

aus, säuert unter Kühlung an, äthert wieder aus, trocknet die letzte Äther-Menge mit Natriumsulfat und destilliert den Äther langsam auf dem Wasserbade ab. Das Menthon-cyanhydrin bleibt als feste Masse zurück, die gleich in demselben Kolben aus siedendem Ligroin unter Anwendung eines Rückflußkühlers umkrystallisiert wird. Zur Analyse kann noch aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Es schmilzt dann in der Capillare bei $144-145^{\circ}$, löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, Methanol und Aceton, mäßig leicht in Benzol und heißem Ligroin, sehr wenig in Petroläther. Die Ausbeute schwankt. Man erhält durchschnittlich 10–15 g Menthon-cyanhydrin aus 40 g Menthon-oxim.

0.2427 g Subst.: 16.7 ccm N (19° , 763 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{19}ON$ (199.2). Ber. N 7.75. Gef. N 8.1.

2 g Substanz wurden mit Alkohol zu 20 ccm gelöst, 2-dm-Rohr, 19° : $\alpha = +16.55^{\circ}$
 $[\alpha]_D^{19} = +82.7^{\circ}$.

Die Verseifung des Cyanhydrins mit methylalkoholischem Kali führt nicht zur Oxy-säure, sondern zu einer öligen, stark ungesättigten Säure, vermutlich einer Menthen-carbonsäure. Zur Charakterisierung wurde auf dem üblichen Wege (Thionylchlorid und Ammoniak) das Amid hergestellt. Es ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther und krystallisiert aus Ligroin mit dem Schmp. 122° (Cap.).

0.1876 g Subst.: 12.4 ccm N (20° , 763 mm, 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{19}ON$ (199.2). Ber. N 7.75. Gef. N 7.65.

Die Versuche werden fortgesetzt und noch auf andere Ring-Ketone ausgedehnt.

105. R. O. Herzog:

Das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Januar 1927.)

Sehr bald nach Auffindung des Cellulose-Röntgendiagramms wurde beobachtet, daß es durch Mercerisation der Cellulose verändert wird.

Die beiden Tabellen I und II auf S. 601 zeigen einige charakteristische Differenzen der Glanzwinkel bei verschiedenen nativen und denaturierten Fasern. Die Interferenzen A und \mathfrak{A} liegen auf dem Äquator, IV_d und IV'_d sind Reflexionen IV. Ordnung der diatropen Netz-Ebenen.

Es zeigt sich sehr gute Übereinstimmung einerseits unter den Werten, die bei Naturfasern erhalten wurden¹⁾, andererseits bei mercerisierten Fasern; in die letztere Gruppe wurde auch Kupfer-Seide aufgenommen, die eine ziemlich gute Orientierung aufweist²⁾.

¹⁾ Auch die tierische Cellulose, das Tunicin, weicht nur innerhalb der Fehlergrenzen ab, wenn man die geringe Schärfe und mangelhafte Orientierung der Interferenz-Flecken in Betracht zieht.

²⁾ R. O. Herzog und H. W. Gonell, Kolloid-Ztschr. **35**, 201 [1924].

Tabelle I. Native Fasern.

	A ₁	A ₂	A ₄	IV _d
Baumwolle	7° 26'	10° 15'	11° 26'	17° 28'
Ramie	7° 26'	10° 19'	11° 25'	17° 34'
Hanf	7° 26'	10° 19'	11° 25'	17° 32'
Flachs	7° 24'	10° 12'	11° 25'	17° 36'
Oleander-Bast	7° 25'	10° 19'	11° 27'	17° 25'
Maulbeerbaum-Bast	7° 27'	10° 15'	11° 27'	17° 9'
Weinreben-Bast	7° 28'	10° 18'	11° 25'	17° 25'
Roggenstroh	7° 32'	10° 20'	11° 25'	17° 32'
Tierische Cellulose (Tunicin)	7° 14'	10° 14'	11° 26'	17° 18'
Ramie, nitriert und wieder denitriert	7° 32'	10° 22'	11° 25'	17° 40'
Ramie, acetyliert (nach Deutsch. Reichs-Pat. 184201) und wieder desacetyliert	7° 30'	10° 54' ³⁾		17° 42'

Tabelle II. Hydrat-cellulosen.

	M ₀	M ₃	M ₄	IV'd
Hanf, mercerisiert	6° 8'	10° 6'	10° 59'	18° 8'
Ramie, „	6° 9'	10° 6'	11° 2'	18° 4'
GINSTER-Bast, mercerisiert	6° 3'	10° 4'	11° 3'	18° 10'
Kupfer-Seide	6° 15'	9° 59'	11° 2'	18° 6'
β-Cellulose	6° 3'	10° 1'	10° 56'	17° 57'

Zum ersten Male wurde dieser Unterschied mit den Worten angedeutet⁴⁾: „Aus der Untersuchung mercerisierter Cellulose läßt sich mit Sicherheit ableiten, daß es sich bei der Mercerisation um eine Umlagerung innerhalb eines Elementarkörpers handelt“. Präziser wurde die Natur der Differenz, soweit sie sich ohne weitere Annahme aus dem Röntgen-Diagramm ergibt, in einer späteren Mitteilung⁵⁾ ausgesprochen: „Diese Veränderungen können sowohl durch Umlagerung der Atom-Koordination in der Basis, als auch durch Eintritt neuer Atome in die Basis zustande kommen. Da die Vergrößerung der letzten bei gleichbleibender Dichte⁶⁾ nur sehr unbedeutend ist, wird man dazu geführt, daß bei der Mercerisation eine Verschiebung der Atom-Koordinaten in der Basiszelle, also entweder eine Verschiebung der $4\text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Ketten gegen einander oder eine Umlagerung innerhalb der $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Gruppen stattfindet.“

Es handelt sich um die Interpretation dieser geometrischen Ergebnisse, mit anderen Worten, um die Frage, ob man den Unterschied „physikalisch“ oder „chemisch“ zu deuten hat.

³⁾ Die Interferenz-Flecken sind verschwommen und liefern den angegebenen Mittelwert.

⁴⁾ R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. angew. Chem. **34**, 385 [1921]; Anm. 20: „Elementarkörper“ ist natürlich in der wohlbekannten kristallographischen Bedeutung gebraucht, nicht in dem nicht scharf definierten Sinne, in dem ihn K. Heß und nach ihm noch andere Autoren in der Chemie der Polysaccharide und verwandter Körperklassen benutzen.

⁵⁾ R. O. Herzog, Naturwiss. **12**, 957, Anm. 4 linke Spalte [1924].

⁶⁾ In der Tat ist die Dichte von nativer und Hydrat-cellulose etwas verschieden, und zwar etwa im Verhältnis 1.58:1.52. Es läßt sich aber nichts darüber aussagen, inwieweit diese Differenzen als Dichte-Unterschiede der Krystalle zu deuten oder auf entstandene Spalten im Krystallgefüge zurückzuführen sind (oder beides). Die gesteigerte Adsorptions- und Quellungs-Fähigkeit der Hydrat-cellulose beweist nicht etwa die an zweiter Stelle angegebene Ursache.

Eine unmittelbar vergleichbare Erscheinung, die bei der Umwandlung einer Krystall-Modifikation in eine andere oder bei mechanischer Deformation eines Krystalls auftritt, ist uns nicht bekannt. Die spezifische Abhängigkeit des Umwandlungs-Vorganges scheint für eine chemische Einwirkung zu sprechen. Weder nach der Quellung in konzentrierten Salzlösungen, noch in starken Säuren wird das Hydrat-cellulose-Diagramm (Diagramm der mercerisierten Cellulose) beobachtet. Insbesondere schienen Beobachtungen H. W. Gonells⁷⁾ kaum anders zu deuten, als vollzöge sich bei der Mercerisation ein chemischer Prozeß neben dem mechanischen der Kontraktion, denn beide Vorgänge, die Veränderung des Röntgen-Diagramms und die Faser-Verkürzung, erfolgen mit verschiedener Geschwindigkeit. Der auf Grund von Polarisationsstudien in Schweizers Reagens erhobene Einwand, daß native und denaturierte Cellulose sogleich nach Auflösung denselben Drehungswinkel zeigen (K. Heß), erschien nicht bindend, denn es ist z. B. aus der Dynamik der Rohrzucker-Inversion wohlbekannt, daß die bei der Hydrolyse zuerst entstehenden labilen Modifikationen der Monosen in stark saurer oder alkalischer Lösung „momentan“ in die stabile Form übergehen, während dies in neutraler Lösung langsam erfolgt⁸⁾. Ein ähnlicher spezifischer Einfluß konnte im Schweizerschen Reagens wirksam sein.

Vor einiger Zeit wurde eine Prüfung versucht, bei der die Einwände wegfielen, die gegen die Heßsche Argumentation anzuführen sind, daß aus den Eigenschaften der dispergierten Cellulose auf die der nativen Faser zurückgeschlossen wird. Zu diesem Zwecke wurden die ultraroten Adsorptionsspektren von zwei Filmen untersucht⁹⁾, die beide auf gleichem Wege, der eine aus nativer, der andere aus mercerisierter Faser gewonnen waren. In beiden Fällen wurde dasselbe Spektrum erhalten.

Zur Entscheidung wurden nunmehr folgende Versuche angestellt: Bei der Gewinnung von Kunstfasern nach dem sogenannten Trocken-Spinnverfahren haben wir kürzlich beobachtet, daß sich hierbei Fäden sowohl aus Nitro- wie aus Acetyl-cellulose herstellen lassen, die nach Abspaltung der Säuregruppen einen genügend guten Richtungseffekt zeigen, um eine sichere Unterscheidung zwischen dem Röntgen-Diagramm nativer oder Hydrat-cellulose zu gestatten.

Nitro-cellulose aus Baumwolle wurde in Aceton gelöst und durch geeignetes Auspressen der Lösung unter Gegenströmung von warmer Luft ein Kunstfaden erzeugt. Dieser Faden wurde durch 10-stdg. Behandlung mit 10-proz. Schwefelammonium bei 3–5° denitriert.

Tabelle III enthält die gefundenen charakteristischen Glanzwinkel und zum Vergleich diejenigen, die von der gleichen, nicht gelöst gewesenen Nitro-cellulose-Faser (also bei Erhaltung der Faserstruktur) nach Denitrierung erhalten wurden. Es ergibt sich, wie bereits früher mitgeteilt¹⁰⁾ wurde und wie auch aus den beiden letzten Angaben von Tabelle I zu entnehmen ist, daß die unter Erhaltung der Faserstruktur veresterten und wieder

⁷⁾ Naturwiss. **12**, 957 [1924].

⁸⁾ vergl. Mellor und Bradshaw, Ztschr. physikal. Chem. **48**, 353 [1904]; Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1160, 1564 [1908], **31**, 655 [1909]; siehe auch Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. **15**, 414 [1909].

⁹⁾ R. O. Herzog und G. Laski, Ztschr. physikal. Chem. **121**, 136 [1926].

¹⁰⁾ R. O. Herzog und G. Lundberg, B. **57**, 330, 750 [1924].

verseiften Produkte das Diagramm der nativen Cellulose zeigen, während die in chemischer Beziehung völlig gleichartig behandelten, aber gelöst gewesenen das Diagramm der Hydrat-cellulose liefern¹¹⁾.

Der Vergleich der acetylierten und wieder desacetylierten Faser, die gleichfalls in Tabelle III aufgenommen ist (vergl. auch Tabelle I, letzte Zeile), zeigt dasselbe Ergebnis. Daß man bei der Acetylierung noch eine chemische Nachbehandlung — Erwärmen mit warmer Schwefelsäure-Lösung — folgen lassen muß, um eine verspinnbare Lösung zu gewinnen, bewirkt die Veränderung nicht. Die Desacetylierung geschah — genau wie bei dem in Tabelle I aufgenommenen Präparat — durch etwa 5–10-stdg. Behandlung mit 0.3-n. methylalkoholischer Natronlauge bei 0° (K. Heß).

Tabelle III.

	A ₁	A ₃	A ₄	IV _d	M ₀	M ₃	M ₄	IV' _d
Baumwolle (Linters) nitrirt und wieder denitrirt (Faser-Struktur erhalten)	7° 27'	10° 51' ¹²⁾		17° 30'				
Baumwolle (Linters) nitrirt, zu Kunstfaser geformt, diese wieder denitrirt					6° 10'	10° 34' ¹²⁾		18° 10'
Baumwolle (Linters) acetyliert, zu Kunstfaser geformt, desacetyliert.					6° 11'	10° 31' ¹²⁾		18° 15'

Das Ergebnis der Versuche ist nunmehr eindeutig. Eine chemische Beeinflussung der Cellulose-ester durch Auflösen in Aceton kann nicht in Frage kommen, also ist die Umwandlung der nativen in die Hydrat-cellulose nur ein Vorgang physikalischer Natur, der sich bei der Dispergierung, allgemeiner gesprochen: bei der Solvation, vollzieht. Die Umwandlung von einer Krystall-Modifikation in eine andere ist sehr unwahrscheinlich, am wahrscheinlichsten, daß das Gitter der nativen Cellulose mechanisch deformiert ist.

Die Folgerungen dieser Beobachtung für die Diskussion des Cellulose-Gitters werden an anderer Stelle erörtert.

Hrn. Dr. H. Wolff bin ich für die Herstellung der Kunstfasern, Hr. W. Jancke für die röntgen-spektrographischen Versuche und Ausmessungen der Diagramme zu Dank verpflichtet.

¹¹⁾ Mit dieser Beobachtung steht auch im Einklang, daß alle Kunstseide-Diagramme dem der Hydrat-cellulose entsprechen; vergl. Anm. 2. Da die jeweilige Vorbehandlung bei den technischen Fasern natürlich nicht bekannt ist, konnte aus diesem seinerzeit gemachten Befund kein Schluß gezogen werden, sondern es mußte abgewartet werden, bis es möglich war, mit genau bekannten Präparaten selbst Kunstfasern zu gewinnen.

¹²⁾ Die Interferenz-Flecken verschwimmen und liefern den angegebenen Mittelwert.