

sich sehr ähnlich sind, während zwischen den nativen und umgefällten Cellulosefasern erhebliche Unterschiede bestehen. Vielleicht bietet eine eingehende übermikroskopische Untersuchung von verschiedenen hergestellten Kunstfasern unter Heranziehung der übrigen Prüfungsmethoden eine Möglichkeit, die Frage nach dem unterschiedlichen Gebrauchswert von Natur- und Kunstfasern einer Klärung näher zu bringen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit einem in der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br. aufgestellten Übermikroskop der Siemens & Halske A.-G. durchgeführt. Den Herren Dr. B. von Borries, Dr. E. Ruska und Dr. H. O. Müller danken wir auch an dieser Stelle für ihre vielfache Hilfeleistung bei unserer Einarbeitung bestens.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock

Die Oxydation der Cellulose mit Stickstoffdioxyd

2. Mitteilung über Oxydationen mit NO_2

Von Kurt Maurer und Georg Reiff

(Eingegangen am 17. Mai 1943)

Es ist bekannt, daß Salpetersäure einfache Zucker vornehmlich endständig oxydiert und die sekundären Alkoholgruppen nicht angreift. Es konnte von uns gezeigt werden, daß NO_2 die gleichen Eigenschaften hat; so läßt sich z. B. Galaktose mit gasförmigem NO_2 (bzw. N_2O_4) in guter Ausbeute zu Schleimsäure oxydieren. Da die Anwendung des Stickstoffdioxyds das Arbeiten unter Wasserausschluß ermöglicht, gelingt es mit diesem Reagens auch Kohlenhydrate mit glucosidischer Bindung endständig zu oxydieren, wobei die glucosidisch geschützte Gruppe unverändert bleibt. Wir konnten bereits zeigen¹⁾, daß einfache Glucoside zu den entsprechenden Uronsäuren oxydiert werden. Am schönsten ließ sich dieser Fall verwirklichen bei der Oxydation des Methyl-galaktosides zu krystallisierter Methyl-galakturonsäure. Unter völligem Wasserausschluß wird also eine Hydrolyse vermieden und nur die primäre endständige Alkoholgruppe oxydiert.

In der vorliegenden Arbeit haben wir dieses Oxydationsprinzip auf ein Polysaccharid, die Cellulose angewendet. Nach den bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, daß diese in eine Polyuronsäure verwandelt würde. In einer späteren Arbeit werden wir über Oxydation anderer Polysaccharide berichten. Die Gruppe der Polyuronsäuren ist von besonderem Interesse,

¹⁾ K. Maurer u. G. Drefahl, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1489 (1942).

da sie in der Natur recht verbreitet ist und die verschiedensten Aufgaben zu erfüllen hat. Am besten sind bisher die Pektine untersucht²⁾.

In der Literatur sind bereits verschiedene Angaben über die Behandlung von Cellulose mit NO_2 zu finden. So berichtet A. Schaarschmidt³⁾ über die Einwirkung von NO_2 auf Holz und Cellulose. Letztere wird nicht nitriert, sondern nach seinen Angaben oxydiert und abgebaut. Als hydrolytische Abbauprodukte wurden viel Dioxybuttersäure und wenig Isosaccharinsäure erhalten. L. A. Pink⁴⁾ konnte Cellulose mit NO_2 und konz. Schwefelsäure nitrieren, während er mit NO_2 alleine nur saure Oxydationsprodukte erhielt. P. P. Schorigin⁵⁾ stellte ebenfalls fest, daß reines NO_2 Cellulose nicht nitriert, sondern zu sauren Produkten oxydiert. Soeben erschien eine Arbeit von E. C. Yackel und W. O. Kenyon⁶⁾, in der eingehend über die Oxydation von Cellulose durch NO_2 berichtet wird. Aus diesem Grund geben wir unsere bisherigen Erfahrungen über die Celluloseoxydation ebenfalls bekannt.

Als Ausgangsmaterialien dienten Cellulosepräparate verschiedener Herkunft. Die ersten Versuchsreihen wurden mit einer Zellwolle vom Polymerisationsgrad 300 ausgeführt, weiter wurden Vergleichsversuche mit mehreren Baumwollsorten angestellt, deren Polymerisationsgrad um 2600 herum lag. Die Oxydation wurde in der Gasphase durchgeführt. Das Cellulosematerial wurde zu diesem Zweck in großen Glasballons verteilt und nach dem Evakuieren bestimmte Mengen NO_2 zugegeben. In der ersten Versuchsreihe war die NO_2 -Menge so berechnet, daß auf jedes Grundmol. Cellulose (162) 1,2 Mol. NO_2 angewendet wurden, wobei nach der Gleichung $\text{NO}_2 = \text{NO} + \text{O}$ ein Atom Sauerstoff zur Verfügung stand. Da zur Umwandlung einer CH_2OH -Gruppe zur COOH -Gruppe 2 Atome Sauerstoff gebraucht werden, wäre bei theoretischem Verlauf der Reaktion zu erwarten, daß jedes 2. Grundmol. ein Carboxyl enthalten müßte. Da wir diesen Oxydationsgrad nicht erreichten und im Laufe anderer Oxydationsstudien feststellten, daß der Sauerstoff nur nach der Gleichung: $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}$ geliefert wurde, verdoppeln wir die NO_2 -Menge.

Das Fasermaterial wurde vor der Oxydation zur Gewichtskonstanz bei 50° getrocknet, die Oxydation bei Zimmertemperatur durchgeführt und die Reaktionszeiten verändert. Die oxydierten Proben wurden durch wiederholtes Lüften und Evakuieren von den Stickoxyden weitgehend befreit und zur Vernichtung von Resten salpetriger Säuren 12—24 Stunden

²⁾ Vgl. Henglein, Fortschritte der Chemie, Physik u. Technik der makromolekularen Stoffe Band II (1942).

³⁾ Z. angew. Chem. 1929, 618, Referat.

⁴⁾ C. 1931, I, 1397.

⁵⁾ C. 1937, II, 4038.

⁶⁾ C. 1943, I, 1572. Nur im Referat zugänglich.

in Harnstofflösung eingelegt. Nach mehrfachem gründlichen Auswaschen mit destilliertem Wasser wurde wieder bei 50° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die so erhaltenen Proben waren stickstofffrei (geprüft durch Mikroanalysen). Es wurde dadurch bestätigt, daß keine Nitrierung eingetreten und die Auswaschung quantitativ vollzogen war.

Die Menge der gebildeten Carboxylgruppen wurde zunächst durch Rücktitration zugesetzter überschüssiger $n/10$ -NaOH ermittelt. Da diese Methode nicht sehr zuverlässig war, stellten wir direkte CO_2 -Bestimmungen an, die in Anlehnung an die Methode von Tollens und Lefèvre ausgeführt wurden, wobei die Angaben F. Ehrlichs⁷⁾ Berücksichtigung fanden. Wir kochten jeweils 1,000 g Fasermaterial mit 50 ccm HCl ($d = 1,06$) 15 Stunden lang in schwach strömendem Stickstoff und überzeugten uns durch Blindproben, daß unbehandelte Cellulose unter den gleichen Bedingungen keinerlei Gewichtszunahme des vorgelegten Kaliapparates ergab.

In der Tab. 1 sind die so erhaltenen CO_2 -Werte, die nach verschiedenen Oxydationszeiten gefunden wurden, eingetragen. Man erkennt, daß nach 24 Stunden die Oxydation bereits den erwarteten Wert erreicht hat, d. h. auf jedes 2. Grundmol. eine Carboxylgruppe gebildet ist. Auch bei längeren Oxydationszeiten wird dieser Wert kaum überschritten. Die noch etwas höher liegenden Werte können durch den Überschuß an NO_2 und durch Nebenreaktionen bedingt sein. Für letztere sprechen besonders die steigenden Kupferzahlen, die anzeigen, daß die Oxydation nicht nur die primäre Alkoholgruppe angreift, sondern auch an anderen Stellen des Moleküls Oxydationen stattfinden. Da für jede gebildete Carboxylgruppe ein Molekül Wasser entsteht, das während des Oxydationsprozesses nicht entfernt wird, wäre es denkbar, daß dieses an dem Ort des Entstehens, d. h. in der Faser eine Hydrolyse bewirkt. Es ist allerdings nicht sehr wahrscheinlich, daß diese geringe Wassermenge, die mit den Stickoxyden sofort eine hochkonzentrierte Säure bildet, einen wesentlichen Abbau bewerkstelligen kann.

Die Oxydationsprodukte sind äußerlich unverändert und haben ihre Faserstruktur beibehalten. Wenn der Carboxylgehalt eine bestimmte Größe erreicht, werden die Produkte leicht alkalilöslich. In der Tab. 1 sind daher als weitere charakteristische Größen die Löslichkeiten in $n/1$ - und $n/10$ -NaOH angegeben, ferner die Drehung in $n/10$ -NaOH, soweit die Materialien darin löslich sind. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind durchweg schwach negativ und stimmen etwa mit den bei Triacetylcellulosen gefundenen Werten im Drehungssinn überein. Aus diesen Polyuronsäuren lassen sich Salze darstellen, von denen die Alkalisalze wasserlöslich, das Calciumsalz

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2024 (1929).

mäßig, das Bariumsalz schwer löslich und das Aluminiumsalz unlöslich sind. Zur Kontrolle unserer CO_2 -Bestimmungen wurden die Natriumsalze verschiedener Proben mit Alkohol ausgefällt, im Soxhlet mit Methanol gründlich ausgewaschen und zur Analyse gebracht. Die gefundenen Natriumwerte stimmten mit den CO_2 -Werten gut überein. Auch mit den Aluminiumsalzen erhielten wir übereinstimmende Analysendaten. Die Aufnahmefähigkeit von basischen Farbstoffen ist sehr groß.

Die Tab. 1 enthält weiterhin die Kupferzahlen, die langsam ansteigen. Sie zeigen, wie schon gesagt wurde, daß die Zellwolle auch durch Nebenreaktionen angegriffen wird. Die Bestimmung der Kupferzahlen machte gewisse Schwierigkeiten, da ihre Größe sehr stark von der Filtrationsgeschwindigkeit abhängig war, und sich auch im Filtrat noch Kupferoxydul abschied. Die Substanz scheint aber in alkalischer Lösung recht empfindlich zu sein. Wir haben daher, um vergleichbare Werte zu erhalten bei einer Einwaage von etwa 0,200 g die Proben durch Schottische Fritten G_4 von 7 cm Durchmesser filtriert, wodurch eine rasche und gleichmäßige Filtration gesichert war. Allzu großen Wert legen wir den Kupferzahlen nicht bei.

Tabelle 1

Material Zellwolle. Polym.-Grad 300. Cu-Zahl 0,6.

Auf 162 g Faser, 110 g $\text{N}_2\text{O}_4 = 75$ ccm (20% Überschuß). 1 : 1,2

Zeit in Std.	CO_2 in g	CO_2 *) in %	Anzahl oxydierter Einheiten	Cu- Zahl	$[\alpha]_D =$ in n/10- NaOH	Löslichkeit in	
						n-NaOH	n/10-NaOH
1	—	—	—	3,4	—	—	—
2	0,0082	3,28	jede 30	3,9	—	—	—
3	0,0152	6,8	„ 16	9,3	—	—	—
4	0,0298	11,9	„ 8	9,2	—	geht lgs. in Lösg. gut löslich	—
5	0,0552	22,1	„ 5	9,7	- 17,4°		z. T. löslich
8	0,0682	27,4	„ 4	12,4	—	—	—
24	0,1125	45	„ 2	28,7	- 19,36°	sofort löslich	leicht löslich
48	0,1508	60	„ 1,6	38	- 14,81°	„ „	„ „
60	0,1735	69	„ 1,5	25,4	- 12,72°	„ „	völlig „

*) Einwaage jeweils 1,000 g. Diese würden bei völliger Oxydation zur Polyuronsäure 0,25 g CO_2 liefern = 100%. Die angegebenen % sind auf diese Zahl bezogen.

Wie bereits gesagt wurde, wird beim Verhältnis von Faser zu N_2O_4 wie 1 : 1,2 nur jedes 2. Grundmol. oxydiert. Um eine vollständige Oxydation zur Polyglucuronsäure zu erreichen, wurde das Verhältnis Faser : $\text{NO}_2 = 1 : 4$ gewählt. Die Tab. 2 bringt die erhaltenen Werte. Diese zeigen, daß die Oxydation rasch einsetzt und bereits nach 12 Stunden 60% Carboxylgehalt erreicht werden. Die Oxydation läuft dann langsam weiter und ist bei Raumtemperatur erst nach 60 Stunden beendet.

Tabelle 2
Material wie bei Tabelle 1

Faser : NO ₂	Zeit in Std.	CO ₂ *)		Anzahl oxydierter Einheiten	Cu-Zahl	Löslichkeit in n/10-NaOH
		in g	in %			
1 : 4	12	0,1511	60,4	jede 1,6	19,6	leicht löslich
1 : 4	24	0,1875	75	„ 1,4	24,9	„ „
1 : 4	48	0,1902	76,1	„ 1,4	28,2	„ „
1 : 4	60	0,2352	94	„ 1,1	34,5	„ „

*) Jeweils 1,000 g Faser analysiert. Vgl. Anmerkung bei Tab. 1.

Die nach der Tab. 2 hergestellten Präparate sind alle spielend in Alkali löslich, zeigen schwach negative Drehungen und haben verhältnismäßig hohe Kupferzahlen.

Eine reine Polyglucuronsäure ist unseres Wissens in der Natur bisher nicht gefunden worden, die analoge Polygalakturonsäure ist als Pektin bekannt. Nach den Untersuchungen Hengleins²⁾ soll es eine Polygalakturonsäure mit unverzweigter Kette darstellen. Ihre auffälligste Eigenschaft ist die Gallertbildung. Unsere Polyglucuronsäure hat nicht die Neigung zu gelatinieren, wie es nach dem Bau hätte möglich sein können. Ob daran das Fehlen von Methyl- und Acetylgruppen Schuld ist, werden wir prüfen. Wir haben aber nach den bisherigen Beobachtungen nicht den Eindruck, daß das Pektinmolekül einen der Polyglucuronsäure analogen Bau hat. Vielleicht spielt neben der sterischen Verschiedenheit auch der Polymerisationsgrad eine Rolle, der bei den natürlichen Pektinen höher sein kann, als bei der von uns als Ausgangsmaterial verwendeten Zellwolle. Daß auch dies nicht der Fall ist, zeigen die später beschriebenen oxydierten Baumwollproben, die ebenfalls keine Gallerten lieferten.

Eine auffällige Eigenschaft der Präparate der Tab. 2 ist aber bemerkenswert: die Löslichkeit in 3%-igem Ammoniak. Die Fasern bilden mit diesem Reagens zuerst eine hochviscose Lösung, die sich in kurzer Zeit verflüssigt, so daß eine klare Lösung entsteht. Diese Eigenschaft findet sich bei allen oxydierten Fasern, die über 30% Carboxyl enthalten.

Die Stoßoxydation

In der folgenden Versuchsreihe interessierte es uns, zu erfahren, ob man die Geschwindigkeiten der verschiedenen Oxydationsreaktionen — einmal die Oxydation der primären Alkoholgruppe zu Carboxyl und das andere Mal die unspezifische Oxydation zu reduzierenden Gruppen — durch Änderung der Versuchsbedingungen trennen könnte. Es wurde daher mit kurzen Reaktionszeiten und einem Überangebot an Oxydationsmittel gearbeitet. Die Ergebnisse dieser „Stoßoxydation“ sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Kupferzahlen sehr schnell in die Höhe gehen, während

die Carboxylierung erst bei einem größeren Überschuß rasch verläuft. Ein Trennungseffekt in dem gewünschten Sinn war hierbei nicht zu erreichen.

Tabelle 3

Zellwolle wie unter Tab. 1. Oxydationszeit je 60 Minuten

Molverhältn. Faser : NO ₂	CO ₂ *)		Anzahl oxydierter Einheiten	Cu-Zahl	[α] _D = in n/10-NaOH	Löslich in n-NaOH
	in g	in %				
1 : 2	0,0090	3,6	jede 28	26,9	—	wenig löslich
1 : 3	0,0391	16,6	„ 6	27,5	—	löslich
1 : 6	0,0591	23,6	„ 4	29,8	- 7,8°	„

*) Vgl. Anmerkung bei Tab. 1.

Die katalytische Oxydation

Eine weitere Reihe von Oxydationsversuchen wurde katalytisch durchgeführt und dabei geringe Mengen NO₂ lediglich als Überträger für Sauerstoff benutzt. Diese Methode der katalytischen Oxydation hat sich in der einfachen Zuckerchemie an verschiedenen Beispielen bereits gut bewährt, worüber später berichtet werden wird. Die praktische Ausführung ist einfach, man bedient sich am besten der bekannten Laboratoriumsapparatur zur katalytischen Hydrierung und schließt den Reaktionskolben an einen mit Sauerstoff gefüllten Gasometer an, der unter leichtem Überdruck steht. Um eine gute Durchmischung der Gase mit dem Fasermaterial zu erzielen, wurde leicht geschüttelt. Durch den Sauerstoffverbrauch kann man Verlauf und Ende der Reaktion sehr schön verfolgen. Eine untere Grenze der NO₂-Menge ist dadurch festgelegt, daß ganz geringe Mengen durch Nebenreaktion an die Faser gebunden werden, daß weiterhin etwas NO₂ wegdiffundieren kann. Bei den Versuchen ist ferner das Gasvolumen und die dadurch gegebene NO₂-Konzentration zu berücksichtigen. Die in der Tab. 4 angeführten Versuche mit 16 g Zellwolle sind im 2-Literkolben ausgeführt. Die katalytische Wirkung war noch beim Verhältnis 30 : 1 vorhanden, bei kleineren Mengen NO₂ nahm die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab. Besonders zur Herstellung wenig carboxylierter Cellulose in größeren Mengen hat sich die katalytische Methode gut bewährt.

Tabelle 4

Verhältn. g Faser : NO ₂	Zeit in Std.	O ₂ - Verbr.	CO ₂		Anzahl oxydierter Einheiten	Cu- Zahl	Löslich in n-NaOH
			in g	in %			
16 : 3	6	630	0,0305	12	jede 8	13,3	völlig löslich
16 : 3	24	1050	0,0613	24,5	„ 4	18	• „ „
16 : 3	48	1300	0,0820	32,8	„ 3	21,5	{ löslich " in n/10-NaOH wenig löslich
16 : 0,5	8	330	0,0090	3,6	„ 30	2,7	

Vergleicht man die Resultate der Tab. 4 mit den Daten der Tab. 1, so findet man, daß bei gleichem Carboxylgehalt die katalytische Oxydation zu etwas höheren Kupferzahlen führt, der Unterschied ist aber geringfügig.

Oxydation von Baumwolle

Die bisher gegebenen Resultate wurden alle an Zellwolle erhalten. Es folgen nun einige vorläufige Oxydationsversuche an natürlicher Baumwolle. Die Oxydationsmethode wie die analytische Untersuchung blieben die gleichen. In den Tab. 5—7 sind die Resultate zusammengestellt. Auch die Baumwolle behält bei der NO_2 -Oxydation ihre äußere Form, die Fasern sind scheinbar unverändert, werden aber bei längerer Einwirkung von NO_2 etwas brüchig. Vergleicht man ihr Verhalten gegenüber den Zellwollepräparaten, so fällt auf, daß bei gleicher Carboxylzahl die Löslichkeit der oxydierten Baumwolle in Natronlauge nicht vollständig ist. Erst wenn jedes 3. Grundmol. oxydiert ist, beobachtet man in $n\text{-NaOH}$ völlige Löslichkeit. Die Substanzen der Tab. 7 lösen sich bis auf die erste sogar völlig in $n/10\text{-NaOH}$. Sie geben mit 3%-igem NH_3 dicke Gallerten, die sich aber rasch wieder verflüssigen.

Dieses etwas abweichende Verhalten kann lediglich eine Funktion der Molekülgröße sein, es wäre aber auch möglich, daß die Naturfaser bei geringeren Carboxylzahlen nur oberflächlich vollständig carboxyliert wird, während die inneren Teile noch nicht angegriffen sind. Diese Frage zu entscheiden — etwa durch Abwaschung mit Alkali und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes — bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten.

Die Drehung der alkalilöslichen Anteile ist wie bei den Zellwollepräparaten schwach negativ, die Salzbildung die gleiche und die Aufnahme von basischen Farbstoffen sehr groß. Wir haben uns davon überzeugt, daß die Aufnahme von Methylenblau nach der Methode von O. H. Weber⁸⁾

Tabelle 5

Baumwoll-Linters: Polym.-Grad 2600. Cu-Zahl 5,4^{*)}. Verhältnis Faser: $\text{N}_2\text{O}_4 = 1:1,2$

Zeit in Std.	CO_2 ^{**)}		Anzahl oxydierter Grundmol.	Cu-Zahl		Löslichkeit in $n\text{-NaOH}$
	in g	in %				
3	0,0115	4,6	jedes 21	6,2		quillt, wenig löslich zum Teil löslich
24	0,0537	21,5	„ 5	15,5	14,3	
48	0,0705	28,2	„ 4,6	15,0	15,9	quillt, zum Teil löslich quillt stark, geht langsam in Lösung
60	0,0788	31,3	„ 3	23,5		

^{*)} Das zur Verfügung stehende Material hatte schon einen technischen Bleichprozeß durchgemacht.

^{**)} Vgl. Anmerkung bei Tab. 1.

⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] 158, 33 (1941).

Tabelle 6

Stoßoxydation. Linters wie in Tab. 5. Oxydationszeit 60 Minuten

Faser:NO ₂	CO ₂ *)		Anzahl oxydierter Grundmol.	Cu-Zahl	Löslichkeit in n-NaOH
	in g	in %			
1:2	0,0150	6	jedes 16	8,4	quillt, zum Teil löslich quillt stark, teilweise löslich löslich
1:3	0,0357	14,3	„ 7	9,4	
1:6	0,0348	14	„ 7	17,3	

Tabelle 7

Franz. Baumwolle 1:4. Cu-Zahl 1,1. Polym.-Grad 2600

Faser:NO ₂	Zeit in Std.	CO ₂		Anz. oxyd. Grund-Mol.	Cu-Zahl	Löslichkeit in n/10-NaOH
		in g	in %			
1:4	12	0,0508	20,5	jedes 5	24,5	z. größten Teil löslich löslich
1:4	24	0,1505	60,2	„ 1,7	22,75	
1:4	48	0,1759	70,36	„ 1,4	26,09 25,93	löslich [α] _D = - 7,8°
1:4	60	0,1885	75,4	„ 1,25	34,5 33,9	

sehr groß und der Farbstoff mit Salzsäure wieder auswaschbar ist. Die Methylenblauzahlen der neuen Präparate sollen noch quantitativ bestimmt werden.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es mit NO₂ bzw. N₂O₄ gelingt, Cellulose bevorzugt an den endständigen primären Alkoholgruppen zu oxydieren und je nach den Reaktionsbedingungen eine gewünschte Zahl von Carboxylgruppen in das Molekül einzuführen. Die Oxydation kann mit einer berechneten NO₂-Menge oder auch katalytisch mit Sauerstoff, der durch NO₂ übertragen wird, ausgeführt werden. Als Beweis für die Oxydation der primären Alkoholgruppe zu Carboxyl dient zunächst die leichte Abspaltbarkeit der COOH-Gruppen durch Salzsäure, die den Polyuronsäuren eigentümlich ist, und die Alkalilöslichkeit der Präparate. Bestimmungen des Polymerisationsgrades werden noch vorgenommen. Sicherlich wird bei der Oxydation auch ein geringfügiger Abbau eintreten, und es werden Nebenreaktionen stattfinden, wie die ansteigenden Kupferzahlen sehen lassen. Es besteht dabei der Verdacht, daß die Polyuronsäuren im stark alkalischen Milieu unbeständig sind, wodurch die Kupferzahlen nachträglich erhöht werden und ein falsches Bild von den Eigenschaften der zunächst vorliegenden oxydierten Faser geben.

Die carboxylierten Fasern bilden Salze, von denen die Alkalisalze löslich sind, die Aluminiumsalze sich durch Unlöslichkeit auszeichnen und die Ammoniumsalze zu vorübergehender Gallertbildung neigen. Bei sehr hoher Konzentration kann man aus carboxylierter Cellulose viscose Lösungen darstellen. Die oxydierten Fasern haben eine große Affinität zu basischen Farbstoffen. Über weitere Eigenschaften und Umwandlungen wird später berichtet werden.

Wir sprechen der Sächsischen Zellwolle A.-G. Plauen, insbesondere Herrn Direktor Dr. Pfeiffer für manche wertvolle Anregung und die großzügige Unterstützung unserer Arbeit unseren herzlichsten Dank aus.