

etwa $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig krystallinisch ausgefallen; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 224° . Sie ist löslich auch in Aceton, Benzol und Eisessig, nicht in Wasser und Säuren.

Die Analysen und die Titration sprechen für die angenommene Formel:

0.133 g Sbst.: 0.3695 g CO_2 , 0.068 g H_2O . — 0.112 g Sbst.: 0.3121 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.0985 g Sbst.: 0.2727 g CO_2 , 0.0496 g H_2O . — 0.164 g Sbst.: 6.81 ccm N (17° , 760 mm). — 0.50 g Sbst. verbrauchten 19.9 ccm n_{10}° -NaOH (Titer 1.005).
 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 75.0, H 5.7, N 5.0. Gef. C 75.6, 76.0, 75.5, H 5.7, 5.7, 5.6, N 4.8.
Ber. Mol.-Gew. 560. Gef. Mol.-Gew. 559.

Die noch in Betracht gezogene Formel einer sekund. Hydrazidsäure, gebildet aus Azidsäure und Hydrazidsäure, weicht im Kohlenstoffgehalt von der Harnstoffsäure um über 2% ab. Die Spaltung der Substanz mit Salzsäure im Rohr lieferte ein gelbliches Pulver von unbekannter Zusammensetzung. Die erwartete Aminosäure wurde nicht gefunden.

Rostock, Oktober 1927.

452. A. M. Nastukoff: Untersuchungen über die Oxy-cellulosen (IV. Mitteilung¹⁾; experimentell mitbearbeitet von Frl. O. P. Goloff und Hrn. A. J. Collie).

[Aus d. Techn. Laborat. d. Moskauer Universität.]
(Eingegangen am 5. November 1927.)

Die Auffassung der Oxy-cellulosen als Gemenge von unveränderter Cellulose mit adsorbierten Produkten ihrer Oxydation und Hydrolyse dringt in die chemische Literatur mehr und mehr ein; von Kurt Heß²⁾ wurde sogar jede chemische Individualität der Oxy-cellulosen überhaupt verneint. „Der Oxy-cellulose-Begriff“, sagte er, „hat endgültig aus der systematischen Cellulose-Chemie auszuscheiden“.

Die vorliegende Arbeit ist von dem gerade entgegengesetzten Standpunkt ausgegangen. Bekanntlich habe ich schon längst die Meinung ausgesprochen, es sei wahrscheinlich in den Oxy-cellulosen das Monomere $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ anzunehmen³⁾; doch blieben alle Versuche, diese hypothetische Verbindung (von Tollens „Celloxin“ genannt) zu isolieren, bis jetzt erfolglos. Stärkere Oxydation führte zu niedrigeren Ausbeuten, keineswegs aber zu einem höheren Prozentgehalt der Oxy-cellulose an Sauerstoff. Es schien vielmehr, als ob die Bildung neuer Mengen Oxy-cellulose von der gleichzeitigen weiteren Oxydation ihrer vermutlichen Aldehydgruppen, die zunächst entstanden sind, begleitet würde. Um diese letzteren vor der fortschreitenden Oxydation zu schützen und die Bildung der Oxy-cellulose ungehindert zu vervollständigen, entschloß ich mich, die Oxydation stufenweise durchzuführen, und zwar wie folgt: Die in der üblichen Weise hergestellte Oxy-cellulose wurde in ihr Hydrazon umgewandelt, das letztere ebenso oxydiert und wiederum mit Phenyl-hydrazin behandelt; das neue Hydrazon wurde dann nochmals oxydiert und in das dritte Hydrazon umgewandelt usw., bis ein maximaler und konstant bleibender Stickstoff-Gehalt der Hydrazone

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 33, 2237 [1900], 34, 719, 3589 [1901].

²⁾ A. 455, 214 [1927].

³⁾ Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892.

erreicht war. Auf diese Weise wurde die höchstmögliche Oxydation ohne tiefgreifende Zerstörung des Cellulose-Moleküls erreicht.

Wir arbeiteten mit der Chlorkalk-Oxy-cellulose. Der Stickstoff-Gehalt ihres letzten Hydrazons betrug 2.88%; er veränderte sich trotz weiterer Oxydation und Behandlung mit Phenyl-hydrazin nicht mehr. Bei der Zersetzung dieses Hydrazons mit Salzsäure wurde die entsprechende Oxy-cellulose regeneriert. Ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach unterschied sie sich wesentlich von der früher von mir beschriebenen α -Oxy-cellulose. Frisch bereitet, löst sie sich vollständig in Wasser, wäßrigem Ammoniak und schwachen Ätzlaugen auf. Die Löslichkeit vermindert sich jedoch mit der Zeit.

Diese neue Oxy-cellulose gibt alle bekannten Reaktionen der bisher bekannten Oxy-cellulosen, d. h. sie reduziert beim Erhitzen Fehlingsche Lösung, verbindet sich mit Phenyl-hydrazin und färbt beim Kochen mit verd. Natronlauge diese goldgelb. Ihre empirische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{30}O_{17}$ resp. $C_6H_{10}O_5$, $2C_6H_{10}O_6$. Der Stickstoff-Gehalt ihres Hydrazons beträgt 2.88% und führt infolgedessen zu dem verdoppelten Molekulargewicht, d. h. $C_{36}H_{60}O_{34}$ resp. $2C_6H_{10}O_5$, $4C_6H_{10}O_6$. Durch ihre vollständige Löslichkeit in verd. Ätzlaugen unterscheidet sie sich von der Witzschen α -Oxy-cellulose; ihre empirische Zusammensetzung dagegen grenzt sie scharf von der von mir früher (l. c.) beschriebenen α -Oxy-cellulose $5C_6H_{10}O_5$, $C_6H_{10}O_6$ ab, die man aus der alkalischen Lösung ausfällen kann. In der empirischen Zusammensetzung der neuen Oxy-cellulose finden sich demnach drei Sauerstoffatome mehr, als in meiner α -Oxy-cellulose. Ich muß aber bemerken, daß dieser Unterschied nur scheinbar sein kann. Kurt Heß (l. c.) hält es für möglich, daß bei der Oxydation der Cellulose ihre alkalilösliche Modifikation, die sog. A-Cellulose, entsteht. Von diesem Gesichtspunkt aus, dürften wir auch berechtigt sein, die alkali-lösliche α -Oxy-cellulose $5C_6H_{10}O_5$, $C_6H_{10}O_6$ als ein Gemenge von nicht oxydierter A-Cellulose mit der hier beschriebenen Oxy-cellulose $2C_6H_{10}O_5$, $4C_6H_{10}O_6$ zu betrachten. In diesem Falle müßte aber der Stickstoff-Gehalt der Hydrazone beider Oxy-cellulosen im Einklang mit der von mir aufgestellten Gesetzmäßigkeit stehen, die lautet⁴⁾: „Der Stickstoff-Gehalt der Hydrazone stimmt ungefähr mit der berechneten Menge, wobei ich vermute, daß aus 4..... aufgenommenen Sauerstoffatomen nach der Formel $4C_{36}H_{60}O_{31}$ nur ein Atom sich mit Phenyl-hydrazin zum Hydrazon verbindet“. Und dies sehen wir in der Tat: Der Stickstoff-Gehalt des Hydrazons der neuen Oxy-cellulose beträgt 2.88%, während sich für $C_{36}H_{60}O_{33}$, $C_6H_5 \cdot N_2H$ 2.49% berechnen.

Nach der Formel $2C_6H_{10}O_5$, $4C_6H_{10}O_6$ sind auch in der neuen Oxy-cellulose zwei Monomere $C_6H_{10}O_5$ vorhanden. Ob die Oxy-cellulose $6C_6H_{10}O_6$ ebenfalls hergestellt werden kann, dürften vielleicht die jetzt von mir angestellten Versuche einer Oxydation mit Permanganat zeigen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Die Chlorkalk-Oxy-cellulose wurde genau nach dem Verfahren von Nastukoff⁵⁾ aus Filtrierpapier von Schleicher & Schüll einerseits

⁴⁾ A. M. Nastukoff, B. **33**, 2239 [1900].

⁵⁾ A. M. Nastukoff, B. **33**, 2237 [1900].

(Collie) und aus einem russischen Fabrikat andererseits (Goloff) dargestellt; nur fiel das Auflösen in Natronlauge weg. Die Hydrazone wurden bereitet, indem 1 Tl. der gewonnenen Oxy-cellulosen mit 2 Tln. Phenyl-hydrazin in 15—20-proz. alkohol. Lösung (spez. Gew. 1.08) auf dem Wasserbade 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann 4—6 Stdn. stehen gelassen, abfiltriert und mit 96-proz. Alkohol, schließlich mit Äther im Soxhlet-Apparat sorgfältig ausgewaschen wurde. Das Hydrazon ist von gelber Farbe und faseriger Struktur; es hat keinen Geruch. Nach Versuchen von Collie im Jahre 1914 enthielt es im Mittel 2.43% Stickstoff.

0.2925 g Sbst. (getrockn. bei 105°): 6.4 ccm N (22°, 739.7 mm) = 2.42% N. — 0.3115 g Sbst.: 6.7 ccm N (23°, 743.7 mm) = 2.44% N.

Das Hydrazon einer Oxy-cellulose, die auf dieselbe Weise von Fr. Goloff (im Jahre 1927) aus russischem Filtrierpapier hergestellt worden war, enthielt im Mittel 1.15% Stickstoff.

0.374 g Sbst.: 3.3 ccm N (26°, 762.5 mm) = 1.13% N. — 0.483 g Sbst.: 4.9 ccm N (18°, 755.5 mm) = 1.18% N.

Diese Hydrazone wurden dann von Collie und Goloff auf dieselbe Weise wie die ursprünglichen Cellulosen oxydiert, wobei sie ihre faserige Struktur und gelbe Farbe verloren; als sie hiernach von neuem mit alkohol. Phenyl-hydrazin-Lösung auf dem Wasserbade behandelt wurden, färbten sie sich wiederum gelb.

Collie: 0.3120 g Sbst.: 6.8 ccm N (22°, 762 mm) = 2.47% N.

Goloff: 0.3410 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 744 mm) = 2.68% N. — 0.3570 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 750.7 mm) = 2.80% N. Im Mittel: N = 2.74%.

Nach der zweiten Wiederholung derselben Operationen, d. h. Oxydation und Phenyl-hydrazin-Behandlung, gewann Fr. Goloff das dritte Hydrazon, das 2.88% Stickstoff enthielt.

0.357 g Sbst.: 9.0 ccm N (16°, 750 mm) = 2.88% N.

Es war also Konstanz des Stickstoff-Gehalts erreicht. Bei der Oxydation der Hydrazone geht ihre gelbe Farbe in weiß mit einem Stich in rosa über; doch bleibt dabei ihr Stickstoff-Gehalt unverändert. So fand Collie in seinem oxydierten Hydrazon vor der neuen Phenyl-hydrazin-Behandlung 2.32% statt 2.43% N, und Fr. Goloff erhielt 0.93% statt 1.15% N.

Collie: 0.2902 g Sbst.: 6.0 ccm N (23°, 760 mm) = 2.30% N. — 0.2842 g Sbst.: 6.1 ccm N (22°, 735 mm) = 2.34% N.

Goloff: 0.645 g Sbst.: 5.3 ccm N (15°, 753.2 mm) = 0.93% N.

Außerdem hat Collie auch eine Chlorkalk-Oxy-cellulose untersucht, die auf bekannte Weise in Natronlauge aufgelöst und daraus mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Der Stickstoff-Gehalt des Hydrazons einer solchen Oxy-cellulose betrug im Mittel 2.21%, während der Stickstoff-Gehalt des Hydrazons derselben Oxy-cellulose, die aber nicht in Natronlauge aufgelöst worden war, 2.43% betrug (s. oben).

0.2520 g Sbst.: 4.8 ccm N (22°, 735 mm) = 2.19% N. — 0.2480 g Sbst.: 5.0 ccm N (21°, 739 mm) = 2.23% N.

Diese Tatsache ist vorläufig noch nicht zu erklären; der Stickstoff-Gehalt bleibt beinahe unverändert, obgleich nur 60% Oxy-cellulose in Lösung gehen und sich fast 40% nicht reduzierender Cellulose als unlöslicher Rest ergeben.

Diese Cellulose läßt sich wiederum oxydieren und mit Phenyl-hydrazin verbinden. Der Stickstoff-Gehalt der Hydrazone betrug 2,30% (Collie) und 2,04% (Goloff).

Collie: 0,3205 g Sbst.: 6,5 ccm N (22°, 755,8 mm) = 2,30% N (Asche: 1,40%).

Goloff: Hydrazon der einmalig oxydierten Oxy-cellulose: 0,619 g Sbst.: 9,0 ccm N (16°, 750 mm) = 2,05% N. — Hydrazon der zweimalig oxydierten Oxy-cellulose: 0,5065 g Sbst.: 8,8 ccm N (16°, 749,2 mm) = 2,03% N.

Demnach besteht fast kein Unterschied zwischen der ursprünglichen Cellulose und der „restlichen“ Cellulose.

Zersetzung des Oxy-cellulose-Hydrazons mit Salzsäure (Experimentell mitbearbeitet von Frl. Goloff).

Die Regenerierung der Oxy-cellulose mit maximalem Sauerstoff-Gehalt wurde erreicht, indem 1 Tl. des „letzten“ Hydrazons mit 10 Tln. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 auf dem Wasserbade 5–6 Min. unter ständigem Rühren erhitzt, dann mit 250–300 Tln. kaltem Wasser verdünnt, 2–3 Min. zum Absetzen stehen gelassen und schließlich durch ein nicht zu dichtes Filter abfiltriert wurde. Man wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit 3-proz. wäßrigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion des Filtrats auf Phenolphthalein. Die Filtration dauert 20–25 Min., das Waschen mit Ammoniak 30–40 Min. Es folgt darauf das Waschen mit 32-proz. Alkohol bis zur neutralen Reaktion, das ungefähr 1 Stde. dauert. Man trocknet die ausgewaschene Oxy-cellulose zuerst auf dem Filter bei 90°, dann nimmt man sie vorsichtig von dem Filter ab und beendet das Trocknen im Dampf-Schrank bei 100°. Die zerriebene Oxy-cellulose wird nochmals mit wäßrigem Alkohol einige Male dekantiert und hiernach wiederum bei 100° im Dampf-Schrank getrocknet. Das Produkt, dessen Eigenschaften bereits weiter oben geschildert wurden, ergab bei der Analyse:

0,2210 g Sbst. (getrockn. bei 100–105°): 0,3383 g CO₂, 0,1161 g H₂O. — 0,1750 g Sbst.: 0,2700 g CO₂, 0,0900 g H₂O.

Die Substanz enthielt 0,33% Asche; die Analysen beziehen sich jedoch auf aschen-freie Substanz.

C₃₆H₈₀O₃₄. Ber. C 41,70, H 5,79. Gef. C 41,75, 42,07, H 5,87, 5,73,
im Mittel: C 41,91, H 5,81.

453. Gerhart Jander und Franz Busch: Die Abtrennung und Bestimmung des Zinns bei der Analyse von Stannaten durch Zersetzung derselben im Salzsäure-Gasstrom.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Allgemein. chem. Universitäts-Laborat. zu Göttingen.]
(Eingegangen am 7. November 1927.)

I. Die Trennung und die Bestimmung der Alkalien bzw. Erdalkalien.

Anläßlich einer Untersuchung über zinnsaure Salze war es für uns von Wichtigkeit, die verschiedenen krystallisierten Stannate möglichst schnell und doch genau zu analysieren. Eine Fällung des Zinns als Oxydhydrat oder als Sulfid¹⁾ mit nachfolgender Bestimmung des Alkali- bzw. Erdalkali-

¹⁾ Treadwell, 11. Aufl., II. Bd., S. 191 [1927].