

glucinreagens, doch hat dies keinen Erfolg gehabt, denn ein dem Bialchen Reagens analog zusammengesetztes, eisenhaltiges Phloroglucinreagens gab nicht die schön violettrote »Pentosenreaktion«, sondern eine mehr schmutzig-rote Trübung, und der Spektralstreifen, welcher jetzt auf der Na-Linie lag, war weniger schön als der gewöhnliche, rechts vom Na liegende »Pentosenstreifen«.

### 658. Carl G. Schwalbe: Zur Kenntnis der Hydrocellulosen.

(Eingegangen am 4. November 1907.)

In Nr. 6 dieser Berichte<sup>1)</sup> habe ich einiges über das Reduktionsvermögen verschiedener Cellulosearten mitgeteilt. Die dort ausgesprochene Vermutung, daß man in Rücksicht auf die verschiedene Reduktionskraft die durch Alkalibehandlung entstehenden Celluloseabkömmlinge von den vermittels Säuren darstellbaren unterscheiden müsse, hat sich im weiteren Fortgang der Untersuchung bestätigen lassen. Insbesondere zeigt sich bei den Kunstseiden deutlich, wie je nach Darstellungsweise Reduktionsvermögen auftritt oder nicht. Die in meiner früheren Mitteilung erwähnten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Kupferzahl der Kunstseiden haben sich wenigstens annähernd dadurch überwinden lassen, daß man zunächst ohne Rücksicht auf die Blaufärbung des Kunstseidenmaterials die reduzierte Kupfermenge durch Ausziehen mit verdünnter Essigsäure<sup>2)</sup> feststellte und nach gründlichem Auswaschen die Kunstseide sich in der Wärme nochmals mit Fehling-Lösung sich vollsaugen ließ. Wurde nach dem Auswaschen mit Wasser die blaue Kupfer-Cellulose-Alkaliverbindung wieder mit Säuren zerstört und der Kupfergehalt der sauren Lösung bestimmt, so ergab die Differenz der zwei Kupferzahlen die wirkliche Reduktionskraft der Kunstseide. Aus der unten folgenden Tabelle sieht man nun, daß Viscoseseide und Glanzstoff beide äußerst niedrige Kupferzahlen zeigen, während Chardonneseide dem gegenüber einen relativ hohen Wert liefert. Bei ersteren Kunstseidenarten aber ist die Cellulose mit Ausschluß von Säuren mit Hilfe von Alkalien in Lösung gebracht, bei letzterer Kunstseide kommen nur Säuren zur Verwendung. Die Tabelle weist ferner eine Reihe von Werten für Hydrocellulosen verschiedener Darstellungsweise auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1347—1851 [1907].

<sup>2)</sup> Salpetersäure darf nicht genommen werden, da sie Oxycellulosenbildung hervorruft und die Oxycellulose neue Kupfermengen niederschlägt.

Alle diese Hydrocellulosen zeigen mehr oder minder großes Reduktionsvermögen, im Gegensatz zu den Angaben von Vignon u. a., daß Hydrocellulose kein oder nur ganz geringes Reduktionsvermögen habe<sup>1)</sup>. Das Reduktionsvermögen der mercerisierten Baumwolle ist dem gegenüber verschwindend klein, sie kann, auch aus noch unten zu erwähnenden Gründen, nicht mit der Hydrocellulose identisch sein. Häufig wird Verbandwatte als reinste Form der Baumwollcellulose angesehen. Wie aus ihrem Reduktionswert hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Eine viel reinere Form von Cellulose stellen die sorgfältig gebleichten Gewebe dar, wie sie für die Zwecke der Textilindustrie als Baumwollsatin u. dergl. in den Handel kommen<sup>2)</sup>.

Nr.	Material	Kupferzahl
1	Baumwollsatin, gebleicht und ausgekocht . . . . .	0.014
2	Verbandwatte . . . . .	1.6
3	Mercerisierter gebleichter <sup>3)</sup> Baumwollsatin . . . . .	0.4
4	Mercerisiertes Makogarn . . . . .	1.6
5	Viscoseseide . . . . .	0.8
6	Pauly-Seide »Glanzstoff« . . . . .	0.9
7	Chardonneseide . . . . .	3.1
8	Pergament aus Baumwollsatin . . . . .	1.9
9	Technisches Pergament . . . . .	4.2
10	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit Schwefelsäure von 55% . . . . .	3.9
11	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit konzentrierter Salzsäure . . . . .	4.0
12	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit 3-prozentiger Schwefelsäure . . . . .	5.6
13	Hydrocellulose aus Verbandwatte mit 3-prozentiger Schwefelsäure . . . . .	5.2
14	Hydrocellulose aus mercerisiertem Baumwollsatin mit 3-prozentiger Schwefelsäure . . . . .	8.8
15	Oxycellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk . . . . .	7.6
16	Oxycellulose aus Baumwollsatin mit Natriumhypochlorit und Kohlendioxyd . . . . .	34.9

Ergibt sich nun zwar schon aus der Bestimmung des Reduktionsvermögens die Verschiedenheit der Hydrocellulose von der mit Alkalien behandelten Cellulose, so war es doch wünschenswert, die für

<sup>1)</sup> Hr. Prof. Dr. Häussermann machte mich dankenswerterweise darauf aufmerksam, daß schon Vignon das Reduktionsvermögen quantitativ bestimmt hat. Da Vignons Zahlen (Compt. rend. 1900, 131; 1897, 531) sich jedoch fast nur auf Oxycellulosen beziehen, sollen sie erst in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

<sup>2)</sup> Der benutzte Baumwollsatin wurde durch das hiesige Institut für Organische Chemie von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main bezogen, ausgekocht und in einem Papierholländer vermahlen.

<sup>3)</sup> Im Laboratorium mit Natronlauge behandelt.

letztere von Cross und Bevan u. a. befürwortete Auffassung als einer Hydratcellulose womöglich durch direkte Bestimmung des »Hydratwassers« zu stützen. Man hat bisher aus den Daten der Analyse bzw. der Natronlaugenaufnahme die mercerisierte Baumwollcellulose als eine Hydratcellulose etwa von der Formel  $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$  aufgefaßt. Es war nicht ausgeschlossen, daß bei höheren Temperaturen als  $100^\circ$  dieses jedenfalls nichthygroskopische Wasser abgespalten wurde. Ein Erhitzen im indifferenten Gasstrom<sup>1)</sup> oder im Vakuum erschien nicht völlig einwandfrei, da es sehr schwierig sein dürfte, die Capillaren der Baumwollzelle völlig luftfrei zu erhalten. Blieb aber Luft darin, so konnte ein Erhitzen bei Gegenwart von Luftsauerstoff chemische Veränderungen der Cellulose hervorrufen. Als ein bequemeres, indifferentes Medium erwies sich wasserfreies, siedendes Toluol bzw. Xylol. Erhitzt man Cellulose, am besten in Form eines dünnen Papiers, mit Toluol zu lebhaftem Sieden, so geht alles vorhandene Wasser mit den ersten Anteilen des Kohlenwasserstoffs über. Hat man in einer Vorlage eine gewogene Menge von Chlorcalcium, so kann nach Entfernung des Kohlenwasserstoffs aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciums auf den Wassergehalt der Cellulose geschlossen werden. In einer zweiten Probe der Cellulose muß man nun noch die hygroskopische Feuchtigkeit bei  $100\text{--}105^\circ$  bestimmen. Durch Subtraktion beider Werte ergibt sich dann unter Umständen ein Plus an Wasser bei der Toluolprobe. So z. B. bei der mercerisierten Baumwolle. Es mag dahingestellt bleiben, ob die mercerisierte Baumwolle ein wohldefiniertes Hydrat ist, jedenfalls enthält sie mehr Wasser als gewöhnliche Baumwolle, mehr auch als die Hydrocellulose. Versucht man aus den gefundenen Prozentzahlen eine Umrechnung auf Moleküle, so erhält man für mercerisierte Baumwolle die Formel  $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$ , für Hydrocellulose  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$  in Übereinstimmung mit der Annahme von Gladstone<sup>2)</sup>, bzw. Ost<sup>3)</sup>, während gewöhnliche Baumwollcellulose durch Toluolbehandlung kaum mehr Wasser abgibt als bei  $100^\circ$ . Die Hydrocellulose ist also schwächer hydratisiert als die mercerisierte Cellulose. Ist die Toluolmethode geeignet für quantitative Bestimmung des Hydratationsgrades, so ergibt das Verhalten zu Chlorzinkjodlösung oder weniger gut Jod-Jodkaliumlösung eine qualitative Probe. Die stark hydratisierten Cellulosen färben sich mit diesen Reagenzien schwarzblau und ver-

<sup>1)</sup> Cross und Bevan, die gewöhnliche Baumwollcellulose im Kohlen säurestrom auf  $120^\circ$  erhitzten, konnten eine erhöhte Wasserabspaltung nicht beobachten; jedoch wohl bei gelatinöser Cellulose. »Cellulose«, London 1895, 4.

<sup>2)</sup> Gladstone, Journ. Chem. Soc. 5, 7 [1852].

<sup>3)</sup> Ost, Ztschr. für angew. Chem. 1906, 994.

lieren die Färbung nur allmählich. Allerdings sind graduelle Unterschiede vorhanden; so entfärbt sich Pauly-Seide so viel rascher als Viscoseseide, daß die Reaktion als rasches und einfaches Mittel zur Unterscheidung dieser beiden Kunstseidenarten dienen kann<sup>1)</sup>. Die Hydrocellulosen aber geben mit den genannten Reagenzien entweder keine oder durch Wasser fast momentan zerstörbare Färbungen.

Unter Berücksichtigung des Reduktionsvermögens und der Hydratzahlen kann man ungezwungen schließen, daß kalte, konzentrierte Alkalien die Cellulose hydratisieren<sup>2)</sup>, während Säuren zwar bei hoher Konzentration zunächst auch eine hydratisierende Wirkung ausüben<sup>3)</sup>, diese aber äußerst rasch gefolgt oder begleitet wird von einer hydrolysierenden Wirkung. So erklärt sich die Zwischenstellung des Pergamentes, das, aus einwandfreiem Rohmaterial mit einer Säure von 77 % bereitet, ein relativ kleines Reduktionsvermögen hat, weil die Säure zunächst nur hydratisiert und durch rasches Auswaschen der unvermeidliche Hydrolyseprozeß schnell unterdrückt wird. Bei den Nr. 10, 11, 12 der Tabelle zeigt sich deutlich der Einfluß der Konzentration der Säure.

Die relativ hohe Kupferzahl der Chardonnetseide muß auf die unvermeidliche Oxydationswirkung der Salpetersäure zurückgeführt werden, auf Bildung von Oxycellulose; auch hier ist der Einfluß verdünnter Säure auf das Reduktionsvermögen, wie Lunge<sup>4)</sup> nachgewiesen hat, stärker als bei konzentrierter Säure.

Die angeführten Tatsachen erlauben, unter Berücksichtigung des Färbvermögens, die folgende Einteilung der Celluloseabkömmlinge:

1. Cellulosen und Hydrate: kein oder geringes Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe;
2. Hydrocellulosen und ev. Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe.
3. Oxycellulosen und ev. Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe.

Zur ersten Klasse gehören mercerisierte Baumwolle, Pauly- und Viscose-Seide, zur dritten Klasse die Chardonnetseide.

Eine nähere Charakterisierung der Hydro- und Oxycellulosen ist vorderhand noch unmöglich. Die Untersuchung wird fortgesetzt und

<sup>1)</sup> Schwalbe, Färber-Ztg. 18, Nr. 273 [1907]. Chardonnetseide ist leicht erkennbar an ihrem Reduktionsvermögen.

<sup>2)</sup> Heiße, verdünnte Alkalien bei Gegenwart von Luftsauerstoff scheinen Oxycellulosen zu bilden; heiße, konzentrierte Alkalien führen nach Bumcke und Wolfenstein zur Acidcellulose (vergl. diese Berichte 32, 2499 [1899]).

<sup>3)</sup> Man kann ja auch mit Säuren mercerisieren.

<sup>4)</sup> Lunge und Bebie, Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 510.

wird auf die Oxycellulosen ausgedehnt werden. Es steht zu hoffen, daß man mit Hilfe der Toluolmethode den Hydratzustand der Cellulose<sup>1)</sup> und damit ihre Eignung für Zwecke der Kunstseiden- und Nitrocellulose-Industrien (Kollodium, Schießbaumwolle, Celluloid) wird erkennen können, ferner daß diese Methode neben der Bestimmung des Reduktionsvermögens eine nähere Charakterisierung der zahlreichen Hemicellulosen des Pflanzenreichs gestatten wird.

Die vorstehende, in ihren Hauptergebnissen mitgeteilte Untersuchung wird ausführlich mit den experimentellen Daten in der »Zeitschrift für angewandte Chemie« veröffentlicht werden. Für eifrige und geschickte Durchführung der zahlreichen erforderlichen Versuche möchte ich Hrn. cand. chem. R. Neubauer auch an dieser Stelle verbindlichen Dank sagen.

Darmstadt, den 3. November 1907, Institut für Organ. Chemie.

#### 654. D. Vorländer: Über Polymorphie der Flüssigkeiten.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 17. Oktober 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Nachdem festgestellt war, daß der krystallinisch-flüssige Zustand von chemisch-konstitutiver Natur ist<sup>2)</sup>, drängte sich die Frage auf, ob die krystallinisch-flüssigen Modifikationen chemisch isomer mit den amorph-flüssigen und den krystallinisch-festen Formen sind. Die nächstliegende Annahme ist, daß die verschiedenen flüssigen Formen stereoisomer sind, weil die meisten krystallinisch-flüssigen Substanzen ungesättigte, Stereoisomerie ermöglichende Gruppen enthalten.

#### Isomerie.

Anfangs schien die Lösung der Aufgabe sehr einfach zu sein; es bedurfte des Nachweises, daß Verbindungen mit C:C oder C:N und mit gleichen Substituenten, welche *cis-trans*-Isomerie ausschließen, trotzdem krystallinisch-flüssig sind. Bei diesen Versuchen ergab sich,

<sup>1)</sup> Die von Vieweg (diese Berichte **40**, 3876—3883 [1907]) angegebenen »Mercerisationszahlen« gestatten anscheinend bis zu gewissen Grenzen ähnliche Schlüsse. Ich werde später Gelegenheit haben, auf die von Vieweg durchgeführten Bestimmungen des Aufnahmevermögens für Alkalien einzugehen.

<sup>2)</sup> Vorländer, diese Berichte **39**, 803 [1906]: **40**, 1415, 1966 u. 1970 [1907].