

Hypothese widersprechen übrigens auch andere Thatsachen, sodass ich dieselbe, ohne eingehende Versuche, nicht weiter besprechen werde.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich eine ganze Reihe von Versuchen angestellt habe über die pyrogenetische Zersetzung von Alkoholen in Gegenwart verschiedener Metalloxyde: Eisenoxyd, Mangan- und Blei-Superoxyd, Zinndioxyd, Kupfer- und Zink-Oxyd u. a. Ebenso sind zur Aufklärung der Bildung verschiedener Nebenproducte bei der Zersetzung von Alkoholen entsprechende Versuche mit Kohlenwasserstoffen, Aethern und anderen organischen Verbindungen ausgeführt worden. Die Resultate dieser Versuche werden in nächster Zeit veröffentlicht werden.

<sup>25. September</sup>  
<sup>8. October</sup> 1901. St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

### 533. A. Nastukoff: Notiz über die Oxycellulosen.

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Wie bekannt, bezeichnet man die beim Kochen von Cellulose oder cellulosehaltigem Material mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3 entstehenden, ammoniaklöslichen Oxycellulosen als  $\beta$ -Oxycellulosen. Bei ihren ersten Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen erhielten Cross und Bevan<sup>1)</sup> aus Baumwolle und ähnlichen Stoffen nur eine Ausbeute von 30 pCt, während der Rest des Materials zu Oxalsäure verbrannte. Auf Grund dieser Ausbeute, sowie der Eigenschaften der  $\beta$ -Oxycellulose (dieselbe färbt sich mit Chlorzinkjod violett) kamen Cross und Bevan zu dem Schluss, dass das Molekül der Cellulose aus einem beständigen Kern und secundären, leicht oxydirbaren Gruppen bestehen dürfte, deren Entfernung den chemischen Charakter der Cellulose nicht wesentlich verändert.

Ähnliche Ausbeuten von rund 30 pCt. wurden später von Bull<sup>2)</sup> und anderen Autoren erzielt. Im Jahre 1899 erschien jedoch eine Untersuchung von v. Faber und Tollens<sup>3)</sup>, nach welcher die Ausbeute an  $\beta$ -Oxycellulose aus Baumwolle 70 pCt. beträgt.

Bei meinen Versuchen habe ich stets mehr als 90 pCt. Ausbeute an  $\beta$ -Oxycellulose erzielt, wenn ich wie folgt verfuhr: Auf 1 Gewichtstheil schwedisches Filtrirpapier von Schleicher & Schüll nahm ich nur ca.  $2\frac{1}{2}$  Gewichtstheile Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3, sodass das Papier kaum nass erschien, und erhitze in einem Kolben

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 43, 22 [1883].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 71, 1090 [1897].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2589 [1899].

mit Rückflusskühler 1 Stunde auf dem Wasserbade; dann entfernte ich die Salpetersäure durch Absaugen der Masse auf einer Nutsche und wusch die  $\beta$ -Oxycellulose mit kleinen Mengen Wasser aus.

Diese  $\beta$ -Oxycellulose war in siedendem Ammoniak völlig löslich; die concentrirte Lösung sah wie Milch aus.

Als ich an Stelle von nur  $2\frac{1}{2}$  Gewichtstheilen Salpetersäure 25 Gewichtstheile der Säure anwendete, sank die Ausbeute an  $\beta$ -Oxycellulose auf 70 pCt. Die weitere Oxydation der  $\beta$ -Oxycellulose zu Oxalsäure ist also die Ursache der kleineren Ausbeute, und die oben angeführte Hypothese von Cross und Bevan steht demnach in keinem Zusammenhang mit der Bildung der  $\beta$ -Oxycellulose.

In der citirten Abhandlung aus dem Jahre 1883 deuten Cross und Bevan an, dass die  $\beta$ -Oxycellulose überhaupt keine oder höchstens sehr unbeständige Verbindungen mit metallischen Basen eingeht, weil beim Verbrennen der von ihnen mit Chlorbaryum erhaltenen Niederschläge nur Spuren von Asche zurückblieben. Ich habe diese Versuche wiederholt und dabei feststellen können, dass die Angaben von Cross und Bevan nicht zutreffend sind, denn ich erhielt hierbei Baryumsalze der  $\beta$ -Oxycellulose mit ca. 5 pCt. Baryum. Bei meinen Versuchen löste ich die  $\beta$ -Oxycellulose in Ammoniak und liess die filtrirte Lösung so lange im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, bis sie kein freies Ammoniak mehr enthielt. Dann fällte ich in der Hitze mit Chlorbaryum, wusch den Niederschlag mit heissem Wasser aus und wiederholte letztere Operation mit dem getrockneten und hierauf fein zerriebenen Präparat.

Nach dem Trocknen bei  $105-110^{\circ}$  wurde eine abgewogene Menge des so gewonnenen Baryumsalzes der  $\beta$ -Oxycellulose in einem Tiegel versacht, der Rückstand mit Schwefelsäure durchtränkt und geglüht. Die folgenden Analysen geben die mit zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparaten erhaltenen Resultate:

I. 0.791 g Sbst.: 0.066 g  $\text{BaSO}_4 = 4.91$  pCt. Ba.

II. 0.885 g Sbst.: 0.088 g  $\text{BaSO}_4 = 5.84$  pCt. Ba.

Die  $\gamma$ -Oxycellulosen<sup>1)</sup> bilden Baryumsalze mit anderem Baryumgehalt als die  $\beta$ -Oxycellulosen. Als ich wässrige Lösungen des Natriumsalzes einer  $\gamma$ -Oxycellulose, welche mit Chlorkalk dargestellt war, mit Chlorbaryum fällte, erhielt ich ein Baryum Salz, das die folgenden Analysenzahlen gab:

I. 0.849 g Sbst.: 0.017 g  $\text{BaSO}_4 = 1.18$  pCt. Ba.

II. 0.796 g Sbst.: 0.013 g  $\text{BaSO}_4 = 0.96$  pCt. Ba.

Fasst man die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxycellulosen als einwerthige Säuren auf, so kann man auf Grund dieser Analysen deren niedrigstes Molekulargewicht berechnen. Man erhält dabei für die  $\beta$ -Oxycellulose aus

<sup>1)</sup> Nastukoff, diese Berichte 34, 719 [1901].

Analyse I die Zahl 1353, entsprechend  $8 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{5.35}$  und aus Analyse II die Zahl 1104, entsprechend  $7 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{5.35}$ . Für die  $\gamma$ -Oxycellulose ergibt sich aus Analyse I das Molekulargewicht  $5751 = 35 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{5.25}$  und aus Analyse II das Molekulargewicht  $7066 = 42 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{5.25}$ . Letztere Werthe liegen den für die  $\alpha$ -Oxycellulose<sup>1)</sup> ermittelten sehr nahe.

Die Merkmale, welche die  $\beta$ -Oxycellulosen von den  $\gamma$ -Oxycellulosen unterscheiden, lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Die  $\beta$ -Oxycellulosen und ihre Salze sind hart; die  $\gamma$ -Oxycellulosen und deren Salze sind spröde. 2. Der Baryumgehalt beträgt bei den Baryumsalzen der  $\beta$ -Oxycellulosen ca. 5 pCt., bei den Baryumsalzen der  $\gamma$ -Oxycellulosen nur ca. 1 pCt. 3. Beim Einengen von wässrigen Lösungen der Natriumsalze der  $\gamma$ -Oxycellulosen auf dem Wasserbade oder im Exsiccator hinterbleiben glänzende, vom Glase leicht abtrennbare Häutchen. Beim Eindampfen von Lösungen der Natrium-, sowie der Ammonium-Salze der  $\beta$ -Oxycellulosen bilden sich derartige Häutchen nicht. Lässt man jedoch die Lösungen im Exsiccator eintrocknen, so bilden sich zwar Häutchen, doch sind dieselben von etwas anderem Habitus als bei den  $\gamma$ -Oxycellulosen. Im Gegensatz zu den Salzen der  $\gamma$ -Oxycellulosen büssen die Natriumsalze der  $\beta$ -Oxycellulosen durch Trocknen bei  $80-110^\circ$  viel von ihrer Löslichkeit ein. Die Ammoniumsalze der  $\beta$ -Oxycellulose, die man durch Eindunstenlassen ammoniakalischer Lösungen der  $\beta$ -Oxycellulosen im Exsiccator über Schwefelsäure erhält, sind zunächst in heissem Wasser völlig löslich; nach dem Trocknen bei  $80^\circ$  lösen sie sich nicht mehr in Wasser, wohl aber noch in Ammoniak; nach dem Trocknen bei  $80-110^\circ$  geht auch die Löslichkeit in Ammoniak erheblich zurück. Die Löslichkeit der  $\gamma$ -Oxycellulosen in Ammoniak ist noch nicht näher untersucht, scheint aber nur gering zu sein.

Hiermit möchte ich meine vorläufige Mittheilung<sup>2)</sup> über die Oxycellulosen zum Abschluss bringen; in der nächsten Zeit gedenke ich, mich nur mit der Frage zu beschäftigen, ob der Zucker, welchen ich bei der Hydrolyse der Oxycellulose erhalten habe<sup>3)</sup>, mit der Cellose von Skraup und König<sup>4)</sup> identisch ist oder nicht.

Laboratorium f. technische Chemie. Techn. Hochschule. Aachen.

<sup>1)</sup> Nastukoff, diese Berichte 33, 2237 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 719 [1901]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 720 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 1115 [1901].