

527. O. Miller: Über mercerisierte Cellulose.

(Eingegangen am 29. Oktober 1910.)

Die ersten in der Literatur verzeichneten Beobachtungen über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge rühren bekanntlich von John Mercer¹⁾ her (1844).

Indem er gelegentlich eines wissenschaftlichen Versuchs starke alkalische Laugen durch Baumwollgewebe filtrierte, machte er die Beobachtung, daß das Gewebe durch diese Behandlung erheblich einschrumpft, wobei die einzelnen Fasern kürzer, aber dicker werden, während zugleich das spezifische Gewicht der Lauge abnimmt. Wurde das mit starker Natronlauge (24 %) imprägnierte Gewebe nach einigen Stunden mit Wasser und Säuren alkalifrei gewaschen, so resultierte eine modifizierte Baumwollcellulose: sie erwies sich als schwerer und dichter und zeigte größere Anziehungskraft für Farbstoffe als gewöhnliche Baumwolle. Mercer vermutete, daß die Cellulose bei der Behandlung mit dem Ätznatron (Mercerisation) eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_{10}, Na_2O$ bilde, die durch Wasser in »gewässerte Cellulose«, $C_{12}H_{20}O_{10}, H_2O$, verwandelt würde.

Die Auffassung der mercerisierten Baumwolle als Hydrat-Cellulose hat sich bis vor kurzem aufrecht erhalten; von den Vertretern dieser Ansicht seien hier nur Clayton Beadle²⁾, C. T. Cross und E. J. Bevan³⁾, W. Vieweg⁴⁾ und Carl G. Schwalbe⁵⁾ genannt. — Mit dieser Auffassung stimmen aber die älteren Beobachtungen von Gladstone nicht überein; denn Gladstone fand, daß die Baumwolle, obgleich sie nach dem Auswaschen des Alkalis die erlittene Zusammenziehung beibehält, sonst unverändert erscheint; sie hat dieselbe Zusammensetzung wie gewöhnliche Baumwolle und bildet, ganz wie diese, Schießbaumwolle⁶⁾.

Das Zutreffen dieser Ansicht von Gladstone, soweit sie die gleiche Zusammensetzung der gewöhnlichen und mercerisierten Baumwolle betrifft, kann nun mit der größten Schärfe bestätigt werden, sowohl durch quantitativ geführte Mercerisationsversuche, wie auch durch die Analysen der in Rede stehenden Cellulosen.

¹⁾ Jahresb. f. Chem. 1851, 747; Paul Gardner, Die Mercerisation der Baumwolle.

²⁾ Dinglers Polyt. Journ. 294, 210 [1899].

³⁾ Revue générale d. Mat. color. 2, 433 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte 40, 3876 [1907].

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2166; 1908, 1323.

⁶⁾ Jahresb. f. Chem. 1852, 823. Das Original (Chem. Soc. Qu. J. V. 17) war mir nicht zugänglich.

Versuche. Proben gebleichter Baumwolle¹⁾ wurden 6 Stunden im Wasserbade (gegen 95°) getrocknet und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz belassen. Die so getrockneten und gewogenen Proben wurden dann mit starker Natronlauge bei 10° mercerisiert (l. c.), ausgewaschen, an der Luft getrocknet und dann gleichfalls im Wasserbade und über Schwefelsäure, wie oben gesagt, auf Gewichtskonstanz gebracht.

Konzentration der Natronlauge %	Gewicht der Probe vor der Mercerisation g	Gewicht der Probe nach der Mercerisation g	Differenz
22.4	17.416	17.340	- 0.076 (= 0.44 %)
30.5	19.042	18.903	- 0.139 (= 0.70 %)

Eine Zunahme des Gewichts der Cellulose bei der Mercerisation läßt sich also nicht nachweisen.

In einer zweiten Versuchsreihe trocknete man eine eben bei 10° mercerisierte und ausgewaschene Probe bei Zimmertemperatur bis zum konstanten Gewicht und bestimmte darauf den Gehalt an Wasser in der Probe — und zwar einmal bei Zimmertemperatur (22—25°) über Chlorcalcium und dann über Schwefelsäure, ein anderes Mal, wie oben, im Wasserbade und über Schwefelsäure. Die so erhaltenen parallelen Zahlenwerte für das Wasser fallen fast absolut zusammen.

	bei 95°	bei 22—25°
Cellulose	18.875	18.880
Wasser	1.902	1.897
	<u>20.777</u>	<u>20.777</u>

Nach diesen Versuchen wird das Auftreten von Hydraten der Cellulose bei der Mercerisation sehr unwahrscheinlich; ganz gewiß fehlen Hydrate, welche bei den Temperaturen von 22—95° beständig wären. Zu der Analyse wurde ein nach Angaben (l. c.) gebleichtes Baumwollgewebe verwandt, von welchem ein Teil mit 30-prozentiger Natronlauge bei 10° mercerisiert war. Die Proben wurden vor dem Verbrennen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 4 Tage getrocknet und darauf im Sauerstoffstrom verbrannt²⁾.

Cellulose, gewöhnliche: 0.2073 g: 0.3402 g CO₂, 0.1258 g H₂O, Asche 0.0007 g. — Cellulose, mercerisierte: 0.2140 g: 0.3473 g CO₂, 0.1241 g H₂O,

¹⁾ Diese Berichte 40, 4904 [1907]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 361 [1905].

²⁾ Für die Ausführung dieser Analysen spreche ich Hrn. M. Tschilikin auch hier meinen besten Dank aus.

Asche 0.0002 g. Daraus berechnen sich für die aschenfreien Verbindungen folgende prozentische Zusammensetzungen:

	Cellulose, gewöhnliche	Cellulose, mercerisierte
C	44.91	44.87
H	6.81	6.57

Die mercerisierte und gewöhnliche Cellulose haben somit, in Übereinstimmung mit Gladstone, gleiche Zusammensetzung.

Aber die Ansicht Gladstones über die Identität der mercerisierten und der natürlichen Cellulose läßt sich nicht aufrecht erhalten, und gerade bei der Bildung der Schießbaumwolle, welche nach Gladstone für diese Identität sprechen soll, sind von H. Wichelhaus und W. Vieweg¹⁾ Beobachtungen gemacht worden, welche dieser Auffassung widersprechen. Nach diesen Gelehrten enthalten die Nitrate aus mercerisierter Cellulose bedeutend mehr in Alkohol-Äther lösliche Produkte als die unter gleichen Bedingungen hergestellten und gleichen Stickstoffgehalt zeigenden Nitrate aus natürlicher Cellulose. Ebenfalls recht scharfe Unterscheide ergaben sich bei der Bildung von Benzoesäureestern, indem die mercerisierte Cellulose bedeutend größere Mengen Benzoesäure aufnahm als die natürliche. Alles dieses führt die Autoren zu der Annahme, »daß die Veränderung, welche die Cellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur ist.«

Einen nicht zu übersehenden Unterschied bietet weiter die Fähigkeit der mercerisierten Cellulose, größere Mengen Feuchtigkeit zu adsorbieren als gewöhnliche Cellulose und diese hartnäckiger zurückzuhalten als letztere (was Veranlassung gegeben hat zur Annahme von Hydratbildung bei der Mercerisation). Parallel ausgeführte Versuche ergaben bei der Temperatur 21.5—22.5° und bei gleichbleibender Feuchtigkeit der Luft folgende Gewichtszunahme (H₂O) in g für 100 g Cellulose

gewöhnliche Cellulose	7.12,
mercerisierte Cellulose	10.00.

Die in Rede stehenden Cellulose-Arten unterscheiden sich also auch durch die Oberflächenspannungen, indem sie verschiedene Mengen Feuchtigkeit aufnehmen.

Wenn Wichelhaus und Vieweg aus ihren Versuchen mit Recht geschlossen haben, daß die Veränderung, welche die Cellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur sei, so folgt aus der oben nachgewiesenen Unveränderlichkeit des Gewichtes und der Zusammensetzung der Cellulose bei

¹⁾ Diese Berichte 40, 441 [1907].

der Mercerisation ohne weiteres (von Polymerie abgesehen) auch die isomere Natur dieser Umwandlung. Nach dieser Auffassung läge der Mercerisation die Bildung einer festen Lösung¹⁾ zugrunde, welche begleitet wird von einer teilweisen (in Abhängigkeit von der Natronkonzentration stehenden) Umwandlung der Cellulose in eines ihrer Isomeren.

Versuche über das Verhalten der mercerisierten Cellulose gegen substantive Farbstoffe. Celluloseproben von verschiedenen Mercerisationsgraden²⁾ und eine Probe gewöhnlicher Cellulose wurden gleichzeitig in wäßrigen Lösungen von Geranin G und Chrysophenin (1:1000) bis zur Sättigung (36 Stunden) bei 25° ausgefärbt³⁾, darauf mit destilliertem Wasser 2-mal ausgewaschen, zwischen Fließpapier abgedrückt und an der Luft getrocknet. Zwecks Vergleichs der Färbungen wurden Farbenskalen ausgearbeitet, wobei die Färbung der nicht mercerisierten Probe = 1 angenommen war. Diese wurden dargestellt, indem man einerseits eine Auflösung von Fuchsin in saurem Tragantschleim mit einer gleichen Auflösung von Auramin in dem Verhältnisse mischte, daß ein auf Baumwollgewebe aufgedruckter Streifen dieser Mischung nach dem Trocknen gerade die Konzentration und die Nuance der Färbung 1 für Geranin zeigte, während andererseits für die Chrysamin-Färbungen eine passend verdünnte Auraminlösung mit einer geringen Menge der obigen Fuchsinlösung angefärbt wurde, bis die gleichfalls auf Baumwollgewebe aufgedruckte und getrocknete Probe der Farbenmischung die Färbung 1 für Chrysophenin aufwies. Durch entsprechendes Anwachsenlassen der Farbstoffmengen wurden dann für beide Fälle (wie auch für die Rosanilin-Färbungen, s. u.) die Färbungen 2, 3, 4 dargestellt und durch Coupiieren letzterer die 0.25-Teilungen der Grade. Auf größere Genauigkeit kann diese Methode der Intensitätsbestimmungen leider keinen Anspruch machen.

Rosanilinbase und Cellulose. Reine Cellulose wird durch eine ätherische Lösung von Rosanilinbase gefärbt⁴⁾. Die Anfärbung beginnt sehr langsam und erreicht in der ersten halben Stunde ein

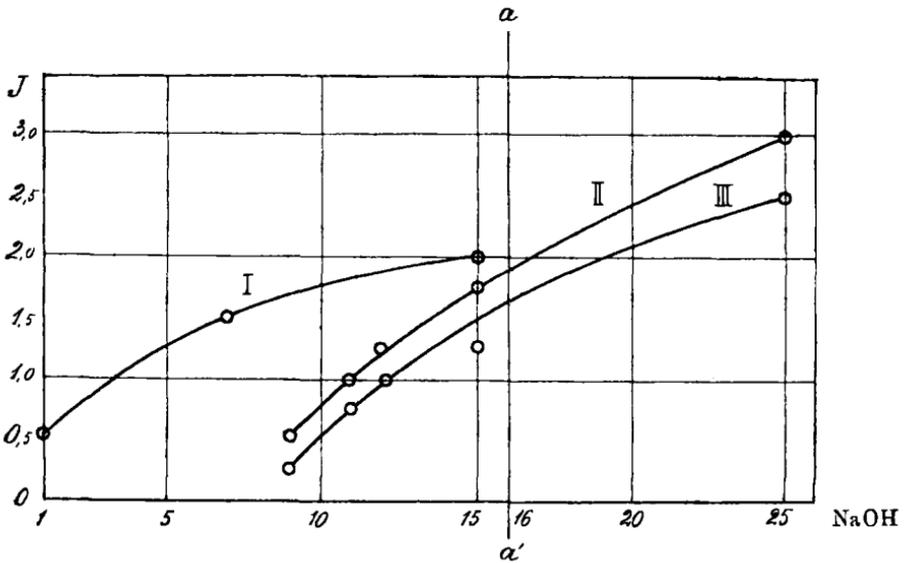
1) Diese Berichte 41, 4297 [1908]. 2) Diese Berichte 40, 4904 [1907].

3) Auf 100 qcm Oberfläche 50 ccm Farblösung.

4) Rosanilinbase-Lösung. 150 g kaltgesättigte wäßrige Lösung von chlorwasserstoffsauere Rosanilin werden mit 30 g Natronlauge von 25% und 150 g Äther solange geschüttelt, bis die anfänglich rötliche Ätherschicht Bronzefarbe angenommen hat (Aminofom). Die ätherische Lösung der Base wird abgehoben und über schwacher Natronlauge für den Gebrauch aufbewahrt. Die Lösung enthält gegen 0.14% Trockensubstanz. Beim Färben wurden auf 12 qcm Oberfläche 25 ccm obiger ätherischer Lösung genommen. Die farblose Base (Carbinolform?) färbt in ätherischer Lösung gleichfalls die Cellulose.

schwaches Rosa, wächst dann mit der Zeit, um nach 48 Stdn. (bei 25°) ihr Maximum — ein dunkles Rosa bis Rot — zu erreichen. Äther entzieht der gefärbten Probe einen Teil der Base, eine farblose Lösung bildend. Die Versuche wurden gleichfalls mit mercerisierter Cellulose ausgeführt, und die Resultate derselben sind mit denen für Geranin und Chrysophenin in der folgenden Tabelle unter A zusammengestellt¹⁾.

Mercerisations- grade, ausgedrückt in Natronhydrat- Prozenten	A. Färbungen mit		
	Rosanilin- base	Geranin G	Chryso- phenin
0	1.0	1.0	1.0
1	1.5	1.0	1.0
3	—	1.0	1.0
7	2.5	1.0	1.0
9	—	1.5	1.25
11	—	2.0	1.75
12	—	2.25	2.0
15	3.0	2.75	2.25
25	—	4.0	3.50



I bezeichnet Rosanilinbase, II bezeichnet Geranin G,
III bezeichnet Chrysophenin.

¹⁾ Die ätherische Lösung der Rosanilinbase kann, wie die vorläufigen Versuche gezeigt haben, zum Nachweis von organischen Hydroxylverbindungen dienen. Gefärbt werden von der Lösung Alkohole und Kohlehydrate, ungefärbt bleiben Aceton, Äthyläther, die Äthylester der isomeren Nitro-*o*-phthalsäuren und andere hydroxylfreie Säureester.

Um die Eigentümlichkeiten der Farbe-Kurven und ihre Beziehung zu den Mercerisationsgraden schärfer hervortreten zu lassen, habe ich die Ergebnisse dieser Untersuchung in vorstehender Zeichnung graphisch wiedergegeben. Hierbei wurden statt der Werte A (die summare Färbung) die Werte I (Intensitätszunahme)

$$I = A - 1$$

zum Aufbau der Kurven verwandt. Voraussichtlich rechnet man dann mit Größen, die nur von der Mercerisation abhängig sind.

Die Tabelle zeigt:

1. Durch substantive Farbstoffe können die Mercerisationsgrade nachgewiesen werden.

2. Die Farbstoffe verschiedener chemischer Gruppen nehmen nicht gleiche Stellungen in dem Systeme ein; während die freie Base die kleinen Mercerisationsgrade (1—9) noch scharf anzeigt, beginnt die Intensitätszunahme für eine andere Körpergruppe der Farbstoffe — die sogenannten substantiven Farbstoffe — erst gegen 9% Natronlauge und steigt von da allmählich einem Maximum entgegen, welches über 25% Natronlauge zu liegen kommt.

3. Bei a—a', wo das molekulare Verhältnis des Natronhydrats zur Cellulose gleich 1:1 gefunden wird¹⁾, macht die Kurve nicht Halt, sondern steigt ungestört weiter an (II).

Moskau. Drei-Berge-Manufaktur, 12./25. Oktober 1910.

528. J. Houben und Hans Doescher: Hydropinen-carbonsäurealdehyd und Hydropinen-carbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1910.)

Schon vor längerer Zeit haben wir Versuche begonnen, das Chloratom im Bornylchlorid, Pinenchlorhydrat, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat unter Anwendung möglichst gelinde einwirkender Mittel durch verschiedene Reste zu ersetzen, um auf diese Weise eine Charakterisierung der einzelnen Chloride zu erzielen.

Zunächst versuchten wir den Ersatz des Chlors im Pinenchlorhydrat durch Carboxyl mit Hilfe der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Hydropinen-magnesiumchlorid. Die so gewonnene Hydropinen-carbonsäure zeigte indessen sehr geringe Krystallisationsfähigkeit, während zur Darstellung von Derivaten der Säure, z. B. des Anhydrids,

¹⁾ W. Vieweg, diese Berichte 40, 3876 [1907].