

Ausbeute. Es zeigte den von Otto und Rössing<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt.

Überführung von  $\beta$ -Naphthylsulfoxyd in Disulfid.

0.5 g Disulfoxyd werden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst. Man fügt zu der noch heißen Auflösung 1.5 ccm einer konzentrierten technischen Lösung von Natriumbisulfit, sowie 1—2 Tropfen Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.96$ ) und erwärmt noch ungefähr 20 Minuten auf dem Wasserbad. Sollte während dieser Zeit Bräunung unter Jodabscheidung stattfinden, so muß noch etwas Bisulfit zugefügt werden. Am Schluß der Reaktion beginnt die Abscheidung des gebildeten Naphthylsulfoxyds. Sie wird durch Zusatz von Wasser vervollständigt, worauf man abfiltriert, trocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei  $136^\circ$ , also  $3^\circ$  niedriger wie die ganz reine Verbindung. Aus den Mutterlauge erhält man durch Eindampfen eine kleine Menge von unverändertem Disulfoxyd; sonstige Reduktionsprodukte konnten nicht aufgefunden werden.

Freiburg i. B.

### 669. O. Miller: Zur Frage über die Konstitution der Natron-Cellulose.

(Eingegangen am 24. November 1908.)

In einer vor 3 Jahren erschienenen Abhandlung<sup>2)</sup> über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge, habe ich die Auffassung der Alkali-Cellulose als einer festen Lösung sehr wahrscheinlich gemacht. Diesem widersprechen nun bekanntlich die neueren Untersuchungen von Vieweg<sup>3)</sup>, welche die Existenz der Gladstone'schen Cellulose-Natronverbindung,  $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ , nachzuweisen suchen. Berücksichtigt man aber den Umstand, daß die Versuche von Vieweg sich nicht auf eine konstante Temperatur beziehen und, daß bei konstanter Temperatur die Resultate anders ausfallen könnten, so ist einzusehen, daß die Beweisführung von Vieweg hinfällig wird.

In dem Septemberhefte dieser Berichte hat nun Vieweg<sup>4)</sup> neue Versuche über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge ver-

<sup>1)</sup> Journ für prakt. Chem. [2] 47, 97.

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 361 [1905]; Chem.-Ztg. 1905; diese Berichte 40, 4903 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 40, 3876 [1907]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 41, 3269 [1908].

öffentlich. Bezugnehmend auf die Resultate meiner Untersuchung, welche die Existenz der Gladstoneschen Verbindung,  $C_{12}H_{18}O_{10}Na$ , in Zweifel gezogen haben, glaubt Vieweg seine diesem widersprechende Versuche wiederholen zu müssen, eine Aufgabe, deren Erledigung auf seine Bitte Hr. Dr. Haupt übernommen hatte. Die Resultate dieser Versuche, welche diesmal in aner kennenswerter Weise bei konstanter Temperatur angestellt worden sind, sollen nach Vieweg seine früheren Angaben »durchaus« bestätigt haben. Vieweg hat ferner für seine Versuchsreihen mit Cellulose und Natronlauge den Teilungskoeffizienten berechnet, findet ihn aber variabel, und da nach seinen Versuchen die Zusammensetzung der festen Phase bei Laugen von 16—24 % Natrongehalt fast genau dem stöchiometrischen Verhältnisse 1 : 1 entspricht, so sieht Vieweg zu dem Fehlen eines konstanten Teilungskoeffizienten einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der von ihm behaupteten Existenz der Gladstoneschen Verbindung.

Es ist nicht befremdend, daß die Zahlenwerte von Haupt mit denen der älteren Versuche von Vieweg nicht übereinstimmen, da doch die Versuchsbedingungen verschieden sind (eine konstante Temperatur gegen eine variierende); aber auffallend ist es, daß Vieweg dieses übersehen hat und wie früher seine Beweisführung auf die nicht einspruchsfreie ältere Versuchsreihe (Tabelle 3, S. 3272) zurückführt. Es war deshalb geboten, auch die neuen Zahlenwerte auf ihren Wert für die Ansichten von Vieweg zu prüfen, zumal Vieweg unterlassen hat, dies auszuführen. In dieser Gedankenrichtung habe ich das vorliegende Versuchsmaterial einer neuen Bearbeitung unterworfen, deren Resultate weiter unten mitgeteilt werden sollen.

Die Zahlenwerte der neuen Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 1 (nach Vieweg und Haupt).  
Aufnahme von NaOH durch Baumwolle aus Laugen bei 20°.

Laugenkonzentration		Baumwolle	
		Natronlauge	Kochsalz-Natronlauge
Beispiel 1	2 %	0.9	—
» 2	4 »	2.7	3.8
» 3	8 »	4.4	6.4
» 4	12 »	8.4	14.5
» 5	16 »	11.3	17.1
» 6	20 »	13.2	17.4
» 7	24 »	12.8	18.3

Als absorbierende Substanz diente bei diesen Versuchen bekanntlich eine Verbandwatte.

Der Teilungskoeffizient. Bei Berechnung der Werte  $\frac{C_1}{C}$  aus den Daten der neuen Versuchsreihe für die Reaktion zwischen Cellulose und Natronlauge glaubte ich die Resultate für die 8-prozentige Lauge nicht berücksichtigen zu müssen, denn der daraus berechnete Wert  $\frac{C_1}{C} = 0.0111$  ist weder mit den gleichberechtigten, nebenan liegenden Werten (für 4- und 12-prozentige Laugen) in irgend welche Beziehungen zu bringen,

NaOH %	$\frac{C_1}{C}$
4	0.0136
8	0.0111
12	0.0142,

noch wird er durch Beobachtungen in anderen Versuchsreihen (l. c. S. 3278) unterstützt. Das unerwartete Abfallen des Koeffizienten, bei der 8-prozentigen Lauge, ist demnach mit großer Wahrscheinlichkeit auf die nicht immer gleiche Beschaffenheit der zu den Versuchen angewandten Watte zurückzuführen. In der nachstehenden Tabelle bedeutet A die Prozent-Konzentration der ursprünglichen Lauge, D den Prozentgehalt an Natronhydrat in der festen Phase, C den Gehalt an NaOH in 150 ccm der flüssigen Phase,  $C_1$  den Gehalt an NaOH in 3 g Cellulose der festen Phase.

Tabelle 2.

A	B	C	$C_1$	$\frac{C_1}{C}$	Abweichungen in % von dem Mittelwerte 0.0139
2	0.9	2.973	0.027	0.0091	- 34.0
4	2.7	5.919	0.081	0.0136	- 0.45
12	8.4	17.748	0.252	0.0142	+ 2.1
16	11.3	23.661	0.339	0.0143	+ 2.8
20	13.2	29.604	0.396	0.0134	- 2.9
24	12.8	35.616	0.384	0.0107	- 23.0

Wie man sieht, ist der Wert  $\frac{C_1}{C}$  für die 4 mittleren Laugenkonzentrationen, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Versuchsfehler, genügend konstant. Die große Abweichung des Wertes  $\frac{C_1}{C}$  bei der 2-prozentigen Lauge — gegen 34 % von dem Mittel — dürfte aber nicht allein durch die Versuchsfehler zu erklären sein (obgleich für kleine Laugenkonzentrationen der methodische Fehler stark an-

wachsen wird), sondern er trägt zum Teil einen beständigen, von dem Versuchsfehler unabhängigen Charakter. Meine Versuche haben nämlich gezeigt (l. c.), daß durch mögliche Eliminierung dieser Fehler die Abweichung fast auf eine konstante Größe gebracht werden kann, aber auch, daß sie in diesem Falle, selbst bei einer 1-prozentigen Lauge, 10 % vom Mittel nicht mehr übersteigt. Mit einer gleichen Größe der Abweichung (wenn nicht mit einer kleineren) dürfte denn auch bei den Versuchen von Vieweg mit der 2-prozentigen Lauge zu rechnen sein.

Es ist bekannt, daß die Elektrolyten sehr stark von Wasser zurückgehalten werden, besonders bei Konzentrationen, wo sie als vollkommen dissoziiert anzunehmen sind. So hat Jakowkin<sup>1)</sup> gefunden, daß aus wäßrigen Lösungen Schwefelkohlenstoff weder HJ noch HJ<sub>3</sub> aufnimmt. Ebenso zeigen die Versuche von Nernst und Hohmann<sup>2)</sup> über die Verteilung der Trichloressigsäure — bekanntlich eines starken Elektrolyten — zwischen Wasser und Amylen, daß das Verhältnis der Konzentrationen sehr stark von der Verdünnung beeinflußt wird, und zwar in dem Sinne, daß bei schwachen Lösungen, wo die Dissoziation schon weit vorgeschritten ist, das Wasser dem Amylen fast alle Säure entzieht. Dem Wasser kommt demnach die Eigenschaft zu, die Ionen fast vollkommen zurückzuhalten. Läßt man für den Fall der Verteilung von Natronhydrat (eines gleichfalls starken Elektrolyten) zwischen Wasser und Cellulose eine gleiche Voraussetzung gelten, d. h. nimmt man an, daß die Dissoziation des Natronhydrates in Cellulose und Wasser nicht gleich ist, und sollten vorzüglich nur die nicht dissoziierten Molekeln zur Verteilung kommen, so ist einzusehen, daß die Versuche mit schwachen Laugen natürlicherweise zu niedrigen  $\frac{C_1}{C}$ -Werten führen müssen, was ja mit meinen Versuchen und den Versuchen von Vieweg vollkommen in Einklang ist. Diese Hypothese fordert dann ferner das Parallelgehen der Abweichungen mit dem elektrischen Leitfähigkeitsvermögen der Laugen, was gleichfalls zutreffen scheint und der Hypothese eine weitere Stütze liefert.

Na(OH) %	$\frac{C_1}{C}$	n <sup>3)</sup>
2	0.0091	163
4	0.0136	149
12	0.0142	100.7

<sup>1)</sup> A. A. Jakowkin, Über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, in russisch. Sprache, S. 34 [1895].

<sup>2)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. 11, 370.

<sup>3)</sup> Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl. S. 741.

Das Fallen des Koeffizienten bei 24-prozentigen Laugen dürfte nicht befremdend sein; es ist zurückzuführen, wie ich a. a. O. gezeigt habe und worauf ich noch weiter zurückkommen werde, auf Zersetzungerscheinungen, welche sich bei dieser Konzentration in der festen Phase einstellen. Das Abnehmen des Koeffizienten wächst mit der Versuchsdauer und zwar, wie es scheint (l. c.), mit abnehmender Geschwindigkeit. Aus meinen 1-stündigen Versuchen berechnet sich diese Abnahme zu 17%. Für die Versuche von Vieweg, welche 3 Stunden andauerten, berechnet sich die Abweichung vom Mittel schon zu 23% (Tabelle 2). Inwieweit die beobachteten Abweichungen mit den Zersetzungsgrößen zusammenfallen, bleibt noch aufzuklären.

Die Zusammensetzung der festen Phase. Auch für diesen Fall sind die Angaben von Vieweg nicht in Übereinstimmung mit den Resultaten der neueren Untersuchungen von Vieweg und Haupt.

Tabelle 3 (nach Vieweg)<sup>1)</sup>.

A	D	NaOH in Mol. auf 1 Mol. C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>
12	8.4	0.680
16	12.6	1.026
20	13.0	1.056
24	13.0	1.053

Wie Vieweg gezeigt hat (Tabelle 3), absorbiert die Cellulose aus 16-proz. Lauge fast genau 1 Mol. NaOH. »Man kann darauf die Laugenkonzentration bis 24% steigern, ohne daß mehr Natronhydrat von der Cellulose aufgenommen wird.« (D = 12.6 : 13.0 : 13.0). Die Kurve, welche die Aufnahme von Natronhydrat wiedergibt, zeigt dementsprechend bei 15-proz. Lauge einen Knickpunkt (D = 8.4 : 12.6 : 13.0), während sie beim weiteren Anwachsen der Laugenkonzentrationen horizontal bleibt (D = 13.0 : 13.0). Man sucht aber vergebens bei den Versuchen von Vieweg und Haupt nach eben denselben Anzeichen, welche das Auftreten einer chemischen Verbindung von konstanter Zusammensetzung charakterisieren.

Tabelle 4 (nach Vieweg und Haupt).

A	D	NaOH in Mol. auf 1 Mol. C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>
12	8.4	0.680
16	11.3	0.915
20	13.2	1.064
24	12.8	1.036

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3876 [1907].

Die Tabelle 4 zeigt im Gegenteil:

1. Das Fehlen eines Knickpunktes bei der 16-prozentigen Lauge ( $D = 8.4 : 11.3 : 13.2$ ).

2. Das gleiche Ausbleiben des horizontalen Kurventeils ( $D = 13.2 : 12.8$ ) für diese Versuchsreihe.

3. Das stöchiometrische Verhältnis von 1 : 1 ist bei der Lauge von 16 % noch nicht erreicht, bei der 20-prozentigen Lauge aber schon um 6.4 % überschritten.

Von ganz besonderem Interesse ist der weitere Verlauf der Kurve: anstatt bei Laugen von 20—24 %, entsprechend den Versuchen von Vieweg, horizontal zu gehen, wird die Kurve zwischen diesen Laugenkonzentrationen, ganz den Erwartungen gemäß, zu einer abfallenden, einen eingetretenen Entmischungsprozeß kennzeichnend. Bekanntlich hat Gladstone<sup>1)</sup> schon darauf hingewiesen, daß bei längerem Verbleiben der Cellulose in starker Natronlauge teilweise Zersetzung und Lösung der Cellulose eintritt, eine Beobachtung, die jetzt auch in den Versuchen von Vieweg und Haupt ihre Bestätigung findet und von der oben schon die Rede war.

Vieweg hat ferner gefunden (Tabelle 1), daß die Cellulose aus einer mit Kochsalz gesättigten Lösung mehr Natronhydrat aufnimmt, als aus Laugen derselben Konzentration ohne Kochsalz<sup>2)</sup>. Die Kurve, welche die Aufnahme von Natronhydrat in diesem Falle wiedergibt (nach den Versuchen von Vieweg und Haupt), zeigt bei dem stöchiometrischen Verhältnisse 1 : 1 keinen Knick, wohl aber stellt sich eine Krümmung ein bei dem Verhältnisse von 1 Mol. Cellulose : 1.17 Mol. Natronhydrat. Es wird also auch hier eine chemische Verbindung in molekularem Verhältnisse vergebens gesucht werden. Berechnet man den Teilungskoeffizienten, so ist weder  $\frac{C_1}{C}$  noch  $\sqrt{\frac{C_1}{C}}$  für die

Reihe konstant. Eine bessere Annäherung zeigt der Wert  $\frac{\sqrt{C_1}}{\text{NaCl } \%}$  (vgl.

Tabelle 5).

Das Molekulargewicht des Natronhydrats in der Cellulose scheint somit größer zu sein als in der chlornatriumhaltigen, wäßrigen Lösung.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [1] 56, 247 (1852).

<sup>2)</sup> Wie ich gezeigt habe (l. c.), wird das Verhältnis der Konzentrationen von NaOH in den beiden Phasen durch schwache Kochsalzlösungen (45 g NaCl im Liter) nicht beeinflußt.

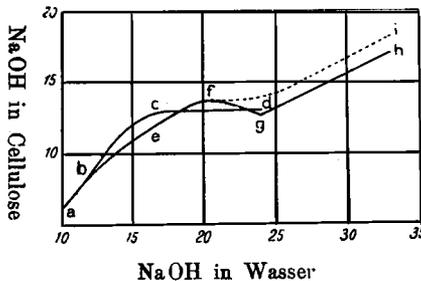
Tabelle 5.

Berechnet nach den Versuchen von Vieweg und Haupt.

A	NaCl %	C	C <sub>1</sub>	$\frac{C_1}{C}$	$\frac{\sqrt{\frac{C_1}{C}}}{\text{NaCl \%}}$
4	25	5.886	0.114	0.0193	0.0023?
8	22	11.808	0.192	0.0162	0.0017
12	19	27.565	0.435	0.0247	0.0019
16	16	23.487	0.513	0.0218	0.0019
20	13	29.478	0.522	0.0177	0.0018

Zur besseren Übersicht der wesentlichen Resultate dieser Untersuchung seien diese hier in Kurven wiedergegeben. Zum Aufbau des Kurventeils g, h dienten meine Bestimmungen des Wertes D für die 33-proz. Lauge (welche Angabe bei Vieweg fehlt), während der D-Wert für die 24-proz. Lauge von Vieweg und mir bei naheliegenden Temperaturen fast gleich gefunden wurde:

20°	12.80 (Vieweg und Haupt)
25°	12.96 (Miller).



a, b, c, d Kurve nach Vieweg,  
a, b, e, f, g Kurve nach Vieweg und Haupt,  
g, h Kurventeil nach Miller.

Für den Kurventeil von g bis h ist aber noch eine Korrektur anzubringen, welche den bei diesen Konzentrationen eintretenden, mehrfach erwähnten Entmischungserscheinungen Rechnung trägt, und schlägt man diese vorläufig etwa mit 4 % an (bei 24-prozentiger Lauge habe ich das Fallen des Wertes  $\frac{C_1}{C}$  im Verlauf von 6 Stunden gleich 5.5 % gefunden), so geht die Kurve von f in den punktierten Teil f, i über, wodurch ein kontinuierlicher Übergang der Kurventeile in einander nachgewiesen wäre, während die Kurve a, b, e, f, i eine

nicht zu verkennende Analogie zeigen würde mit der Kurve des Palladiumwasserstoffs, entsprechend den neueren Untersuchungen von Hoitsema. Über das Wesen letzterer »Verbindung« sind bekanntlich zurzeit die Ansichten geteilt<sup>1)</sup>.

Moskau, Drei-Bergen-Manufaktur, 6. 19. November 1968.

#### 670. K. Auwers:

##### Bemerkung über »*o*-Azoverbindungen.«

(Eingegangen am 30. November 1908.)

Die im letzten Hefte dieser »Berichte« (S. 4012) veröffentlichte Arbeit von O. Dimroth und M. Hartmann »Über den Mechanismus der Kuppelungsreaktion« veranlaßt mich, darauf hinzuweisen, daß »*o*-Azoverbindungen« von der Art, wie sie jene Forscher aus *p*-Nitrophenol und Diazoniumlösungen erhalten haben, häufig entstehen, wenn man auf halogenierte Phenole ohne freie *o*- und *p*-Stellungen Diazoverbindungen einwirken läßt. Ich habe diese Tatsache vor etwa vier Jahren bei anderen Untersuchungen gemeinsam mit E. Rietz zufällig beobachtet, jedoch nur gelegentlich flüchtig erwähnt<sup>2)</sup>.

Diese Substanzen wurden ursprünglich nach dem von Bader<sup>3)</sup> für die Bestimmung kleiner Mengen von Phenolen empfohlenen Verfahren dargestellt, d. h. durch Kuppelung der Phenole in verdünnter, sodaalkalischer Lösung mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von diazotiertem *p*-Nitroanilin, doch zeigte es sich, daß ähnliche Körper auch bei Anwendung von Diazoniumchlorid entstanden. Die Arbeitsweise von Dimroth und Hartmann liefert die gleichen Produkte, wie nach dem Erscheinen ihrer Arbeit in einigen Fällen festgestellt wurde.

Bemerkt sei, daß manchmal die zunächst entstandenen Niederschläge allmählich ihre Farbe ändern, z. B. von Graugrün in Braunrot übergehen. Zusatz von Natronlauge bewirkt den Farbenumschlag sofort.

Da die damals in großer Zahl geprüften halogenierten Phenole mit besetzten *o*- und *p*-Stellungen ausnahmslos mit Diazoniumsalzen

<sup>1)</sup> Hoitsema, Ztschr. für phys. Chem. **17**, 41; Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., S. 409.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **356**, 162 [1907].

<sup>3)</sup> H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., 1. Aufl., S. 306.