

Zur Konzentration von Salpetersäure aus ihrer wässrigen Lösung wurde an Stelle der als Trockenmittel ungeeigneten Chloride und Sulfate Calciumnitrat oder Magnesiumnitrat verwandt, die bei 150–200° entwässert worden waren³¹). — Der Arsensäurekomplex ließ sich in organische Verbindungen mit sauren Atomgruppen dadurch einführen, daß zunächst halogeniert und dann mit arsensaurem Silber umgesetzt wurde³²).

Wolfenstein's Feder verdanken wir das Werk: „Die Pflanzenalkaloide“, eine zusammenfassende Darstellung seines Hauptarbeitsgebietes. Die beiden ersten Auflagen erschienen 1891 und 1900 als deutsche Bearbeitung von A. Pictet's „Les alcaloïdes végétaux“. Die dritte, besonders durch eingehende Schilderung des pharmakologischen Verhaltens der Alkaloide ergänzte Auflage, gab Wolfenstein 1922 allein heraus (Verlag Jul. Springer, Berlin).

[A. 169.]

Literatur:

1. Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 1966 [1887]; 21, 1186 [1888].
2. Ebenda 24, 61, 1373 [1891]; 25, 1428 [1892] (mit A. Pinner).
3. Ebenda 27, 2611, 2615 [1894]; 28, 302 [1895]; 29, 1956 [1896].
4. Ebenda 32, 2520 [1899]; 34, 2420 [1901] (mit W. Hohenemser); 32, 2525 [1899]; 34, 2426 [1901] (mit A. Marcuse).
5. Ebenda 25, 2777 [1892]; 28, 1459 [1895]; 37, 3228 [1904] (mit F. Haase).
6. Ebenda 28, 2265 [1895].
7. Ebenda 27, 3307 [1894].
8. Vgl. Ullmann, Encykl. Bd. 11, S. 663.
9. Mitteilung von E. Merck, Darmstadt.

10. Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 275, 280 [1908] (mit E. Peltner); 43, 639 [1910].
11. Vgl. E. H. Riesenfeld und W. Mau, ebenda 44, 3595 [1911].
12. Ebenda 32, 253, 432 [1899] (mit E. Moritz); 37, 3215 [1904] (mit C. Fischer); 37, 3221 [1904] (mit P. Kattwinkel); 41, 297 [1908] (mit T. Kamagai).
13. Ebenda 37, 3213 [1904] (mit A. Wolff).
14. Ebenda 56, 1768 [1923] (mit V. Makow).
15. Ebenda 46, 586 [1913] (mit O. Boeters); 46, 589 [1913] (mit W. Paar); D. R. P. 194 883, 214 045.
16. Ebenda 32, 2493 [1899]; 34, 2415 [1901] (mit G. Bumke); 56, 785 [1923] (mit E. Oeser). Kunstseide 7, 2, 25, 74 [1925] (mit E. Oeser).
17. D. R. P. 245 533, 246 383, 258 888; Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 582 [1913] (mit J. Zeltner).
18. Ebenda 31, 1577 [1898] (mit E. Bandow). D. R. P. 94 945.
19. Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 723 [1908] (mit L. Mamlock).
20. Ebenda 41, 733 [1908] (mit J. Rolle).
21. Ebenda 37, 3238 [1904] (mit R. Wackernagel). Biochem. Ztschr. 186, 269 [1927] (mit J. Reitmann u. H. Rosenberg).
22. Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2408 [1901] (mit E. Wolfenstein).
23. Berliner Klin. Wochschr. 52, 157 [1915]. D. R. P. 281 007.
24. Mitteilung von E. Merck, Darmstadt.
25. D. R. P. 340 874, 343 054.
26. D. R. P. 340 873, 348 379, 346 888.
27. D. R. P. 267 381, 289 001. Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 2035 [1915].
28. Mitteilung von Athenstaedt und Redecker, Hemelingen bei Bremen.
29. Chem. Ztrbl. 1917, I, 257, 258 (mit A. Loewy); 1918, I, 512; 1921, II, 330, 468.
30. D. R. P. 420 392 u. Mitteilung von A. Mendel, Berlin.
31. D. R. P. 189 865, 191 912.
32. D. R. P. 239 073.

Beiträge zur Kenntnis der Zellstoffviscose. II¹⁾ 2).

Von Prof. Dr. A. LOTTERMOSER und HANS RADESTOCK,

Laboratorium für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Vorgetragen in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker 24. Mai 1929 in Breslau von A. Lottermoser.)

(Eingeg. 8. August 1929.)

Bei der Reaktion von Zellstoff mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff erhält man nicht unter allen Bedingungen eine einwandfreie Viscoselösung. Die vorliegende Arbeit befaßt sich damit, den Einfluß dieser Bedingungen zu studieren, indem diese Faktoren variiert und die so erhaltenen Produkte mit einander verglichen wurden, wozu uns besonders Viskositätsmessungen dienten.

Wir untersuchten den Einfluß der:

1. verschiedenen Zellstoffarten,
 2. Konzentration der Tränklauge,
 3. Einwirkungsdauer des Alkalis (Tränkzeit),
 4. des Alters der Alkalicellulose (Vorreifezeit)
- auf die daraus hergestellten Viscoselösungen.

Ausgangsmaterial und Herstellung der Viscoselösungen. Die verwendeten Zellstoffarten und ihre wichtigsten Eigenschaften sind in nebenstehender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Da der Feuchtigkeitsgehalt der Zellstoffe nur unbedeutende Unterschiede aufweist, wurde das lufttrockene Material ohne besondere Trocknung verwendet. Die Zellstoff tafeln wurden gleichmäßig fein gezupft und je

¹⁾ I. A. Lottermoser und H. Radestock, Ztschr. angew. Chem. 40, 1506 [1927].

²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit von Hans Radestock, Dresden 1924.

Tabelle 1.

| Zellstoffart | Feuchtigkeitsgehalt*) % | Aschegehalt*) % | Mahlungsgrad | Harzgehalt % | Cu-Zahl | Anfangsviscosität |
|---|----------------------------|--------------------|--------------|-----------------|---------|-------------------|
| I. Schwedische Cellulose, gebleicht . . . | 8,0 | 0,62 | mittel | 0,5 | 3,1 | 23,4 |
| II. Sulfit (Hösch), ganz gebleicht | 8,6 | 0,74 | schmierig | 0,5 | 2,8 | 9,4 |
| III. Sulfit (Hösch), halb gebleicht | 8,8 | 0,80 | mittel | 0,5 | 2,5 | 32,0 |
| IV. Sulfit (Hösch), ungebleicht | 8,0 | 0,37 | rösch | 0,5 | 1,2 | 90,0 |
| V. Sulfit (Hösch), zäh, ungebleicht | 9,0 | 0,93 | sehr rösch | 0,5 | 1,5 | 102,0 |
| VI. Sulfit (Köln-Rottweil), gebleicht | 7,8 | 0,38 | mittel | 0,5 | 3,0 | 10,5 |
| VII. Strohcellulose (Dohna), gebleicht . . . | 8,2 | 1,70 | mittel | 0,5 | 2,6 | 14,2 |
| VIII. Natroncellulose (Königstein), gebleicht . | 8,5 | 0,40 | schmierig | 0,5 | 3,4 | 8,2 |
| IX. Natroncellulose (Königstein), ungebleicht | 8,7 | 0,53 | mittel | 0,5 | 3,0 | 28,0 |

*) Auf lufttrockenes Material bezogen.

1 g des Zellstoffes mit Natronlauge versetzt. Die überschüssige Lauge wurde bis auf das vierfache Gewicht des angewandten Zellstoffes abgesaugt, und der Zellstoff mit 2 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach 6 bis 8 Stunden ist die Sulfidierung gewöhnlich beendet. Das Xanthogenat darf keine faserige Struktur mehr besitzen. Wirkt der Schwefelkohlenstoff länger ein, so entsteht ein dunkelbraunes, gummiartiges, schwer wasserlösliches Produkt. Das hellbraune, gallertartig verquollene Xanthogenat wurde nun mit oder ohne Alkalizusatz peptisiert, so daß in 200 cm³ Viscose 1 g Zellstoff enthalten war. — Die Viscosität wurde mit dem Ostwaldviscosimeter gemessen. Als Viscositätsgrad „V“ bezeichnen wir das Verhältnis: Durchlaufzeit der Viscose / Durchlaufzeit des Wassers bei gleicher Temperatur. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Tabelle 2.
Viscosität nach

| 0 Std. | 12 Std. | 24 Std. | 50 Std. | 72 Std. | Versuch Nr. |
|--------|---------|---------|---------|-------------|-------------|
| 40,00 | 37,02 | 36,04 | 43,60 | Koagulation | I |
| 40,04 | 37,04 | 36,00 | 43,65 | Koagulation | II |
| 40,00 | 37,06 | 36,06 | 43,68 | Koagulation | III |
| 40,01 | 37,04 | 36,03 | 43,64 | | |

Jede der Viscoselösungen war besonders hergestellt worden.

I. Einfluß verschiedener Zellstoffarten.

Wie sehr die mechanische und chemische Vorbehandlung der Zellstoffe auf die Viscosität der daraus hergestellten Viscoselösungen wirkt, zeigt die Betrachtung der Anfangsviscositäten in Tab. 1. Man kann danach sagen, daß mit steigender Bleichung und Mahlung des Zellstoffes die Viscosität der daraus hergestellten Viscoselösungen stark, bis auf den zehnten Teil, herabgesetzt werden kann.

II. Konzentration der Tränklauge.

Die verwendete Natronlauge wurde jedesmal frisch hergestellt, so daß ihr Carbonatgehalt immer kleiner als 1% war.

Bei Tränkung mit 2- bis 9%iger Natronlauge lieferte kein einziger der verwendeten Zellstoffe eine Viscose. Bei 11% war die Viscose schlecht; der Zellstoff war zum größten Teil nicht aufgeschlossen. Deshalb konnte die Viscosität dieser Lösung nicht bestimmt werden. Erst Laugen über 17% lieferten brauchbare Viscosen. Die Alkalicellulosen, die mit stärkerer als 25%iger Natronlauge hergestellt waren, brauchten statt der normalen Sulfidierungszeit von 7 Stunden 12 bis 24 Stunden, um eine einwandfreie Viscose zu liefern.

Tabelle 3.

Anfangsviscositäten bei verschiedener Tränklaugenkonzentration.

| Zellstoff | 17,5% NaOH | 25% NaOH | 30% NaOH | 35% NaOH |
|-----------|------------|----------|----------|----------|
| I | 23,4 | 16,5 | 13,8 | 10,2 |
| II | 9,8 | 8,2 | 7,4 | 6,3 |
| III | 32,0 | 28,0 | 25,2 | 21,0 |
| IV | 90,0 | 52,0 | 33,0 | 26,0 |
| V | 102,0*) | 71,0 | 52,0 | 39,8 |
| VI | 10,0 | 7,8 | 6,0 | 5,4 |
| VII | 14,2 | 10,5 | 8,1 | 7,3 |
| VIII | 8,2 | 6,0 | 5,2 | 4,6 |
| IX | 28,0 | 24,4 | 19,6 | 17,1 |

*) Nicht faserfrei.

Diese Ergebnisse bestätigen die Erfahrung, daß eine klare und gute Viscoselösung am besten mit einer 17- bis 18%igen Lauge erhalten wird. Man könnte meinen, daß die am stärksten gequollene Cellulose, die in diesem Zustand am reaktionsfähigsten ist, die beste Viscose lieferte. Das Quellungsmaximum ist in 11- bis 12%iger Natronlauge erreicht³⁾; eine Lauge dieser Konzentration gibt aber eine vollkommen unbrauchbare Viscose, die sehr viel nicht aufgeschlossene Cellulose enthält. Konzentrationen über 18% liefern zwar weiterhin klare, einwandfreie Sole, deren Viscosität jedoch viel niedriger ist. Mit steigender Konzentration der Tränklauge nimmt die Anfangsviscosität der Viscose um so schneller ab, je höher sie war. (Abb. 1.)

III. Tränkzeit.

Die Konzentration der Tränklauge (17,5 und 30%) wurde konstant gehalten und die Einwirkungsdauer der Natronlauge von ½ bis 90 Stunden variiert.

Beschaffenheit der Lösungen:

Konz. d. Tränklauge.

Unter 17,5%:

Auch bei sehr langer Tränkzeit liefert keiner der Zellstoffe eine einwandfreie Viscoselösung

17,5%:

Nach ½ stündiger Tränkungsdauer geben nur 2 von den verwendeten 9 Zellstoffen eine gute Viscoselösung (I und VI).

Nach 1 Stunde liefert ein weiterer Zellstoff (VII) ein brauchbares Produkt.

Nach 2 Stunden liefern alle Zellstoffe gute Lösungen.

30%:

nach ½ Stunde gibt noch kein Zellstoff,

nach 1 Stunde nur ein Zellstoff (VI),

nach 2 Stunden geben alle Zellstoffe gute Lösungen.

Eine zu kurze Tränkzeit kann auch nicht wettgemacht werden durch eine verlängerte Sulfidierungszeit. — Tränkt man länger als 2 Stunden, so entstehen durchweg einwandfreie, klare Lösungen; die verschiedene Tränkungszeit hat aber Unterschiede in der Viscosität der Sole zur Folge:

Viscosität der Lösungen.

Aus dem Kurvenbild Abb. 2 können wir deutlich zwei Regelmäßigkeiten herauslesen:

1. Verlängert man die Tränkzeit bis auf 24 Stunden, so sinkt die Viscosität. Eine weitere Verlängerung der Tränkzeit hat aber keine weitere Verminderung der Viscosität zur Folge, sondern die Viscosität steigt wieder, so daß nach 90stündiger Tränkzeit eine Viscosität resultiert, die auch durch 2stündige Tränkzeit zu erreichen ist.

³⁾ A. Lottermoser und H. Radestock, Ztschr. angew. Chem. 39, 834 [1926].

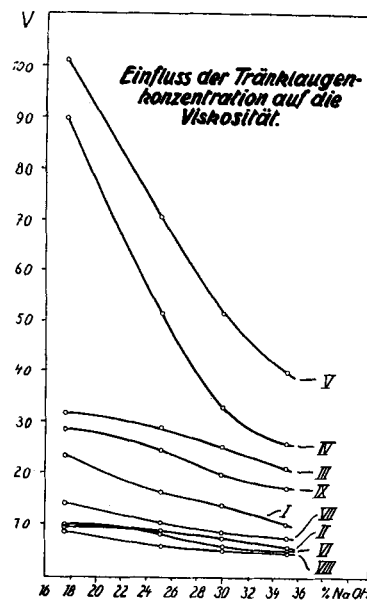


Abb. 1.

2. Die Viscosität wird mit der Zeit um so mehr erniedrigt, je viscoser die Lösung ist. So hat z. B. (I) nach 2stündiger Tränkzeit einen Viscositätsgrad von 23,4, nach 24stündiger Tränkzeit 12,0; jedoch (VI) nach 2stündiger Tränkzeit 10,0, nach 24stündiger Tränkzeit 7,0. Die Viscosität der hochviscosen Lösung wurde also um rund 50% erniedrigt, die der wenig viscosen nur um 30%.

Diese beiden Feststellungen gelten sowohl für eine 17%ige Tränklauge (Fig. 2) als auch für eine 30%ige, für welche die Versuchsdaten aber nicht wiedergegeben sind.

Neuere Versuche, die demnächst veröffentlicht werden, haben ergeben, daß der Luft-sauerstoff die Vorreife und die Reife maßgebend beeinflußt. Wie weit die oben mitgeteilten Erscheinungen auf die Wirkung des Luft-sauerstoffes, der bei diesen Messungen nicht ausgeschlossen war, zurückzuführen ist, soll hier nicht erörtert werden.

IV. Alter der Alkalicellulose.

Wird die aus 17%iger bzw. 30%iger Natronlauge nach zweistündigem Tränken entstandene Alkalicellulose nach dem Abpressen nicht sofort xanthogeniert (wie wir bis jetzt immer verfahren), sondern einige Zeit sich selbst überlassen, so bekommt man nach Schwefelkohlenstoff-zusatz eine um so dünnflüssigere Viscose, je länger die Alkalicellulose sich selbst überlassen, „gealtert“, „vorge-reift“, war.

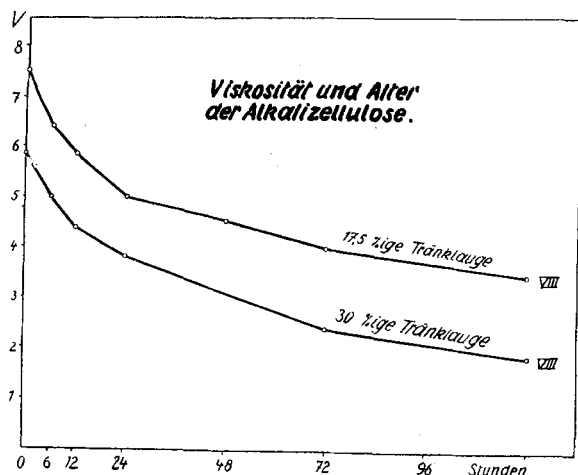


Abb. 3.

So ist z. B. die Viscosität nach 120stündiger Vorreifezeit nur ungefähr halb so groß wie die ohne Vorreife hergestellte. Am stärksten wirkt die Vorreife in den ersten 24 Stunden. Erhöhte Tränklaugenkonzentration beschleunigt die Alterung.

Bezüglich der Wirkung des Luft-sauerstoffes sei auf das im vorhergehenden Abschnitt Gesagte hingewiesen.

V. Alterung von Viscoselösungen.

A. In Wasser peptisiert.

Nun wurde die Alterung der Viscoselösungen verfolgt, die aus Alkalicellulosen entstanden waren, welche

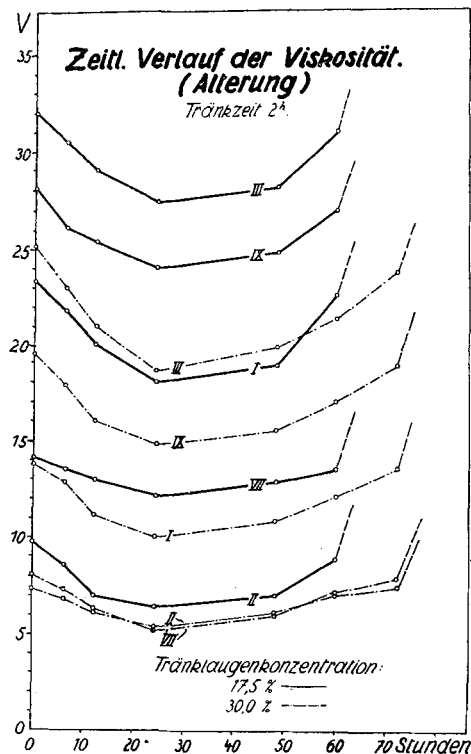


Abb. 4.

mit 17,5- und 30%iger Natronlauge dargestellt worden waren. Die Viscoselösungen enthielten alle 1 g Zellstoff in 200 cm³ Lösung und waren honiggelb bis gelbbraun. Die Alterung wurde viscosimetrisch verfolgt, und es zeigte sich, daß der zeitliche Verlauf der Viscosität bei allen Lösungen dasselbe Kurvenbild ergab.

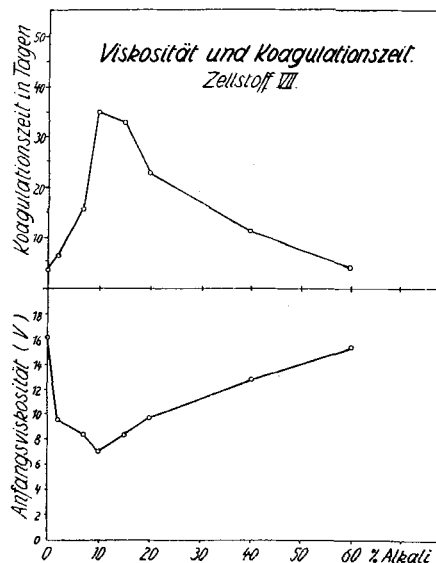


Abb. 5.

Die Viscosität sinkt 24 Stunden lang, steigt langsam wieder an, bis nach 60 Stunden (17,5%ige NaOH) bzw. 72 Stunden (30%ige NaOH) die Lösung koaguliert. Die Kurven für die verschiedenen Zellstoffe unterscheiden sich voneinander nur durch ihre verschiedene absolute Höhe gemäß ihrer verschiedenen hohen Anfangs-

viscosität. Auch durch eine längere Tränkzeit sowie höhere Tränklaugekonzentration wird nur die absolute Höhe der Viscositätskurve in dem schon beschriebenen Sinne verändert, nicht aber der Alterungsverlauf der Viscoselösung. Von dem sehr umfangreichen Versuchsmaterial wurde daher nur ein kleiner Teil in Abb. 4 mitgeteilt. Läßt man die durch die Koagulation entstandene Gallerte länger stehen, so tritt Synärese ein.

B. In Alkali peptisiert.

Bei Betrachtung der vorangehenden Kurven (Abb. 4) fällt auf, daß die mit 30%iger Natronlauge hergestellte Viscoselösungen durchweg eine längere Koagulationsdauer haben, als die mit 17,5%iger Lauge hergestellten. — Verfolgt man die Abhängigkeit der Viscosität bzw. der

Koagulationszeit der Viscoselösungen von der Konzentration der zur Peptisation der Viscose verwendeten Natronlauge, so erkennt man, daß bei 10% Alkali ein Minimum der Viscosität und ein Maximum der Koagulationszeit besteht.

Auch der Alterungsverlauf der in Alkali peptisierten Lösungen ist ein anderer als der in Wasser peptisierten. Während die Viscosität dieser Lösungen, die nach 24 Stunden ihr Minimum erreicht hatte, im weiteren Verlaufe wieder anstieg (Abb. 4), blieb bei den mit Alkali versetzten Lösungen die Viscosität lange Zeit konstant, um dann plötzlich und steil anzusteigen.

Bezüglich der Wirkung des Sauerstoffes verweisen wir auf das früher Gesagte. [A. 145.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Beiträge zur Kenntnis der Kakaobutter. II.: Die partielle Jodzahl der Fette, insbesondere der Kakaobutter.

(Studien auf dem Fettgebiet, 15. Mitteilung.)

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN,

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 17. August 1929.)

Aus Rhodanzahl und Jodzahl läßt sich in der früher beschriebenen Weise die prozentuale Zusammensetzung der ungesättigten Bestandteile der meisten Fette ermitteln. Dieser erste Schritt vom Kennzahlensystem zur systematischen Fettanalyse in einer für den täglichen Gebrauch geeigneten Form ist an dem Beispiel der Kakaobutter in der vorigen Mitteilung geschildert worden¹⁾. Die Bestimmung der Rhodanzahl hat aber vorerst noch zwei Nachteile. Einmal kann die Rhodanlösung nicht längere Zeit auf Vorrat gehalten werden, zum anderen ist die Einwirkungsdauer von 24 Stunden für manche Zwecke, z. B. die laufende Kontrolle der Fetthydrierung, zu lang. Infolgedessen wurde das anfängliche Ziel, die partielle Absättigung mit Halogenen zu erreichen, weiter verfolgt.

Wenn man von mehreren Doppelbindungen einer Fettsäure nur einen Teil mit Halogen absättigen will, so ist es nötig, dessen Aktivität in geeigneter Weise zu regeln. Von den Faktoren, die hier in Frage kommen²⁾, ist für praktische Zwecke die Beeinflussung durch den Zusatz von Fremdstoffen in erster Linie wichtig. Im vorliegenden Fall sollte Brom durch den Zusatz von Stoffen, die mit ihm in lockere Bindung treten, in seiner Aktivität derart abgeschwächt werden, daß die Anlagerung an Fette analog der des Rhodans verläuft. Die so auf bromometrischem Weg ermittelte, tunlichst mit der Rhodanzahl übereinstimmende Konstante soll als partielle Jodzahl bezeichnet werden. Die nachstehenden Versuche sind in Gemeinschaft mit Fräulein Dr. Lutenberg ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial diente die bei der Jodzahlbestimmung bewährte Lösung des Broms in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist. In dieser ist das Halogen im Vergleich zu anderen Bromlösungen in seiner Aktivität abgeschwächt. Substitutionsreaktionen treten bei der Einwirkung auf Fette nicht ein, aber die Addition führt zu Werten, die mit den üblichen Jodzahlen übereinstimmen. Zur Mäßigung der Reaktion wurden daher zahlreiche Zusätze anorganischer und

organischer Stoffe geprüft. Bei diesen Versuchen erwies sich bisher nur die gleichzeitige Anwendung von Jod — unter genauer Regelung der übrigen Faktoren, vor allem Konzentration, Versuchsdauer und Fettleösungsmittel — als aussichtsreich. Setzt man einer $n/10$ -Lösung von Brom und Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist, die dem Brom äquivalente Menge Jod hinzu, so erweist sich die Aktivität einer derartigen Lösung bei Substitutions- oder Additionsreaktionen um einen weiteren Grad abgeschwächt. Salicylsäure liefert mit wäßriger Bromlösung ein Tetra-bromid, mit methylalkoholischer Natriumbromid enthaltender Bromlösung ein Dibromid (das auf diesem Wege auch präparativ zu gewinnen ist³⁾), es tritt aber keine Reaktion, bei sonst gleichen Bedingungen, ein, wenn außerdem Jod zugegen ist. Ähnliche Ergebnisse wurden bei dem Studium anderer Additions- und Substitutionsreaktionen erzielt.

Über die erste Anwendung der neuen Lösung auf dem Fettgebiet ist bereits an anderer Stelle⁴⁾ berichtet und auf den Chemismus der stark herabgeminderten Halogenaktivität eingegangen worden. Bei diesen Versuchen handelte es sich um die Analyse von Holzölen. Die partiellen Jodzahlen entsprachen innerhalb geringer Fehlergrenzen den Rhodanzahlen. Am Glycerid der β -Elaeostearinsäure wurde bestätigt, daß das Halogen, wie das Rhodan, nur eine der drei Doppelbindungen der Fettsäure angriff. Bei der nachstehend beschriebenen Untersuchung anderer Fette erwiesen sich aber die Ergebnisse und die grundlegenden Reaktionen als weniger einfach.

Die Herstellung der Lösung — zahlreiche Vorversuche, die zu dieser führten, können hier nicht gebracht werden — geschah wie folgt:

Methanol „Kahlbaum“ wird mit Natriumbromid (bei 130° völlig getrocknet und staubfein zerrieben) gesättigt. Hierzu wird aus einer Feinburette die der 1/10 Normalität entsprechende Menge Brom „Kahlbaum“ hinzugefügt (für 1 l 2,55 cm³). Außerdem wird die 1/10 Normalität entsprechende

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 402 [1929].

²⁾ Siehe H. P. Kaufmann u. E. Hansen-Schmidt, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 32 [1925].

³⁾ Diss. A. Kormann, Jena 1927.

⁴⁾ H. P. Kaufmann und Ch. Lutenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 392 [1929].