

Daß diese erheblichen Drehungs-Änderungen nicht auf Beimengungen an Alkohol und Glycerin oder auf die Anwendung von Glykol als Lösungsmittel zurückzuführen sind, haben wir noch besonders festgestellt. Drehung von Inulin (aus Dahlienknollen, Dr. Fränkel und Dr. Landau, Berlin), 22 Stdn. im Hochvakuum über Phosphorperoxyd bei 111° getrocknet.

in Wasser	$[\alpha]_D = -39.8^{\circ}$; $c = 3.09$; 25°
in Wasser + 10 % Glycerin	$[\alpha]_D = -41.4^{\circ}$; $c = 2.73$; 25°
in Glykol	$[\alpha]_D = -44.2^{\circ}$; $c = 2.28$; 24°
in Glykol + 10 % Äthanol	$[\alpha]_D = -44.2^{\circ}$; $c = 2.06$; 23°
in Glykol + 10 % Glycerin	$[\alpha]_D = -44.2^{\circ}$; $c = 2.06$; 24°

In der Arbeit von E. Berner finden sich keinerlei Drehungs-Angaben, so daß in dieser Richtung aus ihr keine Schlüsse zu ziehen sind.

Wir möchten in diesem Zusammenhang; wie wir es schon früher getan haben⁹⁾, darauf hinweisen, daß es ein einheitliches Inulin mit einem bestimmten Molekulargewicht, wie E. Berner es annimmt, nicht gibt, sondern, daß Inulin nur die herkömmliche Bezeichnung für ein Gemisch von polymerhomologen Poly-lävänen ist, dessen Zusammensetzung stark abhängt von der Pflanze, aus der es gewonnen ist, der Jahreszeit, in der die Aufarbeitung durchgeführt wurde, und der Art, wie die Fraktionierung erfolgt ist. Wenn man aus dieser Reihe heraus einen bestimmten Anteil als Inulin definieren will, so sollte dieses unseres Erachtens nach der Drehung erfolgen, und es sollten hierunter Produkte verstanden sein, deren Drehungen zwischen -38° und -40° liegen. Ein derartiges Inulin läßt sich aber unter den von uns gewählten Bedingungen weitgehend depolymerisieren¹⁰⁾.

353. Max Bergmann und Hans Machemer: Charakterisierung technischer Cellulosen durch die Jodzahl.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 13. August 1930.)

Vor kurzem haben wir festgestellt, daß die hydrolytischen und acetylytischen Abbauprodukte der Cellulose alkalische Jodlösung in der Kälte reduzieren¹⁾. Der Jodverbrauch ist bei unserer Versuchsanstellung selektiv auf die Oxydation von freien Aldehydgruppen zu Carboxylen beschränkt, läßt also stöchiometrische Schlüsse zu. Die Bestimmung der „Jodzahl“ (d. h. des für 1g Substanz verbrauchten Volumens $n/10$ -Jodlösung) erlaubt bei einigermaßen einheitlichen Cellulose-Abbauprodukten die einfache chemische Bestimmung des Molekulargewichtes. Wir konnten auf diese Weise zeigen, daß beim Abbau der Cellulose zuerst lange Polysaccharidketten mit endständiger Aldehydgruppe auftreten.

Aber auch bei Cellulose-Präparaten von nicht definierter chemischer Einheitlichkeit, wie sie z. B. bei technischen Cellulosen vorliegen, bietet die Bestimmung der Jodzahl eine willkommene chemische Charakteristik. Da derartige Cellulosen von der alkalischen Oxydationsflüssigkeit nicht gelöst werden, hat man zu berücksichtigen, daß der Jodverbrauch im heterogenen System selbst bei sorgfältiger Durcharbeitung des Reaktions-

⁹⁾ z. B. B. 62, 1499 [1929].

¹⁰⁾ Anmerk. bei der Korrektur: H. Vogel u. A. Pietet, denen wir diese Arbeit in einer Abschrift zugänglich gemacht haben, ermächtigen uns mitzuteilen, daß sie mit der hier von uns geäußerten Ansicht übereinstimmen.

¹⁾ B. 63, 316 [1929].

gutes erst nach einigen Stunden den Endwert erreicht. Dem entspricht die folgende, von uns angewandte Arbeitsmethode: Die fein gepulverte²⁾, nötigenfalls entfettete, luft-trocken gewogene Analysensubstanz bekannten Wassergehalts wird in einer Kugelmühle aus Glas³⁾, die während des Mahlens die Vornahme einer Titration ermöglicht, kurze Zeit unter Zusatz von 200 ccm $n/4$ -Natronlauge mit Kugeln aus Hartporzellan vermahlen, bis gleichmäßige Verteilung erfolgt ist. Nun fügt man 50 ccm $n/10$ -Jodlösung zu, titriert nach 4 Stdn. ohne die Rotation der Mühle zu unterbrechen, das unverbrauchte Jod unter Zusatz von 10 ccm Chloroform und 10 ccm 5-n. Schwefelsäure zurück, wobei man am Schluß 10 ccm einer 2-proz. Lösung von löslicher Stärke zufügt. Durch den Zusatz des Chloroforms erreichen wir, daß das ganze, von der Cellulose adsorbierte Jod herausgelöst und dem Thiosulfat zugänglich gemacht wird. Unsere Versuchsanordnung ist so abgestimmt, daß durch einen Tropfen Thiosulfat ein scharfer und bleibender Farbumschlag erfolgt.

Nach diesem Verfahren haben wir eine Reihe technischer Cellulosen⁴⁾ verschiedener Vorgeschichte untersucht und für verschiedene Präparate weitgehend differierende, aber an der Einzelprobe gut reproduzierbare Jodzahlen erhalten. Dabei haben wir in zahlreichen Serienversuchen eine Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$ erzielt.

Wir haben uns in zahlreichen Versuchen überzeugt, daß bei einer erheblichen Verlängerung der Oxydationsdauer über 4 Stdn. hinaus keine Erhöhung des Jodverbrauches mehr stattfindet. Andererseits erweist die Tabelle, daß schon nach einer Oxydationszeit von $1\frac{1}{2}$ Stdn. eine weitgehende Annäherung an den Endwert der Jodzahl stattfindet. Für die praktisch-betriebsmäßige Anwendung der Jodzahl, die gegenüber der Kupferzahl die Vorteile der größeren theoretischen Durchsichtigkeit, der einfacheren Handhabung und der schonenderen Alkali-Behandlung der Cellulose hat, wäre darum immerhin eine Abkürzung der Oxydationsdauer auf $1\frac{1}{2}$ Stdn. in Betracht zu ziehen.

An weiteren Ergebnissen der Tabelle heben wir hervor: Die JZ der unbleichten Baumwolle geht beim Bleichen zurück; offenbar werden Aldehydgruppen oxydiert. Übermercerisierte Baumwolle mit einem hohen Gehalt an alkali-löslichen Stoffen und sehr geringer Reißfestigkeit hat trotzdem keine größere Jodzahl als etwa guter technischer, für Kunstseide geeigneter Zellstoff. Die durch die Mercerisierlauge bewirkte Zerstörung führt demnach nicht zur Anhäufung freier Aldehydgruppen. Recht im Gegensatz dazu steht die ausgesprochene Vermehrung der reduzierenden Gruppen eines Sulfit-Zellstoffes Hoesch bei längerer Behandlung mit 5-n. Natronlauge. Technische Zellstoffe für Kunstseide unterscheiden sich mit ihrer Jodzahl von 1.2 vorteilhaft von den viel höheren Jodzahlen mancher Zellstoffe anderer Verwendung, die wiederum unter sich erhebliche Differenzen zeigen. Wir empfehlen darum die Jodzahl für die Charakterisierung technischer Zellstoffe und die Betriebskontrolle ihrer Verarbeitung.

²⁾ Bei Zellstoffen erübrigt sich das Pulverisieren.

³⁾ Wir verwenden die schiefstehende Kugelmühle mit Glasbehälter von Franz Hugershoff G. m. b. H., Leipzig, die wir mit eingeschliftenem, in der Mitte mit einer Öffnung zum Titrieren versehenen Glasdeckel ausstatten.

⁴⁾ Für die Überlassung einer Reihe von Materialien der Tabelle sind wir Hrn. Prof. Dr. P. Kraus, Dresden, der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden, der Firma Hoesch & Co., Pirna, und der Firma Fr. Küttner A.-G., Pirna, zu Dank verpflichtet.

Technische Kunstseiden des Handels zeigen deutliche Differenzen der Jodzahl. Es scheint uns notwendig, diese Differenzen in bezug auf die verschiedenen Herstellungsverfahren für Kunstseide auszuwerten.

	JZ ⁵⁾ nach		
	1/2 Stde.	1 1/2 Stdn.	4 Stdn.
Baumwolle, ägyptische, ungebleicht	1.27	1.45	1.74
Baumwolle, amerikanische, ungebleicht	0.85	1.10	—
Baumwolle, amerikanische, gebleicht	0.49	0.61	0.76
Ramie	0.50	—	0.70
Baumwolle für Standard-Cellulose	—	2.06	2.22
Standard-Cellulose nach Hibbert	—	0.40	—
Baumwollgarn, gebleicht	0.36	0.46	0.53
Mercerisierte Baumwolle, mit 2% alkali-löslichen Stoffen	0.28	0.43	0.57
Übermercerisierte Baumwolle, mit 12% alkali-löslichen Stoffen	0.82	1.12	1.39
Sulfit-Zellstoff, Hoesch, halbgebleicht	0.90	1.17	1.23
Sulfit-Zellstoff, Hoesch, ungebleicht, weich	2.06	2.29	2.56
Sulfit-Zellstoff, Hoesch, hochgebleicht	1.87	2.32	2.39
Sulfit-Zellstoff, Hoesch, ungebleicht, hart	4.27	4.33	4.39
Dasselbe mit 5-n. NaOH 24 Stdn. behandelt; und mit verd. Lauge und dann mit Wasser ausgekocht	—	7.04	7.11
Weiter mit Harzseife ausgekocht	—	6.11	6.71
Weiter mit Chlorkalk-Lösung bei 20° gebleicht .	—	3.10	3.20
Zellstoff I für Kunstseide	0.84	1.17	—
Zellstoff II für Kunstseide	0.83	1.20	—
Zellstoff III für Kunstseide	0.82	1.17	—
Zellstoff IV für Kunstseide	0.94	1.22	1.45
Filtrierpapier, Schleicher & Schüll Nr. 595 ..	0.57	0.83	1.04
Filtrierpapier, Schleicher & Schüll Nr. 575 ..	0.81	1.05	1.28
Filtrierpapier, Schleicher & Schüll Nr. 588 ..	0.50	0.67	0.89
Kunstseide, Küttner	1.20	1.56	1.69
Kunstseide, Bemberg	0.60	0.69	0.79
Kunstseide, Herminghaus & Co., Viscose	1.23	1.48	—
Cellit (I. G. Farbenindustrie)	0.83	0.98	1.15
Acetyl-cellulose I, aceton-löslich nach Eichen-grün-Miles (52.7% Essigsäure)	0.70	0.97	1.06
Acetyl-cellulose II, niedrig-viscos (54% Essigsäure)	0.83	1.14	1.24
Acetyl-cellulose III, hoch-viscos (53.9% Essigsäure)	0.56	0.88	1.11
Pergamyn-Butterbrotpapier	2.49	3.22	3.86
Käufliches Pergamentpapier	3.83	4.03	4.67

Überrascht hat uns unsere Feststellung, daß die Acetyl-cellulosen I bis III trotz verschiedener Viscosität fast dieselben Jodzahlen aufweisen, also in bezug auf die mittlere Länge ihrer glucosidischen Ketten keinen Unterschied erkennen lassen. Wir glauben, durch die Ermittlung der Jodzahl eine analytische Möglichkeit gefunden zu haben, die Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge in der Cellulose-Gruppe zu prüfen. Dies scheint uns erwünscht.

⁵⁾ Auf wasser-freie Substanz bezogen.