

Schüttelt man nachher die erkaltete Flüssigkeit mit Luft, so verschwindet der dritte Streifen, und es erscheinen die beiden Streifen des Oxyhämoglobins wieder. Erwärmt man von neuem, so stellt sich unter Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen der dritte Streifen wieder ein u. s. w.

Bei Gegenwart von Kohlenoxyd findet die beschriebene Einwirkung des Formaldehyds nicht statt, denn die beiden (bekanntlich etwas gegen die Oxyhämoglobinstreifen verschobenen) Streifen des Kohlenoxyd-Hämoglobins bleiben auch nach Zusatz des Formaldehyds bestehen, wenn man Schwefelammonium zusetzt und erwärmt.

Zum Zweck der Prüfung dieser Reactionen habe ich Mischungen von 12, 25, 50 Tropfen Blut mit je 100 ccm Wasser verwandt. Die in Probirgläsern von 1—1½ cm Durchmesser vor den Spalt des Spectralapparates gebrachten Flüssigkeiten zeigten sehr deutlich die Oxyhämoglobinstreifen und, als die ca. 4 cm hohe Schicht der Flüssigkeit mit einigen Tropfen alten gelben Schwefelammoniums erwärmt war, in der schwachen Lösung kaum den Streifen des reducirten Hämoglobins; wohl aber erschien deutlich der dritte Streifen, als zu der Lösung vor oder nach dem Schwefelammonium 3 oder 4 Tropfen 40-procentigen Formaldehyds gesetzt waren.

Zur Prüfung des Verhaltens des Kohlenoxyd-Hämoglobins bei Gegenwart von Formaldehyd waren die obigen Lösungen mit Kohlenoxyd aus Ameisensäure und Schwefelsäure behandelt worden, worauf beim Erwärmen mit Schwefelammonium nie mehr das Verschwinden der ursprünglichen beiden Streifen und das Erscheinen eines dritten Streifens eintraten.

215. J. J. Murumow, J. Sack und B. Tollens: Ueber Oxycellulose und Hydrocellulose.

(Eingegangen am 24. April 1901.)

I. Ueber die Oxycellulose.

1. Einleitung.

In der Abhandlung von v. Faber und Tollens¹⁾ ist angegeben, dass Oxycellulose von drei Bereitungsarten:

- a) aus Fichtenholz mit Salpetersäure
- b) aus Baumwolle mit Brom und kohlensaurem Calcium
- c) aus Baumwolle und Salpetersäure

beim Kochen mit Kalk und Wasser, neben Cellulose, isosaccharin-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2589 [1899].

saures Calcium und Isosaccharin, sowie wahrscheinlich Dioxybuttersäure liefert.

Wünschenswerth war nun, Oxycellulose von noch anderer Bereitungsart, und besonders die von Vignon¹⁾ aus Baumwolle mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure hergestellte Oxycellulose, derselben Behandlung zu unterwerfen, um zu sehen, ob die obigen Producte sich auch aus dieser Substanz bilden.

Dies ist, wie schon in der Abhandlung von v. Faber und und Tollens²⁾ angegeben ist, von J. Sack und später von J. J. Murumow geschehen.

2. Darstellung der Oxycellulose.

Je 30 g Verbandwatte, 3 Liter Wasser, 100 g chlorsaures Kalium³⁾, 125 ccm concentrirte Salzsäure wurden in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt; hierbei zerfiel die Baumwolle nicht genügend, nach dem Zugeben von noch 20 g chlorsaurem Kalium und ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen auf freiem Feuer war sie jedoch zerfallen. Die folgenden Portionen von je 30 g Baumwolle wurden mit 3 Liter Wasser, 100 g chlorsaurem Kalium und 125 g concentrirter Salzsäure, oder auch je 50 g Baumwolle mit den entsprechend vergrößerten Mengen der Materialien, durch Erhitzung auf freiem Feuer unter Umrühren, bis die Faser zerfallen war, bereitet, was ca. $\frac{3}{4}$ Stdn. dauerte.

Die Masse wurde auf einer Porzellan-Nutsche ohne Schwierigkeit von der Flüssigkeit befreit; da sie beim darauf folgenden Aufgießen von Wasser aufschwellend das Wasser am Passiren hinderte, wurde sie mit 80-procentigem Alkohol angerührt, dieser nach einiger Zeit abgesogen, und das Anrühren und Absaugen unter Anwendung von stets stärkerem und zuletzt 95-procentigem Alkohol so lange wiederholt, bis keine saure Reaction des Alkohols mit Lakmuspapier mehr wahrnehmbar war.

So erhielten wir aus einer Portion von 50 g lufttrockner Baumwolle 43 g lufttrockne Oxycellulose und aus 324 g successiv verarbeiteter Baumwolle 280 g Oxycellulose, d. h. ca. 86 pCt. der Baumwolle.

Eine Portion von 50 g Baumwolle, welche nach dem Zerfallen der Faser noch $\frac{1}{2}$ Std. mit dem Oxydationsgemisch gekocht war, lieferte 35 g, d. h. das von Vignon⁴⁾ meistens erhaltene Quantum

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19 791. ²⁾ Anm. auf S. 2589.

³⁾ Vignon lässt 150 g chlorsaures Kalium nehmen; wir haben diese Quantität vermindert, weil wir nach dem Erkalten der mit dieser Menge oxydirten Masse eine Abscheidung von unzersetztem Chlorat bemerkt haben.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 25 135.

von 70 pCt. Oxycellulose. Diese war den anderen Portionen sehr ähnlich, sie liess sich jedoch wegen stärkerer Aufschwellung weniger leicht gewinnen als die kürzere Zeit mit dem Oxydationsgemisch in Berührung gewesenen Portionen.

Die Oxycellulose besteht aus kurzen mikroskopischen Fädchen, welche sich in Natronlauge schön goldgelb theilweise lösten, beim Kochen mit Fehling'scher Lösung Reduction bewirkten und sich mit Jodlösung nicht oder kaum, mit Chlorzinkjodlösung dagegen schön violett bis dunkelblau färbten.

Lufttrockne Oxycellulose von der erst angegebenen Bereitung gab bei 100° 5.04 und 5.01 pCt. ihres Gewichts ab, diejenige von der stärkeren Behandlung mit dem Oxydationsgemisch 7.12 pCt.

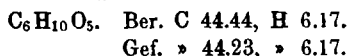
3. Verhalten der Oxycellulose zu Kalk und Wasser.

105 g Oxycellulose	30 g Oxycellulose	100 g Oxycellulose
750 g Wasser	200 g Wasser	666 g Wasser
17.5 g Kalk	5 g Kalk	16.6 g Kalk
(Sack)	(Murumow)	

wurden in Kolben mit Steigröhr je 8 Stdn. lang im Wasserbade gekocht. Die abgesogenen, dann mit Kohlensäure gesättigten und mit Blutkohle erwärmten Filtrate gaben nach dem Eindampfen im Vacuum Syrupe, welche im Laufe einiger Tage zu weissen, breiförmigen Gemengen von Syrup und mikroskopischen Nadelchen erstarrten, welche auf Saugfilter oder Nutschen gebracht wurden.

Die trockne Masse löste sich beim Kochen mit Wasser, krystallisirte allmählig wieder aus und verhielt sich ganz wie isosaccharinsaures Calcium. Beim Zersetzen desselben mit Oxalsäure unter Benutzung der mehrfach von Tollens¹⁾ beschriebenen Tüpfelmethode und Eindunsten der Filtrate schieden sich aus den Syrupen schöne Krystalle vom Habitus des Isosaccharins ab.

Eine von J. Sack ausgeführte Verbrennung gab



Der Schmelzpunkt war 95°.

Die Polarisation verschiedener Portionen mittelst des Schmidt und Haensch'schen Quarzkeilapparates gab folgende Zahlen:

$$[\alpha]_D = \frac{23.3 \cdot 0.344 \cdot 20}{1.2834 \cdot 2} = + 62.1^\circ \text{ (Murumow).}$$

$$[\alpha]_D = \frac{20.5 \cdot 0.344 \cdot 20}{1.1792 \cdot 2} = + 59.8^\circ \text{ (Sack).}$$

Die Krystalle sind somit Isosaccharin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 317, 271, 76.

Die vom isosaccharinsäuren Calcium abgesogenen Flüssigkeiten gaben nach neuem Entfärben mit Thierkohle und dem Eindunsten zum Syrup mit Alkohol syrupartige Fällungen, welche nach dem Abgiessen des Alkohols durch mehrmaliges Durcharbeiten mit stets stärkerem, zuletzt absolutem Alkohol und mehrfaches Abgiessen des Alkohols sich zu Pulver zerreiben liessen. Dies wurde noch mit Wasser digerirt und dann über Schwefelsäure gebracht. Nach einiger Zeit waren diese Pulver auch beim Stehen an der Luft nicht mehr zerfliesslich.

In dem Salze wurden von Murumow gefunden:

lufttrocken	Ueber Schwefelsäure getrocknet	
	Portion 1	Portion 2
H ₂ O 12.23, 12.16	9.10, 9.20, 9.22	10.78, 10.98
Ca 13.26, 12.83	13.41, 13.15, 13.34	13.29, 13.35

In dem bei 130° getrockneten Salze:

C 33.90, 34.11 H 4.88, 4.99.

Berechnet für dioxybuttersäures Calcium:

$(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ H₂O 11.47, Ca 12.73.

$(C_4H_7O_4)_2Ca$ C 34.51, H 5.08.

Andererseits hat Sack mit dem von ihm auf gleiche Weise hergestellten Salze folgende Zahlen erhalten:

Gefunden	C 35.16, 35.00	H 5.39, 5.39	Ca 12.78, 12.79
Berechnet für $(C_4H_7O_4)_2Ca$	34.51	5.08	14.38
Trioxyvaleriansäures Calcium, $(C_5H_9O_5)_2Ca$	35.48	5.38	11.83
Isosaccharinsäures Cal- cium $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$	36.18	5.53	10.05

Es sind die Zahlen dieses Salzes also ähnlich wie bei der Untersuchung von v. Faber u. Tollens etwas schwankend und zwischen den Zahlen des dioxybuttersäuren, trioxyvaleriansäuren und isosaccharinsäuren Calciums liegend gefunden worden, und dies ist sehr erklärlich, denn eine Beimengung von isosaccharinsäurem Calcium, welches nur durch Krystallisation entfernt werden kann, ist kaum zu vermeiden.

Der nach dem Erhitzen von 30 g Oxycellulose mit Wasser und reinem Kalk gebliebene Rückstand wurde mit verdünnter Salz-

säure digerirt, gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Er wog 23.5 g und besass die Eigenschaften der Cellulose¹⁾.

Eine von Sack (mit einer anderen Parthie) ausgeführte Verbrennung gab die Zahlen der Cellulose:

$C_5H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.

Gef. » 44.36, » 6.44.

Diese Cellulose wurde nun mit 200 ccm Wasser und 8 g conc. Schwefelsäure 8 Stunden im Wasserbade gekocht, die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat entsäuert und eingedunstet. Die geringe Menge Syrup reducirte Fehling'sche Lösung, es liessen sich jedoch keine Krystalle gewinnen.

Die von der Kochung mit Kalk hinterbliebene Cellulose war also von der verdünnten Schwefelsäure wenig angegriffen worden.

Aus der ursprünglichen Oxycellulose gelang es ebenfalls nicht, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure greifbare Producte zu bekommen, denn als 100 g Oxycellulose mit 600 ccm Wasser und 18 g concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt waren, hatte sich das Gewicht wenig verändert, und aus dem Filtrate war nichts Besonderes zu isoliren.

Angewandt 100 g lufttrockne Oxycellulose von 94.97 pCt. Trocken-

gehalt = 94.97 g

Erhalten 95.05 g ausgewaschener Rückstand mit 95.23 pCt Trocken-

gehalt = 90.52 g

Verlust 4.45 g

Aus diesen Untersuchungen folgt also, dass auch die mit chlor-saurem Kalium und Salzsäure hergestellte Oxycellulose beim Kochen mit Kalk und Wasser in Cellulose, Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure zerfällt.

II. Ueber die Hydrocellulose. (Murumow und Tollens.)

Nach Girard²⁾ geht Baumwolle beim Digeriren mit Schwefelsäure von 45° Baumé in Hydrocellulose über, indem die Cellulose Wasser aufnimmt und die Masse sehr brüchig wird.

Beim ersten Versuch der Darstellung von Hydrocellulose drückten wir in 268 g Schwefelsäure von 45° B.³⁾ 40 g lufttrockne

¹⁾ Vignon giebt an, dass der in Kali unlösliche Theil der Oxycellulose, «tous les caractères de la cellulose initiale» hat. (Bull. soc. chim. (3) 19, S. 812).

²⁾ Ber. 14, 2834 [1881], Ann. chim. phys. (5) 24, 337.

³⁾ Nach Landolt-Börnstein's Tabellen, 1. Aufl. S. 75, = 1.4421 g spec. Gew.; in Frankreich nach Wurtz' Dictionnaire de Chimie, I, S 363. = 1.453 g spec. Gew., s. a. Girard, l. c. S. 342. Nach der Formel

$$d = \frac{144.3}{144.3 - n} = 1.4532.$$

Baumwolle ein; nach 14 Stunden wuschen wir das Product unter häufigem Ausdrücken 12—16 Mal mit Wasser, darauf mit Alkohol und Aether und trockneten es an der Luft.

Wir erhielten, obgleich bei diesen Operationen kleine Verluste nicht zu vermeiden sind, 40.5 g.

Das Product sah wie Baumwolle aus, doch waren die Fasern recht brüchig geworden.

Mit concentrirter Natronlauge trat wenig und mit verdünnter Natronlauge kaum Gelbfärbung auf, und in diesen Flüssigkeiten war auch wenig Lösung zu bemerken.

Fehling'sche Lösung war ohne Wirkung. Verdünnte Jodlösung färbte nicht, Chlorzinkjodlösung dagegen färbte schön violett und blau.

Da dies Product der Baumwolle noch sehr ähnlich war, wandten wir eine etwas stärkere Schwefelsäure an, nämlich solche von circa 50° B. = 1.52—1.54 spec. Gewicht.

So wurden je 50—51 g lufttrockne Baumwolle in 282 g Schwefelsäure, einmal von 1.52, ein anderes Mal von 1.54 spec. Gewicht eingedrückt; nach 12—14 Stunden wurden die Producte, wie es oben beschrieben ist, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und getrocknet.

Jetzt war die Baumwolle mehr verändert, die Fasern waren sehr brüchig und zeigten sich unter dem Mikroskop sehr kurz. Jodlösung brachte schwache und Chlorzinklösung sehr starke Bläuung hervor. Fehling'sche Lösung wurde beim Kochen etwas reducirt. Concentrirte Natronlösung bewirkte Gallertbildung, theilweise Lösung und Gelbfärbung, worauf verdünnte Salzsäure flockig fällte.

Bei einer neuen Bereitung blieben Baumwolle und Schwefelsäure 2 Tage in Berührung, worauf die Baumwolle noch viel mehr angegriffen war und etwas gallertartige Beschaffenheit zeigte, sodass Waschen mit Wasser allein nicht möglich war und Alkohol zugesetzt werden musste, um Absonderung der Flüssigkeit mittelst eines Beutels und Ausdrücken zu ermöglichen. Durch mehrmaliges Digeriren mit starkem Alkohol wurde die Consistenz verbessert, sodass es zuletzt gelang, das Product auf einer Nutsche abzusaugen und schliesslich mit Aether zu behandeln. Diese Hydrocellulose war feinpulverig.

Ferner haben wir den weiter unten beschriebenen Rückstand vom Erhitzen der Hydrocellulose mit Kalk und Wasser, welcher die Eigenschaften der Cellulose zeigte, mit Schwefelsäure behandelt, indem wir 55 g dieses Rückstandes mit soviel Schwefelsäure von

1.53 spec. Gewicht vermischten, dass das Gemisch teigig gallertartig wurde. Nach 14 Stunden wurde Wasser zugesetzt, die sich über dem Niederschlage zeigende Flüssigkeit beseitigt, und dies einige Male, erst mit Wasser, dann mit Alkohol wiederholt, bis es schliesslich möglich war, die Masse auf der Nutsche abzusaugen und mit Aether zu behandeln.

Die Masse zeigte unter dem Mikroskop sehr stark angegriffene Fasern und formlose Klümpchen, also ein ähnliches Bild, wie die Abbildungen No. 2 und 3 in Girard's Abhandlung.

Erhalten wurden 38 g lufttrocknes zusammengebackenes Product.

2. Verhalten der Hydrocellulose.

8-stündiges Kochen im Wasserbade mit 3-procentiger Schwefelsäure löste wenig der Hydrocellulose, und in der Flüssigkeit war etwas anscheinend rechtsdrehende Glykose enthalten.

Wie die Oxycellulose, liefert auch die Hydrocellulose beim Kochen mit Kalk und Wasser Isosaccharinsäure und amorphe Calciumsalze.

11 g Hydrocellulose, 110 g Wasser, 5.5 g Kalk wurden im Wasserbade im Kolben mit Steigrohr 18 Stunden lang gekocht und die Flüssigkeit nachher ebenso behandelt, wie bei der Oxycellulose beschrieben ist. Erhalten wurde eine aus Nadelchen und Syrup bestehende weisse Masse und aus dieser nach dem Absaugen des Syrups reinere Nadelchen, welche nach dem Umkrystallisiren durch Oxalsäure zersetzt wurden und einen Syrup lieferten, welcher nach dem Impfen mit Saccharin nicht, dagegen sehr leicht mit Isosaccharin krystallisirte.

Die Krystalle schmolzen bei 95° , und die Drehung war ebenfalls diejenige des Isosaccharins; $[\alpha]_D = \frac{15.6 \cdot 0.344 \cdot 20}{0.877 \cdot 2} = + 61.2^{\circ}$.

Andere Portionen zeigten:

$$\frac{13.69 \cdot 0.344 \cdot 30}{0.1791 \cdot 2} = + 59.9^{\circ},$$

$$\frac{7.36 \cdot 0.344 \cdot 30}{0.6375 \cdot 2} = + 59.6^{\circ}.$$

Aus den vom isosaccharinsauren Calcium abgesogenen Flüssigkeiten wurde durch Eindampfen, Fällern und Zerreiben mit Alkohol und nachher Aether ein Calciumsalz erhalten, welches die Zusammensetzung und die Eigenschaften des amorphen Salzes von der Zersetzung der Oxycellulosen besass.

Gef. H_2O (120°) 13.44. Ca 12.66. C 33.87, 33.97, 34.49. H 18.5, 7.27, 7.61.
 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca}$. Ber. C 34.51, H 5.08, Ca 14.38.
 $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ca}$. » » 36.18, » 5.53, » 10.05.
 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. » » 30.56, » 5.79, » 12.73, H_2O 11.47.

Die Hydrocellulose liefert also beim Zersetzen mit Kalk und Wasser sehr ähnliche Producte wie die Oxycellulosen. Ob diese Producte genau dieselben sind, muss weitere Untersuchung lehren.

216. B. Tollens: Ueber Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die Pectinkörper, sowie Traganth.

(Eingegangen am 24. April 1901.)

I. Allgemeines über die Oxycellulosen.

Aus den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Resultaten folgt, dass Oxycellulose und Hydrocellulose einander nahestehende Substanzen sind.

Dies stimmt zu den früher bekannten Thatsachen und zu den neuerdings mehrfach geäußerten Ansichten über ihre Constitution.

Da nun aber vor kurzem eine Abhandlung von Bumcke und Wolfenstein¹⁾ über ein Product, welches sie aus Cellulose, nicht wie die früheren Autoren durch Einwirkung von Salpetersäure, Brom, Chlor, Chlorkalk, chloresurem Kalium und Salzsäure, Mangansuperoxyd, übermangansäurem Kalium, sondern mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten haben, erschienen ist, und man die von diesen Autoren über diese Substanz geäußerten Ansichten auf andere Oxycellulosen übertragen könnte, was Verwirrung erregen muss, möchte ich im Folgenden meine Ansichten über die hierher gehörenden Substanzen niederlegen.

Festhalten muss man zuerst, dass sowohl die Hydrocellulose als auch die rohen Oxycellulosen, wie sie bisher hergestellt worden sind, noch Cellulose enthalten²⁾.

Diese Cellulose steht wahrscheinlich in den Oxycellulosen in ätherartiger Verbindung, d. h. in durch Sauerstoff vermittelter Verkettung mit den eigentlichen Oxydationsproducten und hindert die Letzteren an der Auflösung.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2493 [1899].

²⁾ Es gilt dies sowohl für die mit Chlorkalk und andern Oxydationsmitteln, ausser Salpetersäure, hergestellten, α -Oxycellulose genannten Stoffe als auch für die mit Salpetersäure bereiteten sog. β -Oxycellulosen.