Reaktionsweise typisch sind.

Durch diese Feststellungen werden auch die Eigenschaften der von Rheiner beschriebenen Präparate verständlich. Die Unlöslichkeit der monomolekularen Schicht

⁵⁾ Vgl. dazu K. Heß, C. Trogus, W. Osswald u. K. Dziengel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 1 [1930].

⁶⁾ I. Sakurada, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 36, 299 [1933].

⁷⁾ C. J. Malm u. H. T. Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 274 [1929]. H. T. Clarke u. H. B. Gillespie (Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2083 [1932]) haben später für die von ihnen gewonnenen Produkte die Ansicht von Heß und Trogus bestätigt. A. L. Bernoulli, M. Schenk u. W. Hagenbuch, Helv. chim. Acta 13, 534 [1930].

⁸⁾ A. Rheiner, Angew. Chem. 46, 675 [1933]; vgl. ferner D. R. P. 525 084 und D. R. P. 530 395 [1931].

⁹⁾ Um welche Lösungsmittel es sich im besonderen handelt, ist nicht angegeben.

Triacetylcellulose ist durch Grenzflächenkräfte zwischen dieser Schicht und ihrer Unterlage bedingt¹⁰). Die Unlöslichkeit in Celluloselösern ist infolge Abschirmung der Cellulose durch die Triacetatschicht verursacht (evtl. auch Benetzungsstörungen). In bester Übereinstimmung mit der Vorstellung der Abdeckung der Micelloberfläche durch Triacetat steht ferner das passive Verhalten gegenüber substantiven Baumwollfarbstoffen und das aktive Verhalten gegenüber Acetatseide-Farbstoffen. Die Färbeeffekte sind genau so zu verstehen, wie das Verhalten gegenüber den Lösungsmitteln.

Wie wenig übrigens das Verhalten von Triacetylcellulose gegenüber Lösungsmitteln zur Charakterisierung und Identifizierung dieses Esters ausreicht, geht aus dem Verhalten von faseriger Triacetylcellulose hervor, die aus natürlichen Fasern mit Kaliumacetat als Katalysator erhalten wird. Obwohl derartige Präparate den auf Triacetat stimmenden Essigsäuregehalt und das für Triacetylcellulose typische Röntgenbild zeigen¹¹), sind diese Acetate sogar in siedendem Chloroform unlöslich. Ähnliches gilt für Triacetylcellulosefasern, die mit Selensäure als Katalysator erhalten werden können.

¹⁰) Vgl. dazu K. Heß, C. Trogus, W. Eveking u. E. Garthe, LIEBIGS Ann. 506, 275 [1933].

¹¹) K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 169, 175, 181 [1931].

Der Mißerfolg der Versuche, nach den üblichen Verfahren auf direktem Weg einheitliche, minderacetylierte Cellulose darzustellen, dürfte vor allem dadurch verursacht sein, daß bei diesen Verfahren einerseits die Veresterungsgeschwindigkeit der drei Hydroxylgruppen je $C_6H_{10}O_5$ gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens in das Kristallinnere groß, andererseits der Unterschied in der Veresterungsgeschwindigkeit der einzelnen Hydroxylgruppen so klein ist, daß bei der gegebenen Reaktionsweise praktisch nur Triester als Reaktionsprodukt auftreten kann.

Die direkte Bildung einheitlicher, minderacetylierter Celluloseacetate ist nur bei grundsätzlicher Änderung der Versuchsbedingungen zu erwarten, durch die entweder die Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens in das Kristallinnere stark herauf- und gleichzeitig die Veresterungsgeschwindigkeit so stark herabgesetzt wird, daß die Unterschiede in den Reaktionskonstanten der Hydroxylgruppen wirksam werden, ähnlich wie es bei der Herstellung von Kollodium durch Verdünnung der Nitriersäure mit Wasser oder bei der Methylierung der Cellulose¹²) durch geeignete Zusätze realisiert ist. Versuche darüber sind im Gang.

[A. 133.]

¹²) K. Heß, C. Trogus, W. Eveking u. E. Garthe, LIEBIGS Ann. 506, 276 [1933].

Zum neuen Patentgesetz.

Der amtliche Gutachter¹).

Vorbemerkung der Schriftleitung. Zu dem Beitrag von Patentanwalt Dr. Poschenrieder „Zum neuen Patentgesetz. Der amtliche Gutachter.“ sind der Schriftleitung von verschiedenen Seiten, unter anderem auch vom Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e.V., scharf ablehnende Zuschriften zugegangen. Ihre Veröffentlichung und im Anschluß daran der Abdruck eines Meinungsaustausches erübrigen sich, nachdem durch die nachfolgenden Ausführungen Patentanwalt Dr. Ullrichs, stellvertretender Vorsitzender der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz des V. d. Ch. und Vorsitzender der Kammer für Patentanwälte, Fachgruppe und Patentanwaltskammer von den Ausführungen Dr. Poschenrieders abrücken.

„Der von Poschenrieder gemachte Vorschlag, der dahin geht, die Privatgutachter in dem Verfahren vor dem Patentamt und in Verletzungsstreitigkeiten auszuschalten, findet nicht die Billigung des Vorstandes der Patentanwaltskammer. Dieser ist vielmehr in seiner Gesamtheit entgegengesetzter Ansicht; er vertritt den Standpunkt, daß neben der Zuziehung des Technikers als Richter in Streitsachen des gewerblichen Rechtsschutzes²) für die Erstattung von Gutachten gerade und ausschließlich die im freien Berufsleben stehenden selbständigen öffentlichen Chemiker, und nicht Beamte, herangezogen werden sollen.“

Dr. A. Ullrich, Patentanwalt, Vorsitzender der Kammer für Patentanwälte, Berlin-Wilmersdorf.

Vermeiden von Emulsionsbildung.

Von Prof. Dr. G. Fester, Santa Fé.

So schwierig es oft für den Fabrikanten ist, stabil emulsionierende Präparate herzustellen, so bereitet oft umgekehrt das unerwünschte Auftreten von Emulsionen im Laboratorium erhebliche Hindernisse. Im nachfolgenden sollen einige Hinweise zum Vermeiden der lästigen Emulsionen gegeben werden; daß diese dem Experimentator nicht immer gegenwärtig sind, zeigen bisweilen Veröffentlichungen, deren Vorschriften entweder gerade Emulsionsbildung bewirken oder diese auf etwas umständlichem Wege zu vermeiden suchen.

¹) Vgl. Angew. Chem. 46, 744 [1933].

²) Vgl. Ullrich, ebenda 46, 537 [1933].

So habe ich die Vorschrift gefunden, organische Säuren aus Benzollösung dadurch in wäßrig-alkalisches Medium überzuführen, daß erstere vorsichtig mit Lauge unterschichtet wird, worauf man geduldig unter wiederholtem Laugenwechsel das Hineindiffundieren abwarten muß. Tatsächlich aber kann man ruhig im Scheidetrichter ausschütteln (wobei unter Umständen zu starke Dispergierung durch allzu heftiges Schütteln zu vermeiden ist), und trotzdem werden sich die Schichten binnen weniger Minuten sauber trennen; ist die wäßrige Schicht noch etwas trüb, so kann man sie in einem zweiten Scheidetrichter noch mit Äther ausschütteln. Erst wenn man die Benzolschicht mit Wasser nachwäscht, pflegen die recht stabilen Emulsionen aufzutreten; man muß also nicht nur der Lauge, sondern auch den Waschwässern ein gewisses Minimum an Elektrolytkonzentration geben, was unter Umständen noch zweckmäßiger durch Sodazusatz erreicht wird.

Eine andere Art von Emulsion pflegt oft aufzutreten, wenn man wäßrige Pflanzenextrakte zur Gewinnung von Farbstoffen usw. mit Äther ausschüttelt. Es bildet sich dabei durch die Kolloidsubstanzen, den Pflanzengummi, eine gelartige Zwischenschicht, in der der Äther die disperse Phase darstellt. Dieses Phänomen kann man beispielsweise reproduzieren, indem man eine Lösung von Gummi arabicum (auch von Seife oder Gelatine) mit Äther oder Benzol schüttelt. Man wird dabei beobachten, daß die Dispersion des organischen Lösungsmittels in Gel ziemlich grob ist; bisweilen kann man die Blasen mit dem bloßen Auge wahrnehmen, so daß man diese Zwischenschicht geradezu als „Binnenschaum“ bezeichnen könnte. Was ihre Beseitigung anbetrifft, so ist das Mittel dafür sehr einfach: Man läßt die wäßrige Lösung nach Möglichkeit ab und fügt etwas Alkohol hinzu, worauf die Schicht sofort einschrumpft und verschwindet¹).

Emulsionsbildung läßt sich nun noch dadurch vermeiden, daß man überhaupt das wäßrige Medium ausschließt. Wenn es sich z. B. darum handelt, nach erfolgter Verseifung von Fetten, Wachsen usw. die Säuren von den Alkoholen abzutrennen, empfiehlt es sich, die gesamten Verseifungsprodukte nach dem Ansäuern in Äther aufzunehmen und dann die Säuren durch Kalkhydratpulver auszufällen; die so erhaltenen Calciumsalze lassen sich fast stets leicht an der Pumpe absaugen und

¹) Das gleiche Phänomen für das System Mineralöl-Naphthen-Seifenlösung wird bei Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Auflage, S. 302 f., beschrieben. Nach Briggs (Journ. physical. Chem. 1915, S. 210) tritt an der Grenzfläche eine Anhäufung von Seife und Häutchenbildung ein.