

Paraffingatsch einer Redestillation, so zerfällt es in Fraktionen von verschiedenen Eigenschaften. Bei solcher Redestillation (unter 10 cm Vakuum und mit sehr kleinen Mengen Wasserdampf) eines Rohparaffinkuchens vom F. 49° erhielt Guiselin 11 ca. gleich große Fraktionen, deren Schmelzpunkt von 40 bis auf 58° stieg; der Rückstand (etwa 6,5% des ganzen) hatte einen F. 61° und nach Reinigung mit Schwefelsäure 65°, war amorph und Ozokerit ähnlich. Der Schmelzpunkt des Rohparaffins kann auch ohne Redestillation, durch energische Behandlung mit großen Mengen Schwefelsäure (bei 80°) um mehrere Grade erhöht werden.

J. Tanne und G. Oberländer<sup>71)</sup> schlagen vor, paraffinhaltige Erdölrückstände in mit 5—10% Eisessig vermischtem Benzin aufzulösen und daraus das Paraffin ausfrieren zu lassen; in Gegenwart von Eisessig soll das Paraffin nicht amorph, sondern als feinkörniger Brei sich ausscheiden. Es erscheint sehr zweifelhaft, ob die Verwendung eines so teuren Stoffes, wie Eisessig, in diesem Falle sich rentieren würde.

Manche nützliche Winke über die Fabrikation von Paraffin enthält ein Aufsatz von F. Breth<sup>72)</sup>.

E. Graefe<sup>73)</sup> untersuchte die Volumenvergrößerung beim Schmelzen und Auflösen von verschiedenen Paraffinen. Sie beträgt beim Schmelzen 11—15% und zwar wächst sie mit steigendem Schmelzpunkt; die Herkunft der Erdölparaffine ist dabei ohne wesentlichen Einfluß, die Ausdehnung der Braunkohlenparaffine ist etwas größer, als die der Erdölparaffine vom gleichen Schmelzpunkt, was mit größerem Gehalt der ersten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Zusammenhange steht. Die Ausdehnung der Paraffine beim Auflösen ist fast dieselbe, wie beim Schmelzen; beim schnellen Lösen tritt eine ziemlich starke Abkühlung ein, woraus sich die Lösungswärme in 10 Gewichtteilen Benzol zu ca. 42 Cal. ergeben hat.

Verschiedenes. C. Condrea<sup>74)</sup> untersuchte die Vergasung der rumänischen Öle und fand, wie übrigens zu erwarten war, daß Öle aus paraffinischen Rohölen unter gleichen Bedingungen mehr Gas und von größerem calorischen Nutzeffekt geben, als solche aus paraffinarmen Erdölen.

Die eingehende Untersuchung W. Hempeis<sup>75)</sup> über die Ölgasbildung ist bereits in dieser Zeitschrift referiert worden.

J. Ostromiölsky und J. Bujanadse<sup>76)</sup> fanden, daß Erdöldämpfe in Gegenwart von Nickel, Nickeloxyd oder Manganoxiden nur zu Gas und Koks, ohne Bildung von flüssigen Produkten, sich zersetzen lassen. Aus dem Erdöl von Balachany gewannen sie bei 600—700°, in Gegenwart von Nickeloxyd, 40% Koks und 60% Gas vom spez. Gew. 0,23; die Zusammensetzung dieses Gases war: 72—75% Wasserstoff, 22,4 bis 26,8% gesättigte Kohlenwasserstoffe, 0,7% Äthylen und 1,5% Kohlenoxyd; das niedrige spez. Gew. des

Gases läßt seine Verwendbarkeit zur Luftschiffahrtszwecken als wahrscheinlich bezeichnen; für die praktische Ausführbarkeit des Verfahrens würde natürlich in erster Linie die Regenerierbarkeit des Nickeloxys in Frage kommen.

Die „Patent Hydrocarbon Ltd.“ will eine glatte Umwandlung von hochsiedenden Erdölfraktionen in leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe durch gleichzeitiges Durchleiten von Öl- und Wasserdämpfen über hoherhitzte Eisenspäne unter Luftabschluß zustande bringen<sup>77)</sup>.

Die seit Jahren von zahlreichen Forschern behandelte Aufgabe der rationellen Überführung von Erdölfraktionen in aromatische Kohlenwasserstoffe ist Gegenstand zweier neuer Arbeiten gewesen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß dabei Benzol aus dem intermediär sich bildenden Acetylen entsteht und daß diese Reaktion durch Katalyse beschleunigt werden könnte, haben J. Ostromiölsky und J. Bujanadse<sup>78)</sup> nach einem geeigneten Katalysator gesucht und in Gegenwart von metallischem Eisen eine gewisse, wenn auch nicht sehr bedeutende Erhöhung der Ausbeute an Benzol (10,9% gegen 7,75% ohne Eisen) festgestellt. — A. Nikiforoff<sup>79)</sup> destilliert Naphtha bis zur Verkokung und leitet das Kohlenwasserstoffgemisch gleichzeitig mit hochüberhitztem (800—1000°) Wasserdampf durch einen Zerstäubungsapparat; der auf diese Weise gewonnene Teer soll bis 20% Benzol enthalten.

Zwei neue interessante Patente der „Steaua Romana Petroleum Ges.“ befassen sich mit der Verarbeitung von Säureteer, resp. von sog. schwarzer Schwefelsäure der Petroleumraffinerien. Nach dem einen<sup>80)</sup> wird der Säureteer in Retorten unter Einblasen von vorerhitzter Luft auf 250—350° erhitzt; das Einblasen von Luft hat eine glatte Bildung von schwefliger Säure, ohne störende Nebenbildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zur Folge. Nach dem zweiten Patent<sup>81)</sup> wird schwarze Schwefelsäure, ebenfalls unter Einblasen von Luft, in siedende reine Schwefelsäure kontinuierlich zugeführt; unter Oxydation aller organischen Stoffe destilliert reine Säure über. [A. 80.]

## Die Acetylierung der Baumwollcellulose.

VON CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

(Eingeg. 4.5. 1911.)

In einer ersten Mitteilung über die Acetylierung der Baumwollcellulose<sup>1)</sup> habe ich den Nachweis erbracht, daß die nach den gebräuchlichen Verfahren der Acetylierung hergestellten Celluloseacetate samt und sonders sich von Hydrocellulosen ableiten, da ihre Verseifungsprodukte alle ein sehr deutliches Reduktionsvermögen aufweisen<sup>2)</sup>. Ich

<sup>71)</sup> D. R. P. 226 136; diese Z. **23**, 2346 (1910).

<sup>72)</sup> Seifensiederztg. 1910, 292 u. 335; diese Z. **23**, 1742 (1910).

<sup>73)</sup> Chem. Revue 1910, 3.

<sup>74)</sup> Rev. gén. 1910, Nr. 16—18.

<sup>75)</sup> J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1910, Nr. 5 bis 9; diese Z. **23**, 811 (1910).

<sup>76)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 195.

<sup>77)</sup> D. R. P. 226 135; diese Z. **23**, 2234 (1910).

<sup>78)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 195.

<sup>79)</sup> D. R. P. 229 070; diese Z. **23**, 2110 (1910).

<sup>80)</sup> D. D. P. 224 566; diese Z. **23**, 2105 (1910).

<sup>81)</sup> D. R. P. 221 615; diese Z. **23**, 1240 (1910).

<sup>1)</sup> Diese Z. **23**, 433ff. [1910].

<sup>2)</sup> Durch Elementaranalyse ist dieser Nachweis auch schon von Ost, diese Z. **19**, 996 (1906) erbracht worden.

habe, gestützt auf diesen Befund, behauptet, daß für die Acetylierung der Cellulose vorausgehende Hydrocellulosebildung unerlässlich ist. Seither habe ich mich nun bemüht, den Reaktionsverlauf der Acetylierung von Cellulose nach dem Verfahren des D. R. P. 159 524 in seinen einzelnen Phasen aufzuklären, um weiteres Beweismaterial für meine Auffassung der Reaktion zu gewinnen. Die gefundenen Tatsachen seien nachstehend mitgeteilt und erörtert.

Da die Hydrolyse der Cellulose bereits einwandfrei nachgewiesen ist, bleibt nur der Beweis zu führen, daß die Hydrolyse nicht etwa eine durch die Schwefelsäure bewirkte Nebenreaktion ist. Es bestehen für die Acetylierreaktion folgende Möglichkeiten: 1. die Cellulose wird hydrolysiert zu Hydrocellulose, diese wird acetyliert, 2. Acetylierung und die Nebenreaktion der Hydrolyse erfolgen gleichzeitig, 3. die Hydrolyse erfolgt als Nebenreaktion nach stattgehabter Acetylierung.

Fall 3 scheidet eigentlich von vornherein aus. Wäre die Hydrolyse nur eine der Acetylierung folgende Nebenreaktion, so können die „Kupferzahlen“ der aus fertigen Acetaten abgeschiedenen Cellulosen bei dem Ledererverfahren (Acetylierung von Hydrocellulose) und bei dem Bayerverfahren (Acetylierung von Cellulose) nicht wohl gleiche Höhe haben. Die Hydrolyse sollte vielmehr bei dem Ledererverfahren, da schon Hydrocellulose das Ausgangsmaterial ist, viel weiter fortgeschritten sein, die Kupferzahlen solcher Produkte sollten also weit höher sein. Wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, ist das nicht der Fall.

Um den Fall I direkt zu beweisen, wäre es nötig, zu zeigen, daß bereits in den Anfangsstadien der Reaktion Hydrocellulose gebildet wird. Diese Bildung von Hydrocellulose läßt sich in der Tat nachweisen, wenn man die Acetylierreaktion nach ca. 5–10 Minuten durch Einrühren von Eiswasser unterbricht, unveränderte Baumwolle durch Abpressen entfernt, das schleimige Filtrat beim Aufarbeiten mit Eiswasser erst vorsichtig neutralisiert und dann in siedende Fehlinglösung einlaufen läßt, oder in eine mit der erforderlichen Menge Alkali versetzten Fehlinglösung bringt. Die im Filtrat enthaltenen Anfangsstufen der Acetylierreaktion bewirken eine Abscheidung von Kupferoxydul. Damit ist Reduktionsvermögen und also auch Hydrolyse nachgewiesen. Das Reduktionsvermögen, ausgedrückt durch die Kupferzahl, erreicht natürlich nicht immer die Zahl 3–4, kann sie überhaupt nicht erreichen, wenn das reduzierende Gemisch im Gemisch mit Produkten ist, die weiter fortgeschrittene sind in der Acetylierung. Diese späteren Stufen der Acetylierung nämlich sind überraschenderweise, wie gleich noch auseinanderzusetzen werden soll, ohne Reduktionsvermögen. Das Gemenge eines „reduktionslosen“ mit einem „reduzierenden“ Produkt kann selbstverständlich nicht den durchschnittlichen Grenzwert 4 erreichen.

Solche reduktionslosen Zwischenstufen der Acetylierung werden z. B. stets beobachtet, wenn man die Acetylierung zwar auch nach 5–10 Minuten unterbricht, aber naheliegenderweise mit Essigsäureanhydrid-Eisessiggemisch aufarbeitet, um eine saubere Trennung der nicht acetylierten Cellulose von den Acetylierungsprodukten zu erreichen. Die er-

forderlichen großen Überschüsse an dem Gemisch beschleunigen so sehr die Acetylierreaktion, daß das Stadium der „reduzierenden Produkte“ durchheilt wird, bevor es gelingt, das Produkt zur Untersuchung zu bringen. In gleicher Richtung wirkt beim Aufarbeiten mit Eiswasser Erwärmung der schleimigen Filtrate etwa beim Neutralisieren. Das reduktionslose Produkt der Acetylierung wird nun aber nicht nur etwa bei der Acetylierung der Cellulose beobachtet. Es tritt ebenfalls auf, wenn man Hydrocellulose unter den gleichen Versuchsbedingungen wie Cellulose acetyliert, also Hydrocellulose in das Acetyliergemisch bringt, nach 5–10 Min. die Reaktion durch Zufügen von Eiswasser unterbricht, abpreßt usw. Das entstehende schleimige Produkt scheidet beim Kochen mit Fehlinglösung kein Kupfer ab. Es verschwindet also die typische Hydrocellulose in gewissen Zwischenstadien der Acetylierung, um erst gegen Ende der Reaktion und in den Endprodukten wieder aufzutreten. Man könnte dieses Verschwinden von Hydrocellulose als Acetalbildung deuten: Der Aldehyd „Hydrocellulose“ bildet Acetale mit dem Alkohol „Cellulose“. Es ist aber auch an Molekümlagerung zu denken, bei welcher die Aldehydgruppe verschwindet, wie dies etwa die Green'schen Formeln für Hydrocellulose und Cellulose veranschaulichen könnten. Die Deutungsversuche sind allerdings bisher rein hypothetisch, und werden es wohl noch lange bleiben, bis sowohl die Strukturformeln der Cellulose als auch der Hydrocellulose sicher gestellt sind. Für die Erklärung des Reaktionsverlaufes bei der Acetylierung, für den Nachweis, daß die Hydrocellulosebildung die erste Stufe der Reaktion ist, sind die ange deuteten hypothetischen Vorstellungen ohne Belang.

Da, wie oben ausgeführt, die Hydrocellulose sogleich beim Einsetzen der Acetylierreaktion nachgewiesen werden kann, kommt für den Reaktionsverlauf der Acetylierung nur Fall I in Betracht. Denn wäre etwa die Hydrolyse nur eine gleichzeitig mit der Acetylierung einsetzende Nebenreaktion, so sollte sie, da von der Hauptreaktion unabhängig, stetig nicht aber sprunghaft verlaufen und eine allmähliche Steigerung bis zum Endprodukt aufweisen, derart, daß bei Entnahme von Proben zu verschiedenen Zeiten der Acetylierreaktion stets Reduktionsvermögen zu beobachten ist, und die später entnommenen Proben ein höheres Reduktionsvermögen aufweisen, als die zu Beginn der Reaktion gezogenen Proben. Statt dessen zeigt sich Reduktionsvermögen nur am Anfang und am Ende der Acetylierreaktion, in den Zwischenstadien aber nicht, ein Verhalten, das mit der Auffassung der Hydrolyse als einer Nebenreaktion völlig unvereinbar ist.

Bei der Acetylierung der Cellulose ist also zu Anfang der Reaktion in den schleimigen beim Aufarbeiten mit Eiswasser entstehenden Filtraten Reduktionsvermögen und damit Anwesenheit von Hydrocellulose nachweisbar. Untersucht man die zurückbleibende Baumwolle, so zeigt diese kein Reduktionsvermögen, das gegen dasjenige des Ausgangsmaterials erhöht wäre: im Gegenteil, das Reduktionsvermögen ist sogar niedriger als beim Ausgangsprodukt. Man könnte nun meinen, wenn Hydrolyse stattfindet, müßte sich auch die zurückbleibende Baumwolle als „angegriffen“ erweisen

und wenigstens spurenweise Hydrocellulosegehalt zeigen. Bei dieser Betrachtungsweise ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocellulosenbildung und der Acetylierung von Hydrocellulose völlig außer acht gelassen. Die Acetylierung der Hydrocellulose verläuft fast momentan, die Bildung der Hydrocellulose im Vergleich dazu wesentlich langsamer. Wird Hydrocellulose mit Acetyliergemisch behandelt, so erfolgt fast augenblicklich die Umwandlung zum reaktionslosen Zwischenprodukt. Hat man also Gemische von Cellulose und Hydrocellulose, wie sie ein Angegriffenwerden der Cellulose voraussetzt, so verschwindet die Hydrocellulose durch Acetylierung aus dem Gemisch fast in dem Maße, wie sie gebildet wird, und zurückbleibt die reduktionslose Cellulose. Das läßt sich durch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Acetylierung von Baumwolle und Hydrocellulose und von Gemischen beider, wie im „experimentellen Teile“ gezeigt werden soll, unwiderleglich nachweisen. Damit ist es nun natürlich aufgeklärt, warum die Baumwollrückstände bei unterbrochener Acetylierung reduktionslos sein müssen.

Wünschenswert für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Acetylierung wäre es natürlich, wenn man die zwei Phasen: Hydrocellulosebildung und Acetylierung zeitlich trennen könnte. Unter den Versuchsbedingungen des Ledererpatentes 163 316 geschieht dies ohne weiteres, indem in einem schwefelsäurehaltigen Eisessig die Hydrolyse der Baumwollcellulose bei 60–70° vollzogen und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur Acetylierung durch Zugabe von Essigsäureanhydrid eingeleitet wird. Bei dem B a y e r verfahren sind Eisessig, Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure und Baumwolle gleichzeitig im Reaktionsgemisch. Von diesen chemischen Stoffen ist das Essigsäureanhydrid das eigentliche acetylierende Agens. Läßt man das Essigsäureanhydrid aus dem Gemisch weg, so sollte sich Hydrocellulosebildung vollziehen können. Über gießt man nun Baumwollcellulose mit einem Eisessig, der so viel Schwefelsäure enthält, wie der Vorschrift des D. R. P. 159 524 (B a y e r) entspricht, so ist in der Tat die Hydrolyse nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur deutlich nachweisbar. Der wesentliche Teil der Acetylierreaktion spielt sich nun aber binnen 5–6 Stunden ab; innerhalb dieser Zeit ist mit dem gewöhnlichen Eisessig die Hydrolyse oft sehr deutlich, oft nur in geringem Grade<sup>3)</sup> nachweisbar. Nun verwendet man aber bei der Acetylierung nach B a y e r gar nicht gewöhnlichen Eisessig, sondern man hat es, da Essigsäureanhydrid zugegen, mit einem Eisessig zu tun, der völlig oder wenigstens teilweise 100%ig ist. Dieser 100%ige Eisessig nun wirkt, wenn schwefelsäurehaltig, weit energischer hydrolysierend ein, als der gewöhnliche 97–98%ige Eisessig des Handels. Behandelt man Baumwollcellulose mit schwefelsäurehaltigem 100%igen Eisessig, 5 Stunden lang bei 30°, so zeigt sich die Baumwolle nach dieser Zeit völlig mürbe und weist die Kupferzahl 3,1 auf, eine Zahl, die also den üblichen Kupferzahlen der Hydro-

cellulosen 3–4 entspricht. Auf den ersten Blick mag es befremdlich erscheinen, daß eine unter Wasseraufnahme verlaufende Reaktion, wie die Bildung von Hydrocellulose, rascher in einem wasserfreien als in einem wasserhaltigen Medium verlaufen soll. Erinnt man sich aber der Zersetzung der Senföle durch konz. Schwefelsäure in Amin oder der Acetylierungen von Zucker im üblichen Acetyliergemisch — worauf früher schon O s t hingewiesen hat — so liegt in der Tatsache, daß ein wasserfreies Medium eine unter Wasseraufnahme vor sich gehende Reaktion begünstigt, nichts merkwürdiges mehr.

Vor einiger Zeit hat J e n t g e n<sup>4)</sup> die durch keinerlei Versuche gestützte Behauptung aufgestellt, die Hydrolyse sei bei der Acetylierung eine tertiäre Reaktion. Er vermutete das, weil nach seiner Auffassung sonst Essigsäureanhydrid direkt mit Hydrocellulose reagieren müßte. Ich habe J e n t g e n gegenüber bereits hervorgehoben, daß tatsächlich diese Reaktion bei Siedehitze statthat; sie liefert entgegen J e n t g e n s Vermutung (diese Z. 24, 584 [1911]) nicht nur Zersetzungsprodukte. Ich habe aber auch ausgesprochen, daß nur in dieser Tatsache an und für sich kein zwingender Beweis dafür zu liegen scheine, daß die Hydrolyse ein tertiärer Vorgang sein müsse. Die Vermutungen J e n t g e n s sind nunmehr aber durch die vorstehenden mitgeteilten Untersuchungsergebnisse als gänzlich irrig erwiesen: Die Hydrolyse ist nicht der tertiäre, sondern der primäre Vorgang. In dem Maße, wie sich Hydrocellulose bildet, fällt sie der Acetylierung anheim. Die Anfangsstadien der Acetylierung enthalten noch Hydrocellulose, wie durch die Kupferfällung aus Fehlinglösung dargetan werden kann. Sehr rasch aber verschwindet die „reduzierende“ Acetatstufe und macht einer „reduktionslosen“ Acetatstufe Platz, die erst gegen Ende der Reaktion wieder Umlagerung zu einem reduzierenden Endprodukt erfährt. In schönster Übereinstimmung mit dieser auf reichhaltiges experimentelles Material gestützten Acetyliertheorie steht die früher von mir in der ersten Mitteilung hervorgehobene Tatsache, daß kein Fall von Acetylierung ohne Auftreten von hydrolysierten Endprodukten bekannt ist. Wie ich an der Acetylierreaktion mit Neutralsalzen vom Charakter des Ferrosulfats, Diäthylaminsulfats und Ammoniumsulfats dargetan habe<sup>5)</sup>, tritt auch in diesen Fällen Hydrolyse auf. Diese Salze gehören aber zu den leicht spaltbaren Metallsalzen, die nicht spaltbaren, wie Natriumsulfat, sind unbrauchbar für Acetylierzwecke.

### Experimenteller Teil.

I. Nachweis von Hydrocellulose in den Anfangsstadien der Acetylierung<sup>6)</sup>. Als Ausgangsmaterial diente eine ungesponnene, gebleichte Baumwolle, wie sie für Nitrocellulosen- und Kunstseidenfabriken Verwendung findet. Von dieser Baumwolle wird Kupferzahl, Hydratkupferzahl bestimmt, die hy-

<sup>3)</sup> Dieses Verhalten hängt von der Art der Baumwolle, von der Art der Trocknung, der Bleiche und von den Verunreinigungen ab. Über diese Dinge beabsichtige ich, in einer weiteren Mitteilung zu berichten.

<sup>4)</sup> Diese Z. 24, 11 (1911).

<sup>5)</sup> Diese Z. 23, 433 (1910).

<sup>6)</sup> Bezüglich der Bestimmung der Kupferzahl vergleiche man meine früheren Veröffentlichungen, insbesondere in dieser Zeitschrift.

groskopische Feuchtigkeit am Tage der Verwendung.

1. 20 g Baumwolle werden in ein Gemisch aus 80 g Essigsäureanhydrid und 80 g Eisessig nebst 2 g Schwefelsäure (Vorschrift des Bayerpatentes 159 524) eingetragen. Anfangstemperatur 12°, Maximaltemperatur 19,5°, Eintragsdauer 4 Min. Nach 14 Min. Eiswasser eingeknetet und möglichst schnell durch Calicotfilter von der unveränderten Baumwolle abgepreßt. Die viscosa Flüssigkeit läßt man sofort in ein siedendes Gemisch von Fehlinglösung (in der für Bestimmung der Kupferzahl üblichen Konzentration) und der für die Neutralisation erforderlichen Kalilauge einfließen. Die vorhandene Acetatmenge wird aus dem Rückstandsgewicht der unangegriffenen Baumwolle bestimmt. In diesem Falle sind 3,6708 g Baumwolle umgewandelt. Die Kupferzahl des Acetatanteils ergibt sich zu 2,14. Wird in einem Kontrollversuch die schleimige Flüssigkeit erst eine Viertelstunde lang mit Kalilauge gekocht, dann mit Fehling versetzt und wieder gekocht, so erhält man die Kupferzahl 0,9, die sich aus dem Reduktionswert des Acetylierungsgemisches, vermehrt um den Reduktionswert des beim ersten Kochen mit Kalilauge nicht zerstörten Acetats zusammensetzt. Das in diesem Versuch verwendete Acetylierungsgemisch ergab in einem weiteren Kontrollversuch keine Kupferzahl.

2. 20 g Baumwolle wie üblich acetyliert. Anfangstemperatur 13°, Maximaltemperatur 23°, Eintragsdauer 2 Min. Aufgearbeitet nach 7 Min. mit Eiswasser, durch Calicot abgepreßt. Einlaufen der schleimigen Flüssigkeit in heiße Fehlinglösung im Gemisch mit Kalilauge. Kupferzahl 1,54.

Zieht man von den gefundenen Kupferzahlen in Beispiel 1 und 2 die Kupferzahl des Ausgangsmaterials in diesem Falle 0,45 ab, so ergeben sich  $2,14 - 0,45 = 1,69$  und  $1,54 - 0,45 = 1,09$ . Berücksichtigt man die Hydratkupferzahl<sup>7)</sup> oder Cellulosezahl, so ist bei diesem Baumwollmaterial von 0,45 noch 0,36 als Hydratkupferzahl abzuziehen, dann ist die korrigierte Kupferzahl 0,09. Von 2,14 bzw. 1,69 ist also noch dieser Wert als wahrer Reduktionswert abzuziehen. Man erhält also 2,05 bzw. 1,04.

3. 20 g Baumwolle wie üblich acetyliert. Anfangstemperatur 11°, Maximaltemperatur 19°. Aufgearbeitet nach 10 Min.; unter Vermeidung starker Erwärmung mit Natronlauge neutralisiert. Rückstand 17 g. Kupferzahl des Zwischenproduktes 2,42, diejenige der Baumwolle 0,86, Differenz 1,56. Berücksichtigt man die Hydratkupferzahl mit 0,299, die Reduktionskraft des Acetylierungsgemisches mit 0,03 und die Hydratkupferzahl des Zwischenproduktes mit 0,15, so erhält man 1,68, indem 0,299 von 0,86 abzuziehen ist, was 0,56 korrigierte Kupferzahl ergibt, während 0,03 und 0,15 zu 0,56 addiert werden müssen. Die Summe ist 0,74. Man hat also 2,42 bis 0,74 oder 1,68, also einen Wert, der demjenigen ohne diese Korrekturen recht nahe steht.

7) Daß auch die gebleichte Baumwollcellulose eine Hydratkupferzahl besitzt, hat wohl zuerst Dipl.-Ing. M. Robinoff im hiesigen Laboratorium an einer Makobaumwolle beobachtet und die Bezeichnung „Cellulosezahl“ vorgeschlagen. In der Technik findet sich auch die Bezeichnung „Norman'sche Kupferzahl“.

4. 20 g Baumwolle, wie üblich acetyliert. Anfangstemperatur 10°. Temperaturmaximum 25°. Nach 7 Min. aufgearbeitet wie bei 3. Rückstand 18,4 g. Kupferzahl 3,22. Ausgangsmaterial hat 0,86. Differenz 2,36.

5. 20 g Baumwolle wie üblich acetyliert. Anfangstemperatur 10°. Temperaturmaximum 20°. Aufarbeitung nach 5 Min. wie bei 3. Rückstand 18,4 g, Kupferzahl 4,55, Kupferzahl des Rückstandes 0,86. Differenz 3,69.

Die vorstehend beschriebenen beiden Versuchsanordnungen ergaben die besten Resultate. Man kann übrigens auch mit Eisessig aufarbeiten oder nach dem Einrühren von Eiswasser und Abpressen in Alkohol lösen und mit Äther fällen, was aber weit umständlicher ist. Endlich kann man bei der Eiswasseraufarbeitung, bei gewissen Verdünnungen Absatz der reduzierenden Substanzen auf dem Baumwollrückstand erreichen. Unter allen Umständen sicherer sind die oben beschriebenen Arbeitsweisen.

Ein Reduktionsvermögen läßt sich nicht nachweisen, wie oben schon erwähnt, wenn man mit Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch (1:1) aufarbeitet, die erhaltene Lösung in aliquote Teile teilt, neutralisiert und in 1 Teil die Substanzbestimmung durch Filtration mit Kieselgur, trockenes Glühen usw., in weiteren Anteilen das Reduktionsvermögen bestimmt. Die gefundenen Kupferzahlen betragen nur 0,53. Es ist also bei dieser Arbeitsweise durch nachträgliche Weiteracetylierung das Stadium der Acetate mit Reduktionsvermögen bereits überschritten, bevor die Bestimmung der Kupferzahl<sup>8)</sup> möglich ist.

Bei den eben beschriebenen Versuchen hinterbleiben Baumwollrückstände, die nach völligem Auswaschen mit Wasser bis zur Säurefreiheit und nach dem Trocknen in üblicher Weise auf Kupferzahl untersucht, Kupferwerte ergeben, die teilweise nur in der Dezimale über dem Kupferwert des Ausgangsmaterials liegen, teilweise sogar noch geringer ausfallen.

II. Nachweis des reduktionslosen Stadiums bei der Acetylierung von Hydrocellulose. Darstellung von Hydrocellulose nach Girard. 100 g Cellulose werden mit 3%iger Schwefelsäure völlig durchtränkt (für ca.  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde in die Säure eingelegt), dann abgequetscht zwischen Gummivalzen oder abgeschleudert, auf Filtrierpapier ausgebreitet und unter häufigem Umwenden bis auf ein Gewicht von ca. 110 g an der Luft getrocknet. Man bringt nunmehr in ein luftdicht schließendes Gefäß von solcher Größe, daß die Baumwolle nicht zu sehr gepreßt wird (etwa 50 g auf  $1\frac{1}{2}$  l Pulverglas). Das verschlossene Gefäß wird frei schwebend oder auf dicker Filtrierpapierunterlage (um Überhitzung durch Wärmeleitung zu vermeiden) in einem Trockenschrank auf 60—70° 3—5 Stunden lang erhitzt. Wenn eine Probe mit Wasser zwischen den Fingern verrieben, Fasern nicht mehr fühlen läßt, sondern ein unfühlbarer Brei entstanden ist, wird die Erhitzung unterbrochen. Das Reaktionsprodukt wird jetzt mehrfach stunden-

8) Bei der Aufarbeitung mit dem Essigsäureanhydridgemisch werden größere Mengen von wasserlöslichen Acetaten beobachtet, über die ich später berichten zu können hoffe.

lang auf dem Wasserbade mit heißem Wasser digeriert und erschöpfend ausgewaschen, dann bei 30–40° getrocknet.

5 g Hydrocellulose werden in ein Gemisch aus 20 g Eisessig, 20 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Schwefelsäure eingetragen; Anfangstemperatur 13,5°, Maximaltemperatur 27°; Eintragsdauer 15 Min. Aufgearbeitet nach 7 Min. mit Eiswasser. Obwohl 52,4% Hydrocellulose umgewandelt sind, kein Reduktionsvermögen, obwohl die Kupferzahl des Ausgangsmaterials 4,4 beträgt. Beim Aufarbeiten mit Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch ist das Ergebnis natürlich auch völlig negativ<sup>9</sup>).

III. Reaktionsgeschwindigkeit der Acetylierung von Cellulose und Hydrocellulose.

a) Cellulose. 5 g Baumwolle, lufttrocken, werden in ein Gemisch aus 20 g Eisessig, 20 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Schwefelsäure eingetragen. Eintragsdauer 2 Min. Anfangstemperatur 15,5°, Maximaltemperatur 20°. Nach 5 Min. aufgearbeitet mit Eisessig-Essigsäureanhydrid<sup>10</sup>). Aus der Rückstandsbestimmung ergibt sich, daß 16,45% Baumwolle umgewandelt sind.

b) Hydrocellulose. 5 g Hydrocellulose werden in ein Gemisch aus 20 g Eisessig, 20 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Schwefelsäure eingetragen. Eintragsdauer 2 Min. Anfangstemperatur 16°, Maximaltemperatur 27°. Nach 5 Min. mit Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch aufgearbeitet. Aus dem Rückstand berechnet sich die Menge der umgewandelten Hydrocellulose zu 74%.

c) Acetylierung von Gemengen von Cellulose und Hydrocellulose. Baumwollcellulose wird mit Hydrocellulose, die in Wasser aufgeschlämmt ist, durchtränkt, abgesaugt und getrocknet. Kupferzahl 1,08. 10 g dieses Gemisches werden mit einem Gemenge von 80 g Eisessig, 80 g Essigsäureanhydrid und 2 g Schwefelsäure übergossen. Anfangstemperatur 12°. Nach 14 Min. mit Eisessig-Essigsäureanhydridgemisch aufgearbeitet. Kupferzahl des Rückstandes 0,72, abzüglich an Hydratkupfer 0,69, korrigierte Kupferzahl 0,03. Die korrigierte Kupferzahl der als Ausgangsmaterial verwendeten Baumwolle ist 0,45–0,36 = 0,09. Es ist also sämtliche Hydrocellulose verschwunden.

IV. Hydrolyse von Baumwolle mit schwefelsäurehaltigem, 100%igem Eisessig.

5 g Baumwolle bei 100° getrocknet, werden in 40 g 100%igem Eisessig, der mit 0,5 g Schwefelsäure versetzt ist, eingetragen und in verschlossenem Glase bei 30° 5 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird in Wasser gegossen, sofort völlig säurefrei gewaschen, getrocknet und dann Kupferzahl bestimmt. Kupferzahl 3,3; 2,9. [A. 84.]

Darmstadt. Institut für organische Chemie an der Technischen Hochschule.

<sup>9</sup>) Auch hier entstehen wasserlösliche Acetate.

<sup>10</sup>) Da es darauf ankommt, den Rückstand möglichst genau zu bestimmen.

## Zur Kenntnis der Cellulose: Über Hydrocellulose.

Von CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

(Eingeg. 4./5. 1911.)

Jentgen hat in einer im vorigen Jahre (diese Z. **23**, 1541 [1910]) erschienenen Abhandlung, gestützt auf eine Reihe von Hydrolysierversuchen vorzugsweise mit mit Salzsäure bzw. Schwefelsäure versetztem Eisessig, Alkohol, Äther u. dgl. die Hypothese entwickelt, daß die Säure bei der Hydrolyse molekulardispers sein müsse, daß verd. Säure nicht hydrolysiere. Versuche der Darstellung von Hydrocellulose mit verd. wässriger Säure hat Jentgen anscheinend nicht durchgeführt, zum mindesten nicht den experimentellen Nachweis erbracht, daß bei der bekannten Girard'schen Darstellungsmethode mit wässriger Schwefelsäure die Säure molekulardispers ist. Er hat dies nur geschlossen aus einer ungenauen Interpretation der Darstellungsvorschrift. Er behauptete nämlich, daß man stundenlang bis zur völligen Trockne erhitzen müsse, wodurch die Säuren ja konzentriert werden, so daß, wie leicht einzusehen, die Reaktion eine Folge der Einwirkung konz., d. h. molekularer Säure sei. Ich habe nun Jentgen schon (diese Z. **23**, 2030 [1910]) darauf hingewiesen, daß eine völlige Trockne beim Girardverfahren gar nicht beabsichtigt wird, indem man ja im geschlossenen Gefäß arbeitet. Ich habe in einem Beispielsatz gezeigt, daß bei der üblichen Verwendung 3%iger Schwefelsäure die Säurekonzentration in bezug auf Wasser etwa 30%ig beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß ist. Jentgen hat in einer Erwiderung (diese Z. **24**, 11 [1911]) diese Rechnung als sehr zweifelhaft bezeichnet, in einer neuerlichen Replik (diese Z. **24**, 584 [1911]) bezeichnet er sie als nicht richtig. Irrenden Beweis für diese Behauptung beizubringen, hält Jentgen nicht für nötig. Die 30%ige Säure meiner Rechnung enthält eben genügend molekulardisperser Säure; der hygroskopische Feuchtigkeitsgehalt der Baumwolle spielt dabei als etwaiges Verdünnungsmittel der adsorbierten molekularen Säure keine Rolle. Es ist, wie Jentgen in einer früheren Auslassung bemerkt, sehr wahrscheinlich, daß die Säure molekulardispers adsorbiert wird. Das sind bloße Behauptungen, für die jeder Beweis fehlt. Jentgen müßte doch den Nachweis führen, daß bei der 30%igen Säure trotz der Dissoziation noch genügend molekulardisperse Säure vorhanden ist, oder daß aus einer solchen Lösung Säure adsorbiert wird. Jentgen hat über die Größe dieser Adsorption, ebenfalls ein für seine Hypothese wichtiges Moment keine experimentelle Angabe gemacht. Aus den Untersuchungen von Vignon (Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 550–552 [1906]) ist bekannt, daß aus einer 1%igen und 1/10%igen Lösung von Schwefelsäure nichts adsorbiert wird, während aus Barytlösung Base aufgenommen wird. Die Versuchsanordnung Vignons weicht von der bei Darstellung der Hydrocellulose nach Girard üblichen ab: Girard tränkt mit Säure, schleudert ab und trocknet einige Zeit an der Luft; Vignon hat ausgewaschen, wobei die Säure wieder herausgeht, weil sie im Gegensatz zur Base nicht adsorbiert ist. Es wäre ja nun denkbar, daß beim Ver-