

4. Küpenansätze mit Pyridin.

Bei Gegenwart von Natronlauge wie bei der gewöhnlichen Verküpfung wurden folgende Versuche angestellt:

Je 1,0 g Indigo mit je 2,0 g Hydrosulfit und 4 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser mit wechselnden Mengen Pyridin (s. u.) gaben nach einstündigem Stehen in der Kälte Küpen, aus denen oberhalb des Bodensatzes je 10 ccm unter Leuchtgas mit der Pipette*) klar entnommen wurden. Oxydieren und Filtrieren auf gewogenem Filter ergaben:

Pyridin im ganzen	reduzierter Indigo in 10 ccm
ccm	g
4	0,0946
2	0,0584
0	0,0070

Die hieraus ersichtliche beschleunigende Wirkung des Pyridins äußert sich auch bei solchen Reduktionsmitteln, die sonst unter den in der Küpe herrschenden Arbeitsbedingungen unbrauchbar sind:

Je 1 g Indigo mit 3,6 g Formaldehydsulfoxylat (techn.) und 5,2 g Natriumhydroxyd mit Wasser in 100 ccm mit wechselnden Mengen Pyridin

*) Vgl. Knudsen, Chem.-Ztg. 1897, 637. -- Binz u. Rung, Ztschr. angew. Chem. 1899, Heft 21.

gaben nach zweistündigem Stehen bei 70° und dann 24stündigem Stehen in der Kälte:

Pyridin im ganzen	reduzierter Indigo in 10 ccm
ccm	g
4	0,0320
2	0,0319
0	0,0052

Je 1,9 g Indigo mit 4,5 g Natriumhydroxyd und 5,7 g Glucose mit Wasser in 100 ccm und mit wechselnden Pyridinmengen 10 Minuten auf 65–80° erwärmt ergaben:

Pyridin im ganzen	reduzierter Indigo in 10 ccm
ccm	g
4	0,0304
2	0,0146
0	0,0026

Je 1 g Indigo mit 4,5 g Natriumhydroxyd und 5,7 g Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) mit Wasser in 50 ccm und mit wechselnden Pyridinmengen zwei Stunden bei 80° erwärmt ergaben:

Pyridin im ganzen	reduzierter Indigo in 10 ccm
ccm	g
3,6	0,0203
1,9	0,0102
0	—

[A. 129.]

Die Bildung von „Oxycellulose“ neben Kohlensäure aus Cellulose.

Von Prof. Dr. Hugo Ditz.

Deutsche Technische Hochschule Prag.

(Eingeg. am 21. Oktober 1927.)

Die kürzlich in dieser Zeitschrift von W. Scharwin und A. Pakschwer¹⁾ veröffentlichten Versuche über die Einwirkung des Sonnenlichtes und des Lichtes einer Quecksilberquarzlampe auf Cellulose (Baumwollgewebe oder Filtrierpapier) in Sauerstoffatmosphäre ergaben, daß das Gewebe dabei eine bedeutende Verminderung seiner mechanischen Reißfestigkeit erfährt, alle Reaktionen der Oxycellulose zeigt und daß als gasförmiges Produkt der stattfindenden Lichtoxydation Kohlensäure entsteht. Er wird darauf hingewiesen, daß man die entstehende Kohlensäure als Resultat des Zerfalls der zuerst entstandenen Oxycellulose ansehen könne, es aber auch möglich sei, „daß das Entstehen der Oxycellulose selbst (und nicht nur in unseren Versuchen) das Resultat der Oxydation der Cellulose ist, welche mit Abspalten von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure vor sich geht.“

Die Bildung von Kohlensäure als Oxydationsprodukt der Cellulose unter gleichzeitiger Bildung von Oxycellulose ist bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, unabhängig von der Lichteinwirkung, schon vor längerer Zeit festgestellt worden. Vor etwa 20 Jahren habe ich²⁾ bei Versuchen über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose unter den auftretenden Reaktionsprodukten neben Oxycellulose Kohlensäure nachgewiesen. Wurde, wie angegeben³⁾, z. B. eine 20%ige Ammoniumpersulfatlösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Filtrierpapier erhitzt, so entstand

beim Einleiten der dabei entwickelten Gase in frisch filtriertes Barytwasser sofort eine starke Trübung, und nach kurzer Zeit ein beträchtlicher Niederschlag von Bariumcarbonat. Ebenso war beim Erhitzen von 10%iger Persulfatlösung mit Filtrierpapier (mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure) in den fortgehenden Gasen Kohlensäure nachweisbar. Ähnlich wie Filtrierpapier verhielten sich Verbandwatte, Sulfitcellulose und Leinwand, wenn auch der Grad der Kohlensäurebildung nicht in allen Fällen gleich und anscheinend auch von der physikalischen Beschaffenheit der Cellulose abhängig war.

Die bei der Einwirkung von schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung (bei 60–80°) erhaltene oxydierte Cellulose gab nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser die Reaktionen der Oxycellulose, enthielt eine wasserunlösliche Säure, nachweisbar durch den Farbumschlag der mit Methylorange versetzten wässrigen Suspension bei Zusatz von Neutralsalzen starker Säuren (Chlorid, Bromid usw.⁴⁾), und gab mit Jodkaliumstärke-lösung eine Blaufärbung, was auf die Gegenwart eines Peroxydes hinwies. In den fortgehenden Gasen wurde, wie erwähnt, Kohlensäure nachgewiesen, und diese enthielten außerdem, da sie aus Kaliumjodidlösung Jod zur Ausscheidung brachten, merkliche Mengen aktivierten Sauerstoff, was sich auch aus dem Geruch erkennen ließ. Bei der Oxydation von Cellulose durch Ammoniumpersulfatlösung tritt also auch unter den Oxydations-

¹⁾ W. Scharwin u. A. Pakschwer, Beiträge zur Oxydation der organischen Farbstoffe und der Cellulose unter der Einwirkung des Lichtes, Ztschr. angew. Chem. 40, 1008 [1927].

²⁾ H. Ditz, Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose I., Chem.-Ztg. 31, 833, 844, 857 [1907]; Journ. prakt. Chem., Neue Folge, 78, 343 [1908].

³⁾ Vgl. Journ. prakt. Chem. 78, 352 ff. [1908].

⁴⁾ Von Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 545 [1921], wurde dieser von mir angegebene Säurenachweis zur Unterscheidung von Oxycellulose und Hydrocellulose empfohlen. Bald nach Erscheinen dieser Abhandlung habe ich gemeinschaftlich mit Rudolf May auch einige quantitative Versuche über diese „Neutralsalzwirkung“ bei oxydierter, oxycellulosehaltiger Cellulose durchgeführt, deren Ergebnisse bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden sollen.

produkten neben Oxycellulose unter anderem Kohlensäure auf. In der erwähnten zweiten Mitteilung wurde versucht, den Chemismus des Oxydationsvorganges näher aufzuklären und dabei auch bemerkt⁵⁾: „Von Interesse für die Entscheidung dieser Frage dürfte auch das Studium der Einwirkung von Ozon auf Cellulose und Oxycellulose sein und die Feststellung, ob unter gewissen Umständen Bildung von Ozoniden stattfindet. Solche Versuche sollen ferner auch mit Lignocellulose, Torf, Braunkohle, Steinkohle durchgeführt werden usw.“

Die Ergebnisse solcher Versuche über die Einwirkung von Ozon auf Cellulose (und Lignocellulose) sind dann einige Jahre später von Mary Cunningham und Charles Dorée⁶⁾ veröffentlicht worden und zeigten, soweit ein Vergleich hier möglich erscheint, eine sehr weitgehende Übereinstimmung mit den von mir erhaltenen Resultaten. Es wurde nämlich festgestellt, daß bei der Einwirkung von Ozon auf Cellulose ein Peroxyd, saure Derivate, eine unlösliche Substanz mit den Eigenschaften der Oxycellulose und Kohlensäure entstehen. Die Verfasser weisen auch darauf hin, daß diese Reaktionsprodukte sehr ähnlich jenen sind, welche ich bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösung auf Cellulose erhalten hatte, und in der letztangeführten Arbeit von Dorée wird auch wieder der Chemismus der Einwirkung von Ozon auf Cellulose behandelt und mit den in vieler Hinsicht bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösung ähnlich verlaufenden Vorgängen in Vergleich gezogen⁷⁾.

In diesen Arbeiten, die hier sonst nicht näher besprochen werden sollen, sind nun über die Bildung von Kohlensäure (neben Oxycellulose usw.) auch quantitative Untersuchungen angegeben⁸⁾. Bei der Einwirkung von Ozon auf feuchte Baumwolle nahm die Entwicklung der Kohlensäure mit der Zeit zu. Bei sechstündiger Einwirkung von 1,6%igem Ozon auf gebleichte Baumwolle in Gegenwart von Wasser betrug die Menge der gebildeten Kohlensäure (aus den dort angegebenen Versuchszahlen berechnet) 0,75% CO₂ vom Gewicht der angewandten Baumwolle. Nach Scharwin und Pakschwer wurden bei viermonatiger Bestrahlung von 10,3717 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Baumwollgewebe (in Gegenwart von trockenem Sauerstoff) durch Sonnenlicht 0,0427 g Kohlensäure gebildet, entsprechend 0,41% CO₂ (bezogen auf das Gewicht der Baumwolle). 7,055 g Baumwollgewebe bzw. 4,545 g Filtrierpapier, die in zwei zugeschmolzenen Röhren in Sauerstoffatmosphäre dem Licht einer Quecksilberquarzlampe ausgesetzt wurden, gaben nach einer Belichtungsdauer von 30 Stunden für das Baumwollgewebe 0,0092 g, für das Filtrierpapier 0,0055 g CO₂, was, auf das Gewicht der Cellulose berechnet, 0,13% bzw. 0,12% CO₂ entsprechen würde.

Die Bildung von Kohlensäure (neben Oxycellulose) ist nach vorstehenden Ausführungen einerseits bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen bzw. von

Ozon auf Cellulose⁹⁾ andererseits bei Einwirkung von Sonnenlicht bzw. dem Licht der Quecksilberquarzlampe (in Sauerstoffatmosphäre) beobachtet worden. Da bei der Einwirkung der Persulfatlösung wahrscheinlich aktivierter Sauerstoff mitwirkt, und qualitativ im wesentlichen die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Einwirkung von Ozon auf Cellulose auftreten, so wäre der Schluß naheliegend, daß unter dem Einfluß des Sonnenlichtes bzw. dem Lichte der Quecksilberquarzlampe möglicherweise auch eine Aktivierung des Sauerstoffs erfolgt. Daß bei den Versuchen von Cunningham und Dorée mit relativ ozonreichem Gas die Menge der aus der Cellulose gebildeten Kohlensäure (auf gleiche Reaktionszeit bezogen) ungleich größer ist als bei der Oxydation durch Sauerstoff unter dem Einfluß des Lichtes der Quecksilberquarzlampe bzw. des Sonnenlichtes, wäre, falls obige Folgerung zutreffen würde, dadurch erklärlich, daß in diesem Falle die Konzentration des etwa entstehenden aktivierten Sauerstoffes nur relativ sehr gering sein könnte. Ein zahlenmäßiger Vergleich über den Grad der Kohlensäurebildung als Funktion der Zeit, aus mehrfachen Gründen nur mit allem Vorbehalt angeführt, würde nach den erwähnten Versuchszahlen ergeben:

Oxydationsbedingungen	Reaktionszeit	CO ₂ in % v. Gewicht d. Cellulose
Ozon (1,6%ig)	6 Stunden	0,75%
Sauerstoff, Licht d. Hg-Lampe	30 Stunden	0,13%
Sauerstoff, Sonnenlicht . . .	4 Monate	0,41%

Setzt man den kleinsten Wert für die Kohlensäurebildung im Sonnenlicht gleich 1, so würden im gleichen Reaktionszeiten bei Einwirkung des Lichtes der Quecksilberlampe der Wert rund 30, bzw. für die Oxydation mit Ozon der Wert rund 890 betragen. Diese aus den vorliegenden Versuchen berechneten Vergleichszahlen für den Grad der Kohlensäurebildung aus Cellulose unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen basieren, wie erwähnt, auf der Annahme, daß, wie bei der Einwirkung von Ozon so auch die von Scharwin und Pakschwer bei Einwirkung von Sonnenlicht bzw. dem Licht der Quecksilberquarzlampe beobachtete Bildung von Kohlensäure, ihrer Ansicht gemäß, als Oxydationsvorgang aufzufassen ist.

Dieser Auffassung stehen aber Beobachtungen entgegen, die im Vorjahre von H. Kauffmann¹⁰⁾ veröffentlicht worden sind. Bei gemeinschaftlich mit Rudolf Steiert durchgeführten Versuchen, bei welchen unter wechselnden Bedingungen Baumwolle mit sichtbarem und ultraviolettem Licht bestrahlt wurde, ergab sich, daß die durch die Bestrahlung eintretende Schädigung sich durch verringerte Reißfestigkeit kundgibt und auf Veränderungen der Faser beruht durch Bildung einer Substanz, die als „Photocellulose“ bezeichnet wird. „Die Photocellulose ähnelt weitgehend der Oxycellulose; wie diese färbt sie kochende Natronlauge gelb, reduziert alkalische Silber- und Fehlingsche Lösung und erfährt durch Phenylhydracin Gelbfärbung. Auch im Verhalten gegen Methylenblau äußert sich die Ähnlichkeit . . .“ Sie haben ferner festgestellt, daß nur die ultravioletten Strahlen die Baumwollcellulose schädigen. Zwecks Prüfung des naheliegenden Gedankens, daß die

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 78, 363, Fußnote 2.

⁶⁾ Mary Cunningham und Charles Dorée, Über die Einwirkung von Ozon auf Cellulose, 1. und 2. Teil, Journ. chem. Soc. London 101, 497 [1912]; Chem. Ztrbl. 1912, I, 1818; ferner Ch. Dorée u. M. Cunningham, 3. Teil; Journ. chem. Soc. London 103, 677 [1913]; Chem. Ztrbl. 1913, II, 246; Ch. Dorée, 4. Teil; Journ. chem. Soc. London 103, 1347; Chem. Ztrbl. 1913, II, 1466.

⁷⁾ Mit Hinsicht auf neuere Arbeiten über die chemische Natur der „Oxycellulose“ könnten einzelne Beobachtungen vielleicht eine etwas andere Deutung erfahren, als dies seinerzeit der Fall war.

⁸⁾ Vgl. Journ. chem. Soc. London 101, 497 ff.

⁹⁾ Von Interesse wäre, festzustellen, ob bei Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Cellulose neben „Oxycellulose“ auch Kohlensäure entsteht.

¹⁰⁾ H. Kauffmann, Die Einwirkung des Lichtes auf Baumwolle, Melliand Textilberichte 7, 617 [1926]. Vgl. auch H. Sommer, Die Wirkung atmosphärischer Einflüsse auf Faserstoffe, Chem.-Ztg. 51, 777 [1927].

Lichtwirkung in einer photochemischen Oxydation durch die Luft bestehe und zu Oxycellulose führe, haben sie die Bestrahlung der Baumwolle auch in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt und die Schädigung in demselben Betrage wie in Luft beobachten können. Daraus wird geschlossen, daß der Faserangriff keinesfalls in einer Oxydation durch Luftsauerstoff bestehen könne. Auch die Möglichkeit der Oxycellulosebildung nicht durch Sauerstoffeinwirkung sondern durch Wasserabspaltung wurde geprüft, ebenfalls mit negativem Erfolg. Ferner wurde festgestellt, daß bei der Bildung der Photocellulose keine Gewichtsänderung erfolgt, was nur so gedeutet werden könnte, daß die Photocellulose die gleiche Zusammensetzung wie die Cellulose hat, womit auch die Elementaranalysen übereinstimmen.

Übereinstimmend wurde also von Scharwin und Pakschwer sowie von Kauffmann festgestellt, daß durch die Belichtung mittels einer Quecksilberlampe das Baumwollgewebe eine Verringerung der Reißfestigkeit zeigt und die Reaktionen der Oxycellulose gibt, von denen Kauffmann einige anführt, während Scharwin und Pakschwer angeben, daß die belichteten Produkte „alle Reaktionen der Oxycellulose“ zeigten. Während diese aber daraus auf das Vorhandensein von Oxycellulose schließen, kommt Kauffmann zu dem Schlusse, daß keine Oxycellulose vorliegt, und daß der Faserangriff keineswegs in einer Oxydation bestehen

könne. Die Annahme von Scharwin und Pakschwer, daß es sich um einen Oxydationsvorgang handelt, stützt sich aber nicht bloß darauf, daß die belichteten Produkte alle Reaktionen der Oxycellulose zeigten, sondern, daß bei der Belichtung Kohlensäure auftritt, die nicht nur qualitativ nachgewiesen, sondern auch quantitativ bestimmt worden ist.

Die mögliche Bildung von Kohlensäure wurde bei den Versuchen von Kauffmann nicht berücksichtigt. Sie wäre auch mit den Feststellungen, daß in Wasserstoffatmosphäre die Bildung der Photocellulose in gleichem Betrage wie in der Luft beobachtet wurde, und daß bei der Bildung der Photocellulose keine Gewichtsveränderung erfolgt ist, kaum vereinbar.¹¹⁾ Da Scharwin und Pakschwer die Fortsetzung ihrer Arbeit in Aussicht stellen, so ist eine Klärung der erwähnten Unstimmigkeiten wohl bald zu erwarten. Die Frage ist ja nicht nur von theoretischem, sondern, wie Kauffmann mit Recht hervorhebt und näher ausführt, auch von praktischem Interesse besonders für die Rasenbleiche.

[A. 118.]

¹¹⁾ Erwähnt sei, daß Kauffmann für seine Versuche Abschnitte eines Gewebes verwendet hat, daß nach dem Entschlichten mehrfach mit 3%iger Natronlauge ohne Druck gebäucht, hierauf kurz in 1%iger Säure eingelegt und schließlich mit destilliertem Wasser ausgekocht worden war. Scharwin und Pakschwer führen bloß an, daß sie reines Baumwollgewebe und Filtrierpapier verwendet haben.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über ein neues Aufschluß-Verfahren zur Bestimmung von Jod in Gesteinen.

Von Prof. Dr. ERNST WILKE-DÖRFURT.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Vorgetragen im Bezirksverein Hannover des Vereins deutscher Chemiker
anlässlich der Feier des 50. Geburtstages von Wilh. Biltz am 8. März 1927.

(Eingeg. 22. Oktober 1927.)

Das bisher in der Regel verwendete Verfahren zum Aufschluß von Gesteinen, in denen kleine Jodmengen ermittelt werden sollen, besteht in einem Alkali-Aufschluß. Er kann so durchgeführt werden, daß man das zerkleinerte Material mit einem großen Überschuß höchstkonzentrierter Ätznatronlösung innig zu einer breiigen Masse verrührt, zur Trockne verdampft und in einer Eisenschale längere Zeit auf dunkle Rotglut erhitzt¹⁾. Neben der Bindung sämtlichen Jods an Natrium ist ein Hauptzweck des Glühens die Zerstörung der in den hier in Frage kommenden Gesteinen fast nie fehlenden organischen Substanz. Nach dem erschöpfenden Auskochen des erkalteten Glühgutes mit Wasser werden die vereinigten Filtrate, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert wurden, eingengt bis zur Ausscheidung von Kristallen. Nach dem Kaltrühren mit einem Rührwerk (zur Erzielung feinkörniger Kristalle und zur Vermeidung von Mutterlaugen-Einschlüssen) dekantiert man die das gesamte Jod enthaltende Lauge, die zweckmäßig dann nicht mehr als etwa 50 ccm betragen soll, verreibt den ausgeschiedenen Salzbrei mit sehr wenig Wasser, gibt die filtrierte Waschflüssigkeit zur dekantierten und kann nun in dieser Endlösung des Aufschlusses die eigentliche Jodbestimmung vornehmen.

¹⁾ Dieses alkalischen Aufschlusses bediente sich bereits Sigwart (Jahreshfte d. Ver. f. vaterl. Naturk. i. Württ. 1853, 43).

Im Laufe einer ausgedehnten Untersuchung²⁾ über das Vorkommen und die Verbreitung des Jods in der Natur haben wir viele derartige Gesteins-Aufschlüsse vornehmen müssen. Dabei zeigten sich mehrere schwerwiegende Nachteile des Verfahrens. 1. Bei silikatischen Materialien stört in der Endlösung in ganz eigenartiger Weise die Kieselsäure. Sie scheidet sich gelatinös aus, wenn das Jod mit Säure und einem Oxydationsmittel freigemacht wird, und kann dann Jod in solcher Menge adsorptiv aufnehmen, daß starke Jodverluste eintreten. Auch kann sie dadurch zu Irrtümern in der Jodbestimmung Anlaß geben, daß sie, offenbar in hochaktiver Form vorliegend, vor und während der Jod-Titration katalytisch Jod zu Jodat oxydiert. Dem kann man nicht dadurch vorbeugen, daß man in üblicher Weise die Kieselsäure zuvor beseitigt durch Abrauchen mit Salzsäure, weil dann aus dem sauren Medium Jodwasserstoff entweichen könnte. — Wir haben zwar gefunden, daß die Störung vermieden werden kann, wenn man die Kieselsäure mit Ammoniak ausscheidet³⁾, wobei man den Vorteil gewinnt, zugleich das Eisen und das Aluminium aus der Lösung zu beseitigen; Jodverluste bleiben aus, weil die Kieselsäure nicht mit elementarem Jod

²⁾ Ein Teil der dabei gewonnenen Ergebnisse ist in LIEBIGS Ann. 453, 298 [1927], Festschrift Otto Wallach, veröffentlicht.

³⁾ Die Arbeitsweise im einzelnen wird an anderer Stelle mitgeteilt.