

II. Selendehydrirung.

5.2 g Lumisterin-acetat wurden mit 5 g Selen im Kolben mit Steigrohr 35 Stdn. auf 310—320°, darauf weitere 10 Stdn. auf 320—340° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten durch zweimalige Vakuum-Destillation bei 12 mm und 200—220° — ganz entsprechend den Angaben von Diels und Mitarb.⁵⁾ — nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol etwa 30 mg des reinen Kohlenwasserstoffs gewonnen werden. Schmp. 124—125°.

Das Präparat zeigte mit einer Vergleichssubstanz aus Cholesterin keine Depression. Das Pikrat schmolz bei 118—119°.

5.106 mg Sbst.: 17.130 mg CO₂, 3.040 mg H₂O, 0.068 mg Rückstand.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.75, H 6.75.

Molckulargewichts-Bestimmung nach Rast:

0.200 mg Sbst. in 2.510 mg Campher: $\Delta = 14.0^\circ$.

0.238 mg Sbst. in 2.750 mg Campher: $\Delta = 15.2^\circ$.

Mol.-Gew. ber. 232, gef. 228, 227.

Krytalloptische Untersuchung, ausgeführt von Hrn. Dipl.-Ing. W. Trommsdorff im Mineralogischen Institut der Universität Göttingen, der das Ergebnis der Untersuchung folgendermaßen zusammenfaßt: Die Präparate zeigen innerhalb der Fehlergrenzen dieselben optischen Eigenschaften. Unterschiede der Lichtbrechung konnten nicht gemessen werden.

$n_\alpha = 1.554$ $n_\beta = 1.674$

Gemessen wurde im Natriumlicht $\lambda_D = 589.3$ durch Einbettung in wäßrige Lösungen von Kalium-quecksilber-jodid bei 24°.

Ich danke Hrn. Dr. Trommsdorff auch an dieser Stelle für die Ausführung der Messung.

111. Erich Schmidt, Robert Schnegg, Wilhelm Jandebaur, Margarete Hecker und Wilhelm Simson: Zur Kenntnis der Cellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwolle¹⁾. I. Mitteil. (Mitbearbeitet von J. Watson Pedlow und Matthias Atterer.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 13. Februar 1935.)

I. Die Samenhaare der Baumwolle sind mit sauren fett- und wachsartigen Substanzen vergesellschaftet, deren Menge und Zusammensetzung nicht nur je nach Art der Baumwolle wechseln, sondern auch bei der gleichen Baumwolle von besonderen Bedingungen ihres Wachstums abhängig sein können²⁾.

Obwohl die Menge dieser sauren Begleitstoffe gering ist, wird das chemische Verhalten der Baumwoll-Cellulose jeweils von der Menge und den Eigenschaften ihrer Begleitstoffe bestimmt.

¹⁾ Die Untersuchungen haben die HHrn. Dr. Konstantin Nevros, S. A. de Produits et Engrais Chimiques, Athen; Mohammed Afgal, Cotton Research Botanist, Lyallpur, Punjab, Indien; Charles H. Herty, Industrial Consultant, New York und die Peter Temming Aktiengesellschaft in Glückstadt (Holstein) durch bereitwillige Übersendung zahlreicher Arten von Baumwolle in liebenswürdigster Weise unterstützt.

²⁾ vergl. E. Schmidt, K. Meinel, K. Nevros u. W. Jandebaur, *Cellulose-Chemie* **11**, 52, Spalte 2, Absatz 4 [1930].

Dieser Einfluß ist besonders bei der gleichartigen Einwirkung von Lauge auf verschiedene rohe Baumwollen und Linters unverkennbar; denn je nach Menge und Eigenschaften ihrer fett- und wachs-artigen Begleitstoffe beobachtet man an den anfallenden Cellulosen beträchtliche Unterschiede ihrer Viscosität und wechselnde Mengen von Carboxyl. Man könnte dieses abhängige Verhalten der Baumwoll-Cellulose von ihren Begleitstoffen leugnen und geneigt sein, das unterschiedliche Verhalten verschiedenartiger Baumwollen auf konstitutionelle Besonderheiten ihrer Cellulosen zurückzuführen. Nach unseren Untersuchungen³⁾ weist aber die Cellulose nativer Zusammensetzung aus allen Baumwollen übereinstimmend 0.28% Carboxyl⁴⁾ auf.

Da dieser Wert für Carboxyl das spezifische Merkmal der Cellulose nativer Zusammensetzung ist, so stützt sich die Wahl der Methoden zur Darstellung der Cellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwollen auf den Nachweis von 0.28% Carboxyl an der anfallenden Cellulose. Denn dieses analytische Ergebnis beweist, daß die quantitative Trennung der fett- und wachs-artigen Begleitstoffe gelingt, ohne das chemische Merkmal der Cellulose nativer Zusammensetzung zu verändern. Ein Wert kleiner als 0.28% Carboxyl läßt erkennen, daß die Trennung der fett- und wachs-artigen Begleitstoffe von der Cellulose zwar gelang, aber von einer chemischen Veränderung der nativen Cellulose begleitet wurde. Aus einem Befund von mehr als 0.28% Carboxyl kann man folgern, daß die Cellulose von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen nur unvollständig getrennt wurde; denn der Wert von 0.28% Carboxyl wird bereits durch kleine Mengen von fett- und wachs-artigen Begleitstoffen beträchtlich erhöht.

Daher ermöglicht der Nachweis von 0.28% Carboxyl an der anfallenden Cellulose die folgenden Verfahren zur quantitativen Trennung der fett- und wachs-artigen Begleitstoffe von der Baumwoll-Cellulose nativer Zusammensetzung zu bewerten:

1. Behandlung mit Alkohol und Benzol,
2. Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren⁵⁾ oder von Chlordioxyd und alkalisch reagierenden Salzen⁶⁾, z. B. Natriumsulfit bei $p_H = 6.8$ bis 7.0 im Zweistufen-Verfahren bei Raumtemperatur,
3. Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren und Nachbehandlung mit 1-proz. Lösung von Pyridin (vergl. IV.).

Nach 1. gelingt die quantitative Trennung der Cellulose nativer Zusammensetzung von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen bei Superfine Scinde-, Middling- und Georgia-Baumwolle. Wir verwenden Extraktions-Hülsen von C. Schleicher und Schüll, Höhe 123 mm, \varnothing 43 mm, in die wir 6 g Baumwolle locker einfüllen. Nach 40-stdg. Behandlung mit Alkohol und Benzol (1:1) wird die Cellulose mit destilliertem Wasser gewaschen, etwa 48 Stdn. elektro-dialysiert⁷⁾ und im Exsiccator über schuppen-förmigem Ätznatron getrocknet. Dieses Verfahren versagt aber bei Baumwollen,

³⁾ E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur u. W. Simson, *Cellulose-Chemie* **13**, 129 [1932] und E. Schmidt, M. Hecker, W. Jandebeur u. M. Atterer, *B.* **67**, 2037 [1934].

⁴⁾ Berechnet als CO_2 .

⁵⁾ E. Schmidt, Y. C. Tang u. W. Jandebeur, *Cellulose-Chemie* **12**, 201 [1931].

⁶⁾ E. Schmidt, W. Jandebeur u. K. Meinel, *Cellulose-Chemie* **11**, 75 [1930].

⁷⁾ *B.* **67**, 2048, VIII. [1934].

bei denen die erwähnten Substanzen in Alkohol und Benzol unvollständig löslich sind.

Wir beobachteten nach 40-stdg. Behandlung mit Alkohol und Benzol (1:1) an⁸⁾:

a) Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle

Angew. Subst.	durch Cellulose	
	verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ⁴⁾
0.9555 g	0.61	0.280
0.9707 g	0.62	0.281
1.0510 g	0.67	0.282
1.0858 g	0.69	0.281
1.1730 g	0.75	0.283
0.9672 g	0.62	0.282

Außerdem wurden beobachtet: 0.285; 0.285; 0.282; 0.284; 0.279; 0.282; 0.284; 0.281; 0.281; 0.277; 0.281; 0.281; 0.285; 0.280; 0.280; 0.280 % Carboxyl⁴⁾.

b) Amerikanischer Middling-Baumwolle

Angew. Subst.	durch Cellulose	
	verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ⁴⁾
1.0181 g	0.65	0.282
1.1083 g	0.72	0.284
0.9552 g	0.62	0.284
1.0966 g	0.70	0.282
1.1415 g	0.73	0.281
1.0110 g	0.64	0.280

Außerdem wurden beobachtet: 0.282; 0.283; 0.285; 0.279 % Carboxyl⁴⁾.

c) Amerikanischer Georgia-Baumwolle

Angew. Subst.	durch Cellulose	
	verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ⁴⁾
1.0569 g	0.68	0.283
0.8976 g	0.58	0.282
0.9786 g	0.63	0.283
0.9479 g	0.61	0.282
0.9098 g	0.58	0.283

Die unter 2. angegebenen Verfahren genügen meist bei Superfine Scinde-, Middling-, Georgia-, Ingold-Baumwolle und B-Cellulose für die quantitative Trennung der Cellulose nativer Zusammensetzung von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen. Indes erweisen sich diese Verfahren bei vielen anderen Baumwollen z. B. Early Strain, Akala, Sakellaridis als ungenügend wirksam; denn an den anfallenden Cellulosen dieser Baumwollen beobachtet man Werte von 0.35 bis 0.5 % Carboxyl, welche die Anwesenheit von sauren Begleitstoffen einwandfrei erkennen lassen.

Wir beobachteten nach 120-stdg. Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

⁸⁾ Die färbenden Begleitstoffe der anfallenden Cellulose beeinflussen den Wert von 0.28 % Carboxyl nicht (vergl. IV.).

	Angew. Sbst.	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10}^{HCl}	% Carboxyl ⁴⁾
Ostindischer	1.0412 g	0.67	0.283
Superfine	0.9426 g	0.61	0.284
Scinde-Baum-	0.9604 g	0.61	0.279
wolle	0.9141 g	0.59	0.283
	1.0130 g	0.65	0.282
	1.0153 g	0.65	0.281
	0.9745 g	0.63	0.284
	1.0029 g	0.64	0.280
Amerikanischer	1.0281 g	0.66	0.282
Middling-Baum-	1.0137 g	0.64	0.278
wolle	1.1775 g	0.76	0.284
	1.1649 g	0.74	0.280
	1.0975 g	0.71	0.285
	0.9707 g	0.62	0.283
	1.1325 g	0.72	0.280
	0.9546 g	0.61	0.281
Amerikanischer	1.0749 g	0.69	0.284
Georgia-Baum-	1.0833 g	0.69	0.281
wolle			
Ingold (Levadia)-	1.0235 g	0.65	0.279
Baumwolle	0.9757 g	0.63	0.284
	0.9409 g	0.61	0.285
	1.0304 g	0.66	0.282
B-Cellulose	0.9674 g	0.61	0.279
	1.0408 g	0.66	0.279
	0.9986 g	0.65	0.285
	1.0318 g	0.66	0.280
	1.1852 g	0.76	0.283
	1.0684 g	0.68	0.281
	1.0362 g	0.67	0.284
	0.9808 g	0.62	0.279
	1.0144 g	0.64	0.279
	0.9738 g	0.62	0.280

Wir beobachteten nach 2- bis 3-maliger Einwirkung von Chlordioxyd und Natriumsulfit bei $p_{\text{H}} = 6.8$ bis 7.0 im Zweistufen-Verfahren und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

	Angew. Sbst.	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10}^{HCl}	% Carboxyl ⁴⁾
Ostindischer	1.1762 g	0.76	0.283
Superfine	1.1145 g	0.71	0.283
Scinde-Baum-	1.1563 g	0.75	0.284
wolle	0.9333 g	0.60	0.282
Amerikanischer	0.9731 g	0.63	0.286
Middling-Baum-	1.1655 g	0.75	0.284
wolle	1.0998 g	0.70	0.280
Amerikanischer	1.0851 g	0.69	0.282
Georgia-Baum-	0.9016 g	0.57	0.280
wolle	1.2891 g	0.83	0.282

Nach dem Verfahren unter 3. wird die Cellulose nativer Zusammensetzung aus rohen Baumwollen und rohen Linters von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen quantitativ und zuverlässig getrennt (vergl. IV.).

Man beobachtet nach Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren, Nachbehandlung mit 1-proz. Lösung von Pyridin und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

	Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n'_{10}\text{-HCl}$	% Carboxyl ⁴⁾
Ostindischer Super- fine-Scinde- Baumwolle	0.9821 g	0.63	0.284
Early Strain (Lyall- pur)-Baumwolle	0.9859 g 0.9575 g	0.63 0.61	0.283 0.282
Akala (Levadia)- Baumwolle	0.9922 g 0.9892 g 0.9462 g 0.9421 g 0.9688 g 0.9707 g 1.1975 g 0.9945 g 1.1163 g	0.63 0.63 0.61 0.60 0.62 0.62 0.78 0.64 0.72	0.281 0.282 0.286 0.282 0.283 0.283 0.284 0.281 0.282
Dixie (Levadia)- Baumwolle	1.1271 g 1.1289 g 1.0059 g 0.9840 g 0.9777 g	0.72 0.72 0.66 0.62 0.63	0.283 0.282 0.287 0.275 0.281
King (Levadia)- Baumwolle	0.9874 g 1.0579 g 1.1438 g 0.9569 g 1.0672 g 1.0034 g 0.9443 g	0.64 0.67 0.73 0.61 0.69 0.64 0.60	0.283 0.281 0.283 0.278 0.282 0.282 0.281
Sakellaridis (Le- vadia)-Baum- wolle	1.0040 g 1.0299 g 1.0391 g 1.0619 g 1.0902 g 0.9379 g	0.65 0.67 0.67 0.68 0.70 0.60	0.283 0.284 0.282 0.280 0.280 0.279
Trice (Levadia)- Baumwolle	0.9726 g 1.0936 g	0.62 0.69	0.282 0.279
Adana-Baumwolle	0.9977 g 1.0560 g	0.65 0.67	0.285 0.281
Linters	1.0009 g 0.9899 g 1.0270 g 0.9641 g 0.9796 g	0.65 0.63 0.66 0.62 0.63	0.285 0.279 0.282 0.282 0.282

II. Die Baumwoll-Cellulose nativer Zusammensetzung ist nach der quantitativen Trennung von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen noch vergesellschaftet mit der Cuticula und geringen wechselnden Mengen von phosphorsäure-haltigen Verbindungen.

Wir beobachteten an:

Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle

Angew. Subst.	Ammoniumphosphor- molybdat ⁹⁾	% P ₂ O ₅
0.8208 g	0.0008 g	0.004
1.1159 g	0.0036 g	0.012
0.9395 g	0.0008 g	0.003

Ingold (Levadia)-Baumwolle

Angew. Subst.	Ammoniumphosphor- molybdat ⁹⁾	% P ₂ O ₅
1.4065 g	0.0042 g	0.011
1.2769 g	0.0018 g	0.005

Die Cuticula und die phosphorsäure-haltigen Verbindungen können weder einzeln noch insgesamt den Wert von 0.28% Carboxyl an der Cellulose beeinflussen oder bedingen, da Cellulose-Präparate nativer Zusammensetzung sowohl in An- wie Abwesenheit der Cuticula und phosphorsäure-haltiger Verbindungen stets 0.28% Carboxyl enthalten. Denn an der B-Cellulose nativer Zusammensetzung, welche zum Unterschied von der Cellulose der Baumwolle in Faserform keine Cuticula besitzt, beobachtet man 0.28% Carboxyl¹⁰⁾. Dieser Wert an der B-Cellulose ändert sich nicht, wenn sie durch Fällen aus Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniumsulfat (vergl. V. a.) von ihren phosphorsäure-haltigen Begleitstoffen getrennt wurde. Ebenso wie die umgefällte B-Cellulose werden nach V. a. umgefällte Cellulose-Präparate aus Baumwolle weder von der Cuticula noch von phosphorsäure-haltigen Verbindungen begleitet und enthalten 0.28% Carboxyl.

Die Befunde unter I. und II. beweisen, daß die Cellulose nativer Zusammensetzung der alleinige Träger von 0.28% Carboxyl ist.

Wir beobachteten nach dem Umfällen von nativer Cellulose aus Kupferoxyd-Ammoniak (vergl. V. a.) und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

B-Cellulose

Angew. Subst.	Ammoniumphosphor- molybdat ⁹⁾	% P ₂ O ₅
1.5 g ¹¹⁾	0.00 g	0.00
	durch Cellulose verbrauchte cem	% Carboxyl ¹⁴⁾
Angew. Subst. ¹²⁾	<i>n</i> / ₁₀ -HCl	
0.8776 g	0.55	0.281
0.8886 g	0.56	0.280

⁹⁾ C. Oppenheimer u. R. Kuhn, Die Fermente und ihre Wirkungen (G. Thieme, Leipzig 1929), Bd. III, S. 239. ¹⁰⁾ vergl. S. 545 u. B. 67, 2046 [1934].

¹¹⁾ Auf der Handwaage abgewogen.

¹²⁾ Unter Berücksichtigung des Aschen-Gehaltes.

King (Levadia)-Baumwolle

Angew. Subst.	Ammoniumphosphor- molybdat ⁹⁾	% P ₂ O ₅
1.1 g ¹¹⁾	0.00 g	0.00
Angew. Subst. ¹²⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm <i>n</i> ₁₀ -HCl	% Carboxyl ¹⁴⁾
0.9890 g	0.64	0.283
1.0078 g	0.65	0.282

Akala (Levadia)-Baumwolle

Angew. Subst.	Ammoniumphosphor- molybdat ⁹⁾	% P ₂ O ₅
1.5 g ¹¹⁾	0.00 g	0.00
Angew. Subst. ¹²⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm <i>n</i> ₁₀ -HCl	% Carboxyl ¹⁴⁾
0.8784 g	0.57	0.283
0.8135 g	0.53	0.285

III. Der Wert von 0.28% Carboxyl, welchen man an der Superfine Scinde-, Middling- und Georgia-Baumwolle nach der quantitativen Trennung ihrer fett- und wachs-artigen Begleitstoffe mit organischen Lösungsmitteln nach I. 1. beobachtet, ändert sich nicht, wenn auf die so behandelten Baumwollen Chlordioxyd nach I. 2. oder I. 3. einwirkt. Dieser Befund beweist, daß:

1. die Acidität der Cellulose nur durch die Carboxyl-Gruppe verursacht wird, denn die Enol-Gruppe, die ebenfalls mit der Konstitution eines Polysaccharides vereinbar wäre, ist gegen Chlordioxyd unbeständig.

2. die Carboxyl-Gruppe der Cellulose durch Chlordioxyd weder entsteht noch ihre Menge beeinflußt wird.

Dieser konduktometrische Befund an der Cellulose stimmt überein mit unseren enzymatischen Ergebnissen¹³⁾ an vergärbaren Kohlenhydraten, welche mit Chlordioxyd behandelt wurden, und bestätigt unsere jodometrischen Befunde¹⁴⁾ nach der Einwirkung von Chlordioxyd auf Zucker und Polysaccharide. Das nunmehr nach drei verschiedenen Methoden gekennzeichnete Verhalten des Chlordioxyds gegenüber Kohlenhydraten beweist, daß die von uns verwendete 0.25-proz. Chlordioxyd-Lösung sich mit Kohlenhydraten nicht umsetzt.

Nach der quantitativen Trennung der Cellulose von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen mit organischen Lösungsmitteln beobachtet man

1. nach Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

¹³⁾ E. Schmidt, M. Atterer u. H. Thaler, *Cellulose-Chemie* **10**, 153, Spalte 1 [1929].

¹⁴⁾ E. Schmidt u. E. Graumann, *B.* **54**, 1860 [1921].

a) Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle

Angew. Subst.	durch Cellulose	
	verbrauchte ccm n_{10}^{\prime} -HCl	% Carboxyl ⁴⁾
0.9908 g	0.62	0.277
1.0460 g	0.66	0.278
1.0909 g	0.69	0.280
0.9948 g	0.64	0.281
0.9792 g	0.64	0.285
0.9708 g	0.62	0.281

Außerdem wurden beobachtet: 0.280; 0.278; 0.280% Carboxyl⁴⁾.

b) Amerikanischer Georgia-Baumwolle

Angew. Subst.	durch Cellulose	
	verbrauchte ccm n_{10}^{\prime} -HCl	% Carboxyl ⁴⁾
1.0943 g	0.70	0.283

2. nach Einwirkung von Chlordioxyd und Natriumsulfit bei $p_H = 6.8$ bis 7.0 im Zweistufen-Verfahren und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle

Angew. Subst.	durch Cellulose	
	verbrauchte ccm n_{10}^{\prime} -HCl	% Carboxyl ⁴⁾
0.9301 g	0.60	2.282
0.9623 g	0.62	0.282
1.0076 g	0.64	0.278

3. nach Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufen-Verfahren, Nachbehandlung mit 1-proz. Lösung von Pyridin und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle

Angew. Subst.	durch Cellulose	
	verbrauchte ccm n_{10}^{\prime} -HCl	% Carboxyl ⁴⁾
0.9759 g	0.62	0.281
0.9848 g	0.63	0.283

IV. Nach folgendem Verfahren wird die native Cellulose aus rohen Baumwollen und rohen Linters von ihren fett- und wachs-artigen Begleitstoffen quantitativ getrennt (vergl. I. 3.).

Für unsere Versuche entnehmen wir die Baumwolle den Samenkapseln oder verwenden die chemisch nicht vorbehandelten langstapeligen Baumwollen oder die kurzstapeligen rohen Linters des Handels und befreien die Fasern von den Samen und anhaftenden Resten der Kapseln mit der Hand.

40 g Baumwolle werden etwa 1 Stde. mit einer 0.2-proz. Lösung von Texapon J.M.¹⁵⁾ in destilliertem Wasser behandelt, ausgewaschen und in einer Pulverflasche mit 4 l einer 0.25-proz. wäßrigen Chlordioxyd-Lösung übergossen und unter Verwendung eines Motors gerührt, nachdem die Flasche in der früher beschriebenen Weise³⁾ verschlossen wurde. Nach 1-stdg. Einwirkung des Chlordioxyds werden 75 ccm einer 30-proz. wäßrigen

¹⁵⁾ vergl. J. Hetzer, Textil-Hilfsmittel-Tabellen (J. Springer, Berlin 1933).

Pyridin-Lösung (= 22.5 g Pyridin) in dünnem Strahl zugegeben. Die Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin erfolgt bei Raumtemperatur im Dunkeln. Nach 120 Stdn. wird die Cellulose solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der Geruch von Chlordioxyd verschwunden ist. Hierauf wird die feuchte Cellulose in einer Pulverflasche mit 4 l einer 1-proz. wäßrigen Lösung von Pyridin übergossen und bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Motors gerührt. Nach 120 Stdn. wird die Cellulose mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen, etwa 48 Stdn. elektro-dialysiert⁷⁾ und im Exsiccator über schuppenförmigem Ätznatron getrocknet.

Die so dargestellten Cellulose-Präparate aus Baumwolle verschiedener Herkunft besitzen das Merkmal der nativen Zusammensetzung 0.28% Carboxyl, röteln angefeuchtetes blaues Lackmuspapier, sind rein weiß (vergl. Anm. 8), von rauhem Griff, gut benetzbar, asche-frei und begleitet von sehr geringen wechselnden Mengen phosphorsäure-haltiger Verbindungen (vergl. II.).

Wir verwenden Chlordioxyd-Lösungen, welche mit Salpetersäure und Silbernitrat keine Opaleszenz von Chlorsilber geben. Derartige Chlordioxyd-Lösungen bereiten wir in der früher beschriebenen Weise¹⁶⁾, waschen aber das Chlordioxyd in zwei Waschflaschen, von denen die erste mit einer Lösung von Natriumbicarbonat¹⁷⁾, die zweite mit destilliertem Wasser beschickt wird. Nach 9-stdg. Entwicklung von Chlordioxyd aus 240 g Kaliumchlorat, 200 g kryst. Oxalsäure und einer Lösung von 120 ccm konz. Schwefelsäure in 400 ccm Wasser wird der Inhalt der Woulfschen Flaschen in einer braunen Flasche vereinigt und mit destilliertem Wasser auf 10 l verdünnt. Der Chlordioxyd-Gehalt dieser Lösung wird jodometrisch bestimmt und die Lösung durch Zugabe der berechneten Menge Wasser auf 0.25% Chlordioxyd eingestellt. Die Menge der 0.25-proz. Chlordioxyd-Lösung beträgt etwa 30 l.

V. Nach folgenden Verfahren wird aus nativer Cellulose in Faserform (vergl. IV.) pulverförmige Cellulose nativer Zusammensetzung dargestellt.

10 g trockene native Cellulose werden in einer Pulverflasche von 1.5 l Inhalt mit 10 g Kupferhydroxyd¹⁸⁾ innig vermengt und hierauf mit 150 ccm 25-proz. Ammoniak bei Raumtemperatur versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch unter wiederholtem Öffnen der Flasche geschüttelt, bis die Cellulose nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. vollständig verquollen ist. Nun fügt man noch 850 ccm 25-proz. Ammoniak hinzu und schüttelt die Flasche auf einer Maschine. Nach etwa 5 Stdn. wird die Lösung zur Trennung von der Cuticula durch eine Glasfilternutsche filtriert. Die gelöste Cellulose kann a) durch Ammoniumsulfat oder b) durch Essigsäure gefällt werden.

¹⁶⁾ B. 56, 25 [1923].

¹⁷⁾ R. Luther u. R. Hoffman, *Ztschr. physikal. Chem.* (Bodenstein-Festband) 755 [1931].

¹⁸⁾ Zur Darstellung von Kupferhydroxyd wird gepulvertes, kryst. Kupfersulfat bei Wasserbad-Temperatur in wenig Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wird in einem Mischzylinder unter wiederholtem Schütteln so lange mit 3.4-proz. (= 2n.) Ammoniak versetzt, bis die Fällung von hellgrünen, basischem Kupfersulfat beendet ist. Nach dem Absitzen des Bodenkörpers hebert man die überstehende Flüssigkeit ab, gibt unter Kühlung mit Eis etwa 1 l 8-proz. (= 2n.) Natronlauge hinzu und schüttelt mehrmals den Inhalt des Mischzylinders. Wenn das Kupferhydroxyd sich abgesetzt hat, hebert man die überstehende Flüssigkeit ab und wiederholt die Zugabe von Natronlauge sowie das Schütteln und Abhebern noch zweimal. Hierauf wäscht man das hellblaue Kupferhydroxyd im Mischzylinder so lange mit destilliertem Wasser, bis eine Probe des Waschwassers nach Zugabe von Bariumchlorid sich als frei von Sulfat erweist. Nunmehr verdrängt man das Wasser durch mehrmalige Zugabe von Alkohol und behandelt das Kupferhydroxyd auf einer weitporigen Glasfilternutsche so lange mit Äther, bis das Präparat zu einem hellblauen Pulver zerfällt. Das Kupferhydroxyd wird nach dem Trocknen bei höchstens 80° durch ein feinmaschiges Drahtnetz gesiebt.

a) In das klare Filtrat gießt man unter Umrühren eine konz. wäßrige Lösung von 100 g Ammoniumsulfat. Hierauf fügt man zum Reaktionsgemisch etwa 3 l destilliertes Wasser, rührt um, läßt absitzen, hebert die blaue Flüssigkeit ab und wiederholt diese Behandlung der Cellulose mit destilliertem Wasser so oft, bis die Flüssigkeit neutral reagiert. Nach dem Abhebern des Wassers wird die Cellulose durch Zugabe von 2 l 2-proz. Essigsäure farblos. Die Cellulose wird erneut mit Wasser gewaschen bis die Flüssigkeit neutral reagiert.

b) Das klare Filtrat wird in einem Filtrierstutzen von 5 l Inhalt durch eine Mischung von Eis und Kochsalz auf etwa -3° abgekühlt. In die gekühlte Lösung läßt man unter Rühren 50-proz. Essigsäure eintropfen. Eine Erhöhung der Temperatur über $+5^{\circ}$ wird durch Zugabe von Eis und durch Unterbrechen des Säure-Zusatzes verhindert. Wenn die Flüssigkeit auf Lackmuspapier schwach sauer reagiert, läßt man die ausgefällte Cellulose absitzen, hebert die blaue Flüssigkeit ab, fügt hierauf etwas 3 l 2-proz. Essigsäure zur Cellulose, rührt um, läßt absitzen, hebert ab und wiederholt die Behandlung mit 2-proz. Essigsäure so oft, bis die Flüssigkeit farblos ist. Hierauf wird die Cellulose in der gleichen Weise mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit neutral reagiert.

Die nach a) oder b) dargestellten Cellulose-Präparate werden auf einer weitporigen Glasfilternutsche abfiltriert. Die Cellulose wird nach der Elektro-Dialyse⁷⁾ in eine Soxhlet-Hülse filtriert, mit Methylalkohol gewaschen, 24 Stdn. in Methylalkohol aufbewahrt und im Apparat nach Soxhlet etwa 24 Stdn. mit Methylalkohol und hierauf etwa 30 bis 40 Stdn. mit Äther behandelt. Methylalkohol und Äther werden jeweils nach 10-stdg. Verwendung erneuert. Damit Filterfasern die ungefällte Cellulose nicht verunreinigen, läßt man den Äther aus Hülse und Inhalt bei Raumtemperatur solange verdunsten, bis die Cellulose aus der Hülse durch Klopfen leicht entfernt werden kann. Hierauf wird die Cellulose mit einem Glasspatel zerdrückt, bis sie zu einem feinen Pulver zerfallen ist. Die so behandelte Cellulose wird im Exsiccator über schuppen-förmigem Ätznatron getrocknet, in einer türkischen Kaffeemühle zerkleinert und durch ein Drahtnetz von 169 Maschen je qcm gesiebt.

Die pulverförmigen Cellulose-Präparate besitzen das Merkmal der nativen Zusammensetzung 0.28% Carboxyl und enthalten wechselnde Mengen von Asche¹⁹⁾. Nach a) dargestellte Cellulose-Präparate sind zum Unterschied von den nach b) gewonnenen frei von phosphorsäure-haltigen Begleitstoffen (vgl. II.).

Man beobachtet nach dem Umfällen von nativer Cellulose aus Kupferoxyd-Ammoniak und nach Elektro-Dialyse⁷⁾ an:

	Angew. Sbst. ¹²⁾	durch Cellulose verbrauchte cem $n_{1.0}^{\text{HCl}}$	% Carboxyl ⁴⁾
Ostindischer	0.9960 g	0.64	0.283
Superfine Seinde-	0.9871 g	0.64	0.283
Baumwolle	1.0227 g	0.66	0.283
	1.0449 g	0.68	0.286
Amerikanischer	0.9136 g	0.59	0.284
Georgia-Baum-	0.9231 g	0.60	0.285
wolle			

¹⁹⁾ B. 67, 2049 [1934].

	Angew. Subst. ¹²⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ¹⁴⁾
Ingold (Levadia)- Baumwolle	0.7576 g	0.52	0.279
	0.9540 g	0.61	0.283
	0.9882 g	0.62	0.278
	0.9594 g	0.61	0.282
	1.0007 g	0.64	0.283 ²⁰⁾
	0.9093 g	0.58	0.283 ²⁰⁾
Linters	0.8977 g	0.57	0.278
	0.9902 g	0.63	0.279
B-Cellulose	0.8776 g	0.55	0.281
	0.8886 g	0.56	0.280

Alle mitgeteilten Werte für Carboxyl wurden durch konduktometrische Titration bestimmt²¹⁾. Die angegebenen ccm n_{10} -HCl wurden aus den gefundenen ccm der verwendeten annähernd n_{10} -Chlorwasserstoffsäure berechnet. Wenn man aus den angegebenen ccm n_{10} -HCl die Werte für Carboxyl berechnet, so weichen diese von den angegebenen beobachteten Werten für Carboxyl bisweilen um $\pm 0.002\%$ ab. Diese Aussage gilt auch für unsere früheren Angaben²¹⁾.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Münchener Universitäts-Gesellschaft verwendet.

112. Otto Schmidt: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. Februar 1935.)

In meiner Arbeit „Die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen carbocyclischen Substanzen, IV. Mitteil.: Das Entfernungsgesetz“ sind auf Seite 356 und 357 vom Setzer nachträglich die Exponenten der Formel 1 und 2 und der darunter stehenden Formel des Abstoßungspotentials sowie der Formel 3 auf Seite 357 in Faktoren verwandelt worden. Es muß heißen: R^n , R^m und R^8 statt R_n , R_m und R_8 .

²⁰⁾ Das verwendete Kupferoxyd-Ammoniak enthielt 1% Saccharose.

²¹⁾ B. 67, 2037 [1934].