

Die vermehrte Bildung des *ortho*-Derivats bei Anwendung einer verdünnteren Säure kann nicht der gesteigerten indirekten Substitution zugeschrieben werden. Wenn dies die Ursache wäre, hätte man eher das Umgekehrte erwarten sollen.

Wir haben uns daher die Frage gestellt, ob die Konzentration der Salpetersäure hier allein maßgebend ist, und deshalb die Versuche 20 und 21 angestellt, wobei die Salpetersäure 80-prozentig, aber das Wasser ganz (Versuch 20) oder teilweise (Versuch 21) durch Eisessig ersetzt war. Da bei diesen Versuchen ganz andere Resultate als in Versuch 14 erhalten wurden (Nitrierung von Acetanilid mit 80-proz. Salpetersäure), ist es augenscheinlich, daß die Konzentration der Säure nicht allein wirkt, sondern auf das Verhältnis der Isomeren noch andere, näher zu erforschende Einflüsse einwirken.

Amsterdam, Februar 1911, Org.-chem. Lab. d. Universität.

92. O. Miller: Zur Mercerisation der Cellulose.

(Eingegangen am 27. Februar 1911.)

In meiner vor kurzem erschienenen Abhandlung »Über mercerisierte Cellulose«¹⁾ habe ich nachgewiesen, gestützt auf quantitative Mercerisationsversuche, daß die Umwandlung, welche die Cellulose bei der Mercerisation erleidet, keine Gewichtszunahme der Cellulose zur Folge hat, und dementsprechend auch von keiner Hydratation begleitet sein kann.

In dem ersten Januar-Heft dieser Berichte für das laufende Jahr hat Hr. C. F. Cross in einer gleichbetiteltten Abhandlung²⁾ die Beweiskraft meiner Versuche anzuzweifeln versucht, und zwar auf Grundlage folgender Überlegungen.

Die »gebleichte Baumwolle« stellt nach Hrn. Cross keine homogene Cellulose dar, sondern enthält in Natronlauge lösliche β -Cellulose. Die mit

20 g auf 0° oder niedrigere Temperatur abgekühlte Salpetersäure von höchstens 1.465 spez. Gewicht. Nachdem die sehr heftige Einwirkung stattgefunden hatte, goß er das Produkt auf Eis und destillierte mit Wasserdampf das *o*-Nitranilin über. Körners Säure war also stets verdünnter als 80%, wodurch es wahrscheinlich wird (nach obenstehenden Versuchen), daß er trotz der heftigen Einwirkung doch keine vollständige Nitrierung erreicht hat. Auch muß hierbei der relativ geringe Überschuß an Salpetersäure, die er benutzte, in Betracht gezogen werden. So wird es verständlich, daß er mit seiner stärksten Säure mehr *o*-Nitranilin erhielt, eben weil dabei mehr Acetanilid nitriert war. Die unvollständige Nitrierung würde auch erklären, daß Körner maximal nur 15% *o*-Nitranilin erhielt.

¹⁾ B. 43, 3430 [1910]. ²⁾ B. 44, 153 [1911].

Zunahme des Gewichtes verbundene Hydratation der Cellulose und die von einer Gewichtsverminderung begleitete Auflösung der β -Cellulose gehen parallel und können sich dabei zufällig kompensieren und so der Feststellung entziehen. Daß bei meinen Versuchen ein solcher Fall nicht vorgelegen hat, hätte ich nach Hrn. Cross durch die Untersuchung der Lauge auf gelöste Cellulose erledigen müssen; diese würde mich aber sicherlich nur zu einer Bestätigung der schon längst von Cross und Bevan veröffentlichten Resultate geführt haben, aus denen hervorgehen soll, daß die Cellulose bei der Mercerisation tatsächlich eine Zunahme des Gewichtes erfährt.

In Bezug auf das Gesagte erlaube ich mir, zur Richtigstellung der Sache Folgendes zu erwidern.

1. Hr. Cross befindet sich im Irrtum, indem er behauptet, ich hätte zu meinen Versuchen eine Cellulose angewandt, welche natronlösliche β -Cellulose enthielt; denn wie ich schon a. a. O.¹⁾ betont habe, und was Hr. Cross ganz übersehen hat, diente zu meinen Versuchen durch Kochen mit 1-prozentiger Natronlauge gereinigtes Baumwollgewebe, also eine Cellulose, welche frei von β -Cellulose war. Damit werden aber die obigen Überlegungen des Hrn. Cross ohne weiteres hinfällig.

2. In den rückständigen Laugen konnte »gelöste Cellulose« nicht nachgewiesen werden, wie die gelegentlich meiner Untersuchungen über die Verteilung des Natronhydrats zwischen Wasser und Cellulose angestellten Versuche gezeigt haben²⁾. In Verfolgung dieser Aufgabe wurde die mercerisierende Lauge am Schlusse jedes Versuches nicht weniger als zweimal titrimetrisch auf ihren Natrongehalt geprüft. Sollte in der Lauge tatsächlich β -Cellulose enthalten sein, so mußte sich diese bei der Neutralisation der Lösungen als Niederschlag ausscheiden, was nicht übersehen werden konnte, aber niemals der Fall war: die Lösungen zeigten nur eine schwache Trübung, hervorgehoben durch schwebende Faserteilchen, welche durch das anhaltende Schütteln von dem Gewebe losgetrennt waren. Die Menge der letzteren war aber immer so gering, daß eine quantitative Bestimmung unterbleiben konnte. Neuerdings habe ich auch diese Lücke durch eine Versuchsreihe ausfüllen können und lasse hier die Resultate dieser Untersuchungen folgen.

22.965 g bei 95° getrockneter Cellulose wurden bei 8° mit 400 g Natronlauge von 30% (36° Bé) im Verlauf von einer halben Stunde unter Schütteln digeriert, darauf die Lauge abgegossen und das Gewebe viermal mit je 400 ccm destillierten Wassers ausgeschüttelt, dann mit schwacher Salzsäure und Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Probe wurde dann wie früher bei 95° bis zu konstantem Gewicht getrocknet und gewogen. Das Gewicht der mercerisierten Cellulose betrug 22.872 g. Die rückständige Lauge nebst Waschwasser wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, dann mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch gemacht und die Menge der schwebenden Teile in der trüben Flüssigkeit (2100 ccm) durch Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen und Wägen bestimmt. Sie betrug 0.061 g. Mit schwacher Natronlauge behandelt, ging ein Teil der letzteren in Lösung

¹⁾ B. 40, 4904 [1907]; 43, 3431 [1910]. ²⁾ B. 40, 4905 [1907].

und wurde durch Chlorammonium als weißer amorpher Niederschlag wieder abgeschieden ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Das in Natronlauge Unlösliche erwies sich unter dem Mikroskop hauptsächlich als mercerisierte Cellulose. 100 Tle. Cellulose ergaben somit:

Mercerisierte Cellulose	99.60 Tle.
Schwebende Körper	0.26 »
Verluste	0.14 »
	100.00 Tle.

Die Resultate dieser Untersuchung zeigen, daß die Mercerisation nicht nur ohne Gewichtszunahme vorstatten geht, sondern entgegen der Ansicht von Schwalbe¹⁾ auch keine merkbare Zersetzung der Cellulose zur Folge hat.

3. Ich habe das in der mercerisierten Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur verdichtete Wasser als adsorbiertes Wasser bezeichnet, zum Unterschiede von chemisch gebundenem Wasser — Hydratwasser. Den Grund, der mich veranlaßte, bei der Mercerisation eine Adsorption, also keine chemische Bindung, von Wasser anzunehmen, glaubte ich in der Leichtigkeit zu finden, mit welcher das Wasser aus der mercerisierten Cellulose schon bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium fortgeht, während die Hydrocellulose von Girard — ein wahres Cellulosehydrat — nach Ost²⁾ noch nicht bei 125° zersetzt wird. Diesem möchte ich noch Folgendes hinzufügen.

Bekanntlich verdampft freies Wasser bei einer konstanten Temperatur und bei einem konstanten Wasserdruck (niedriger als der Druck des gesättigten Wasserdampfes) mit konstanter Geschwindigkeit, und eben dasselbe gilt auch von festen chemischen Hydraten³⁾. — Es war von Interesse festzustellen, wie sich das bei einer bestimmten Temperatur von der mercerisierten Cellulose zurückgehaltene Wasser verhält, wenn es den obigen Versuchsbedingungen ausgesetzt ist. Obgleich die zur Beantwortung dieser Frage angebahnten Versuche noch in dem Stadium der Vorversuche liegen, sei hier eine schon beendigte Versuchsreihe als vorläufig mitgeteilt.

Eine mit 30-prozentiger Natronlauge mercerisierte Probe von Cellulose wurde bei $23\text{--}25^\circ$ an der Zimmerluft gelassen, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. 20.775 g dieser Probe enthielten 1.896 g Wasser, oder auf ein Mol. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ berechnen sich 1.8 Mol. Wasser. Die Probe wurde dann lose in einen Glaszylinder gebracht und unter eine Glocke über geschmolzenes Chlorcalcium gestellt, wobei die Oberfläche und die Menge des letzteren so gewählt wurden, daß der Dampfdruck über demselben während der ganzen Versuchsdauer gleich bleiben konnte, und dann von Zeit zu Zeit zur Feststellung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers Wägungen gemacht. Die Versuche dauerten 48 Tage, nach Verlauf welcher Zeit die Gewichtsab-

¹⁾ B. 44, 152 [1911].

²⁾ Z. Ang. 18, 894 [1906]; s. auch C. G. Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 213 [1910].

³⁾ van Bemmelen, Die Absorption, S. 208; Ostwald, Lehrb., II. B., 2. T., S. 538.

nahme per Tag nur einige wenige Milligramm betrug. Bei weiterem Trocknen über Schwefelsäure ging auch der Rest des Wassers fort. Die Resultate dieser Versuche sind im Folgenden zusammengestellt:

Ursprüngliche Zusammensetzung 1.8 Mol.
Versuchstemperatur 23–25°.

	Geschwindigkeit des Zerfalls
Über Chlorcalcium	1. Tag 0.6520 Mol. per Tag
	2.–3. Tag 0.0705 » » »
	4.–9. Tag 0.0550 » » »
	10.–15. Tag 0.0350 » » »
	16.–47. Tag 0.0050 » » »

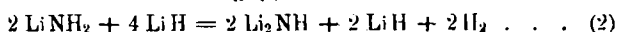
Man sieht, daß die Geschwindigkeit der Wasserabgabe keine gleichförmige ist, wie für Hydratwasser zu erwarten war, sondern mit der Zeit beständig abnimmt. Ein ähnliches Verhalten zeigen bekanntlich nach van Bemmelen (l. c. 28) die Kolloide bei ihrer Entwässerung.

Moskau, Prochoroffsche Drei-Berge-Manufaktur, 10./23. Februar 1911.

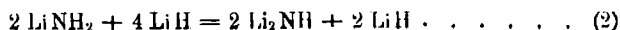
93. Otto Ruff und Hans Goerges: Berichtigung zu unserer Arbeit: Über das Lithiumimid usw.¹⁾.

(Eingegangen am 27. Februar 1911.)

S. 503, letzte Zeile hat Gleichung (2) zu lauten:



anstatt:



S. 504, Zeile 24 ist zu setzen: 20 mm anstatt 20 cm.

¹⁾ B. 44, 502 [1911].