

**70. H. Wichelhaus und W. Vieweg:
Zur Kenntnis der Cellulose.**

(Vorgetr. in der Sitzung vom 10. Dezember 1906; eingeg. am 31. Januar 1907.)

Die merkwürdige Beobachtung, welche John Mercer im Jahre 1844 an der Baumwolle machte und im Jahre 1850 patentierte, bestand zunächst darin, daß die Cellulose, wenn man sie mit Natronlauge von gewisser Stärke bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und nachher auswäscht, bis das Natron wieder entfernt ist, größere Festigkeit zeigt und gewisse Farbstoffe besser annimmt.

Nachdem sich später noch herausgestellt hatte, daß die so veränderte Baumwolle durch Strecken höheren Glanz bekommt, hat das Mercerisieren große Bedeutung erlangt.

Die Erklärung, welche Mercer für den Vorgang gegeben hat, ist aber nicht so allgemein als richtig anerkannt. Er nimmt an, daß die Cellulose sich mit Natron verbindet und nachher in Form eines Hydrats von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ zurückbleibt. Für die Natriumverbindung sind verschiedene Formeln von ihm und von Gladstone¹⁾ aufgestellt worden: $(C_6H_{10}O_5)_2Na_2O$ und $(C_6H_{10}O_5)_4Na_2O$.

Nun sind ja Metallverbindungen der Kohlenhydrate im allgemeinen nichts Seltenes. Besonders genau untersucht wurden die Saccharate von Strontium und Calcium, aber auch Abkömmlinge der Cellulose, welche Blei enthalten, sind beschrieben worden. Mulder²⁾ führt eine Formel $(C_6H_{10}O_5)PbO$ für die letzteren an.

Wir haben daher versucht, solche Abkömmlinge mit Hilfe von Barium- und Strontiumhydroxyd zu erhalten. Es ergab sich, daß von Cellulose (in Form von Watte) aufgenommen wurden:

3.82 % $Ba(OH)_2$ aus $\frac{1}{5}$ -n. Barytlösung bei 0°.

2.18 % $Sr(OH)_2$ aus $\frac{1}{10}$ -n. Strontianlösung bei 0°.

Stöchiometrische Verhältnisse sind aber daraus nicht abzuleiten.

Die Einwirkung der Alkalien auf Cellulose bleibt also die am besten studierte und auffallendste. Infolgedessen wird auch die Ansicht vertreten, daß die pflanzliche Faser bei dieser Behandlung nur eine Oberhaut, die *cuticula*, verliere.

Dieser Auffassung haben insbesondere Fränkel und Friedländer das Wort geredet³⁾.

Der Vorgang würde also demjenigen der Behandlung von Seide mit Seifenlauge entsprechen; denn auch die Seide wird, wenn man sie entschält, zur Aufnahme von Farbstoffen besser geeignet.

¹⁾ Jahresber. für Chem. 1852, 823. ²⁾ Jahresber. für Chem. 1863, 566.

³⁾ Mitteilungen des K. K. Techn. Gewerbemuseums, Wien 1898, 326.

Andererseits ist in der Sprengstofftechnik bekannt, daß der Verschiedenheit natürlicher und mercerisierter Baumwolle physikalische Unterschiede der daraus erhaltenen Nitrate entsprechen, d. h. Verschiedenheit der Viscosität und ähnlicher Eigenschaften¹⁾.

Es fragte sich also, ob in chemischer Beziehung zahlenmäßig bestimmbare Unterschiede hervortreten, wenn man sich nicht nur an die besondere Form der Baumwolle hält, sondern überhaupt natürliche und mercerisierte Cellulose den gleichen Reaktionen aussetzt.

Solche Unterschiede fanden wir bei der Esterbildung mit Hilfe von Salpetersäure und von Benzoesäure. Als Cellulose wurde Baumwolle in den verschiedenen Gebrauchsformen und gebleichtes Flachsgarn, wie es die Versuchsanstalt zu Sorau in vortrefflicher Beschaffenheit lieferte, benutzt.

Die Nitrate aus mercerisierter Cellulose enthalten bedeutend mehr in Alkohol-Äther lösliches Produkt, wie die unter gleichen Bedingungen hergestellten und gleichen Stickstoffgehalt zeigenden Nitrate aus natürlicher Cellulose. Die folgende Tabelle gibt die zahlenmäßigen Belege, aus 4 Versuchen abgeleitet.

	Unmittelbar nitriert enthielt		mercerisiert und dann nitriert enthielt	
	1. Stick- stoff	2. in Äther- Alkohol lösl. Produkt	1. Stick- stoff	2. in Äther- Alkohol lösl. Produkt
	%	%	%	%
Verbandwatte {	13.00		13.40	
	13.36	3.6	13.36	10.6
Baumwolle aus Schieß- wollfabrik A.	13.20	6.4	13.26	9.8
Baumwolle aus Schieß- wollfabrik B.	13.25	2.1	13.12	4.6
Flachs aus der Anstalt in Sorau	12.71	10.0	12.69	19.02

Die Zahlen erinnern an die Beobachtung von Lunge und anderen Forschern²⁾, daß nicht nur niedrig nitrierte Baumwollen zu den in Alkohol-Äther löslichen gehören, sondern auch höhere Nitrate. Man sieht deutlich, daß bei gleichem Stickstoffgehalt Verschiedenheiten chemischer Art hervortreten.

Andere, aber nicht weniger große Unterschiede ergaben sich bei der Bildung von Benzoesäureestern. Die mercerisierten Cellulosen

¹⁾ Privatmitteilung von Hrn. W. Will.

²⁾ Escales, Schießbaumwolle, S. 168.

nehmen bedeutend größere Mengen des Benzoesäurerestes, C_7H_5O , auf, als die natürlichen.

Dies zeigt die folgende, aus 6 Versuchen abgeleitete Tabelle:

Ausbeute an Benzoaten nach Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge aus 100 Teilen Cellulose

	vor der Mercerisierung	nach der Mercerisierung
Watte	112	139 Teile
Flachs	121	137 »

Im ganzen scheint uns also die Annahme berechtigt, daß die Veränderung, welche Cellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur ist.

71. Franz Fischer und Hans Marx: Über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsperoxyd.

Zweiter Teil.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1907.)

Wir haben vor kurzem in diesen Berichten¹⁾ den Einfluß der Trocknung und der Abkühlungsgeschwindigkeit mitgeteilt, den wir bei der thermischen Bildung des Ozons, des Stickoxyds und des Wasserstoffsperoxyds beobachtet haben.

Wir wollen nun den Einfluß der Stiftemperatur, den Einfluß der Spaltform und den der Temperatur der aufgeblasenen Luft besprechen. Auch über Versuche, bei denen wir Sauerstoff an Stelle von Luft benutzten, können wir berichten.

7. Einfluß der Stiftemperatur auf die Ozonausbeute.

Mit der im ersten Teile dieser Arbeit S. 3639 beschriebenen Apparatur haben wir mit Phosphorperoxyd getrocknete Luft auf einen Nernststift geblasen. Als Ausströmungsöffnung diente der Spalt Nr. 1, ein Platinspalt von 10 mm Länge und 0.1 mm Breite.

Der Druck, unter dem die Luft ausströmte, betrug konstant 10 mm Hg = 130 mm Wasser, und dies entspricht einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 44 m/sec.

Geändert wurde diesmal von Versuch zu Versuch die Strombelastung und damit die Temperatur des Stiftes. Die jeweilige Strom-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3631 ff. [1906].