

Anilin keine Kohlensäure ab und läßt sich unverändert wiedergewinnen. Destilliert auch bei schnellem Erhitzen nur zum kleinen Teil unzersetzt unter vorwiegendem Zerfall in Kohlensäure und Phenylisocarbostyryl.

Hrn. Dr. O. Wedekind sprechen wir für die uns geleistete eifrige Unterstützung unsern besten Dank aus.

### 528. W. Vieweg:

#### Einwirkung kalter Natronlaugen auf Cellulose.

[II. Mitteilung, aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

#### Einfluß des Kochsalzes.

Oswald Karlowitsch Miller<sup>1)</sup> stellte durch seine Versuche fest, daß Carbonate und Chloride der Alkalien, die von der Cellulose selbst nicht absorbiert werden, einen Einfluß auf die Aufnahme von NaOH aus Natronlaugen durch Cellulose nicht ausüben.

Ich kam auf Grund meiner Versuche zu dem entgegengesetzten Resultat, daß Cellulose aus einer mit Kochsalz gesättigten Natronlauge bedeutend mehr NaOH aufnimmt, als aus Lauge derselben Konzentration ohne Kochsalz.

Tabelle 1.

Aufnahme von NaOH durch Cellulosen aus Laugen bei 20°.

| Laugen-<br>Konzentration |      | Baumwolle        |                               | Crinol <sup>2)</sup> |                               |
|--------------------------|------|------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
|                          |      | Natron-<br>lauge | Kochsalz-<br>Natron-<br>lauge | Natron-<br>lauge     | Kochsalz-<br>Natron-<br>lauge |
| Beispiel 1               | 2 ‰  | 0.9              | —                             | 4.1                  | 7.2                           |
| » 2                      | 4 »  | 2.7              | 3.8                           | —                    | 10.5                          |
| » 3                      | 8 »  | 4.4              | 6.4                           | 9.1                  | 15.1                          |
| » 4                      | 12 » | 8.4              | 14.5                          | 12.7                 | 16.2                          |
| » 5                      | 16 » | 11.3             | 17.1                          | 12.7                 | 17.4                          |
| » 6                      | 20 » | 13.2             | 17.4                          | 14.1                 | 18.3                          |
| » 7                      | 24 » | 12.8             | 18.3                          | —                    | 19.1                          |

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 361 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. Anm. 1 auf S. 3270.

Aus den Kurven, Fig. 1, die den Inhalt der Tabelle graphisch wiedergeben, geht hervor, daß bei allen Laugen-Konzentrationen die Aufnahme von NaOH durch Baumwolle und durch Crinol nach Chlornatrium-Zusatz bedeutend gesteigert wird.

NaOH in Cellulose

NaOH in Wasser

--- Crinol, Merc. Grad 4,0

— Baumwolle, Merc. Grad 0,9

$(C_6H_{10}O_5) \cdot NaOH$

$(C_6H_{10}O_5) \cdot NaOH$

Kochsalz-Natron-lauge

Natron-lauge

Aus einem Vergleich der entsprechenden NaOH-Werte bei Crinol und Baumwolle nach Tabelle 1 geht hervor, daß bei gleicher Laugenkonzentration Crinol mehr NaOH aufnimmt, als Baumwolle. In Beispiel 3 (Tabelle 1) nimmt Baumwolle aus einer 8-prozentigen Natronlauge 4.4 % NaOH, Crinol 9.1 % NaOH auf. Tabelle 2 zeigt, daß die Aufnahmefähigkeit der Cellulose für NaOH gesteigert wird, wenn der Mercerisationsgrad höher ist.

<sup>2)</sup> cf. Vieweg, diese Berichte **40**, 3880 [1907].

Tabelle 2.

NaOH-Aufnahme durch verschieden stark mercerisierte Cellulosen.

| Laugen-<br>Konzentration | Mercerisa-<br>tionsgrad 1.2<br>Baumwolle | Mercerisa-<br>tionsgrad 1.6<br>Baumwolle | Mercerisa-<br>tionsgrad 4.1<br>Crinol |
|--------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| 8 % (2-n.)               | 4.3                                      | —                                        | 9.1                                   |
| 16 » (4-n.)              | 11.3                                     | 12.0                                     | 12.7                                  |
| 20 » (5-n.)              | 13.2                                     | 13.4                                     | 14.4                                  |
| 24 » (6-n.)              | 12.8                                     | 13.1                                     | —                                     |

Ein Vergleich der Kurven für reine Lauge ergibt, daß sowohl die des Crinols, wie die der Baumwolle einen horizontalen Verlauf nimmt, wenn die Cellulose soviel aufgenommen hat, wie dem Verhältnis  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  entspricht. Die Crinol-Kurve zeigt außerdem noch einen Knickpunkt bei einer NaOH-Aufnahme von 6 %, was zur Annahme der Bildung eines Salzes  $(C_6)_4 \cdot NaOH^1$  berechtigt. Der entsprechende Drehpunkt in der Baumwoll-Kurve ist sehr undeutlich. Da Baumwolle durch die Behandlung mit Laugen ihren Mercerisationsgrad von 0.9 auf 2.9 verändert (cf. Vieweg, l. c.), so sind durch die Veränderungen der Cellulose auch die Aufnahmebedingungen für NaOH andere. Crinol ändert seinen Mercerisationsgrad nicht, deshalb muß die Kurve des Crinols auch ein einfacheres und klareres Bild der NaOH-Aufnahme geben. Das geht auch aus dem Vergleich der Chlornatrium-Natronlauge-Kurven hervor. Die Crinol-Kurve ist einfacher, sie zeigt nur einen Knickpunkt; die der Baumwolle hat dagegen zwei, was sich durch die Veränderung des Mercerisationsgrades der Baumwolle erklärt. Durch Kochsalz-Zusatz wird beim Crinol jedenfalls die zur Bildung von  $(C_6)_4 \cdot NaOH$  führende Reaktion vermieden. Beide Chlornatrium-Natronlauge-Kurven zeigen bei der Aufnahme von ca. 15 % NaOH durch Cellulose einen Knick. Dieser ist nicht so scharf, wie bei den reinen Laugen, und er entspricht auch einer NaOH-Aufnahme von 15 statt von 12.3 %, doch ist immerhin eine molekulare, also chemische Beeinflussung im Sinne der Bildung von  $(C_6)_2 \cdot NaOH$  nicht zu verkennen.

Nach dem Knick nehmen die Kurven einen nach oben ansteigenden geradlinigen Verlauf, was auf eine physikalische Verteilung von NaOH (Adsorption) hindeutet.

#### Einfluß der Temperatur.

Die Temperatur beeinflusst die NaOH-Aufnahme durch Cellulose; je tiefer die Temperatur liegt, um so höher ist die NaOH-Aufnahme.

<sup>1)</sup>  $(C_6)$  ist Abkürzung für  $(C_6H_{10}O_5)$ .

So tritt bei 15° die Bildung von  $C_{12}H_{19}O_{10}.Na$  bei einer Laugen-Konzentration von ca. 16% ein, bei 20° liegt sie bei ca. 20%.

#### Die Verbindung $C_{12}H_{19}O_{10}.Na$ .

In einer den Inhalt der zitierten russischen Arbeit wiedergebenden Abhandlung von Miller<sup>1)</sup> wird übrigens die Existenz des Knickpunktes und der Gladstoneschen Verbindung  $C_{12}H_{19}O_{10}.Na$  bezweifelt, weil sie scheinbar nicht in Übereinstimmung mit dem dort gefundenen Verteilungskoeffizienten von Natronlauge zwischen Wasser und Cellulose zu bringen ist. Hr. Miller stellte weitere eingehendere Versuche in Aussicht; da sie aber nach Jahresfrist noch nicht erschienen sind, wiederholte Hr. Dr. Haupt in dankenswerter Weise auf meine Bitte die Versuche mit dem Resultate, daß meine damaligen Angaben durchaus Bestätigung fanden.

Für die Richtigkeit der von mir behaupteten Existenz der Gladstoneschen Verbindung kann ich sogar die Millerschen Zahlen selbst anführen. In Beispiel 4 seiner zitierten Abhandlung ist der Prozentgehalt an NaOH in der Cellulose bei Anwendung einer 24-prozentigen Lauge 12.96% NaOH; ich fand bei derselben Konzentration 12.8%. Beide Zahlen, die innerhalb der Versuchsfehler liegen, beweisen die Existenz der Verbindung  $NaOH.2(C_6H_{10}O_5)$ . Denn die Theorie erfordert 12.3%. Leider hat Hr. Miller gerade innerhalb der interessanten Konzentration von 15—24% keine Versuche angestellt, sonst würde er nicht nur ein starkes Fallen des Verteilungskoeffizienten gefunden, sondern auch die Existenz der Gladstoneschen Verbindung bestätigt haben. In den folgenden Tabellen 3, 4, 5 und 6 sind meine Resultate in der Schreib- und Auffassungsweise des Hrn. Miller angeordnet; nirgends aber zeigt sich ein konstanter Teilungskoeffizient, der auf das Vorhandensein einer Lösungserscheinung hinweist.

#### Aufnahme von NaOH durch Cellulosen aus Laugen.

Tabelle 3.  
Baumwolle und Natronlauge.

| A  | D    | C      | $C_1$ | $C_1/C$ |
|----|------|--------|-------|---------|
| 2  | 0.9  | 2.973  | 0.027 | 0.0091  |
| 4  | 2.7  | 5.19   | 0.81  | 0.0156  |
| 8  | 4.4  | 11.87  | 0.132 | 0.0111  |
| 12 | 8.4  | 17.758 | 0.252 | 0.0142  |
| 16 | 12.6 | 23.622 | 0.378 | 0.0160  |
| 20 | 13.0 | 29.610 | 0.390 | 0.0132  |
| 24 | 13.0 | 35.610 | 0.390 | 0.0110  |

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4903 [1907].

Tabelle 4.  
Crinol und Natronlauge.

| A  | D    | C      | C <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> /C |
|----|------|--------|----------------|-------------------|
| 2  | 4.3  | 2.871  | 0.129          | 0.0333            |
| 8  | 9.1  | 11.727 | 0.273          | 0.0233            |
| 12 | 12.7 | 17.619 | 0.381          | 0.0216            |
| 16 | 12.7 | 23.619 | 0.381          | 0.0161            |
| 20 | 14.1 | 29.577 | 0.423          | 0.0143            |

Tabelle 5.  
Baumwolle und Kochsalz-Natronlauge.

| A  | D    | C     | C <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> /C |
|----|------|-------|----------------|-------------------|
| 2  | 3.8  | 6.04  | 0.1170         | 0.0194            |
| 4  | 6.4  | 12.25 | 0.1968         | 0.0160            |
| 8  | 14.5 | 18.35 | 0.4452         | 0.0242            |
| 12 | 17.1 | 24.07 | 0.5280         | 0.0219            |
| 16 | 17.4 | 30.75 | 0.5370         | 0.0175            |
| 20 | 18.3 | 37.08 | 0.5610         | 0.0151            |

Tabelle 6.  
Crinol und Kochsalz-Natronlauge.

| A  | D    | C      | C <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> /C |
|----|------|--------|----------------|-------------------|
| 2  | 7.2  | 2.784  | 0.216          | 0.0776            |
| 4  | 10.5 | 5.685  | 0.315          | 0.0554            |
| 8  | 15.1 | 11.547 | 0.453          | 0.0392            |
| 12 | 16.2 | 17.514 | 0.486          | 0.0277            |
| 16 | 17.4 | 23.478 | 0.522          | 0.0222            |
| 20 | 19.1 | 29.451 | 0.549          | 0.0186            |
| 24 | 19.1 | 35.427 | 0.573          | 0.0162            |

In allen Fällen der Tabellen 3, 4, 5 und 6 wurden 3.3 g Baumwolle oder 3.0 g Crinol mit 150 ccm Lauge geschüttelt. C gibt an, wieviel Gramm NaOH von 3 g Cellulose aufgenommen werden. C<sub>1</sub> wieviel Gramm NaOH in 150 ccm der Lauge bleiben. A gibt die Prozent-Konzentration der ursprünglichen Natronlauge. D die Prozent-Konzentration der von Cellulose aufgenommenen Menge NaOH, C<sub>1</sub>/C den Verteilungskoeffizienten von NaOH zwischen Cellulose und Wasser.

Die Beobachtung Millers (l. c.), nach welcher jenseits einer 24-prozentigen Lauge der NaOH-Gehalt in der festen Phase (Cellulose) bei längerem Stehen fällt, ist wahrscheinlich auf einen Versuchsfehler Millers zurückzuführen. Denn dieser berücksichtigt scheinbar nicht die Einwirkung konzentrierter Lauge auf Glas, obgleich er die Ver-

suche in einer Glasflasche vornimmt. Um dem chemischen Spiel zwischen Natronlauge und Glas zu begegnen, schüttelten wir  $\frac{1}{2}$  Stunde lang vorher die betreffende Natronlauge im Glasgefäß und stellten sie erst dann ein.

Wir verfahren bei unseren Versuchen so, wie es schon früher beschrieben ist: Die zu untersuchende Cellulose wurde in 150 ccm Lauge eingetragen und nach der Reaktion wurde ein Drittel, also 50 ccm herauspipettiert, wodurch der Versuchsfehler sich nur um das Dreifache vergrößerte; da Miller von 500 ccm nur 10 bestimmt, vergrößerte sich sein Versuchsfehler um das Fünzigfache, was bei 35-prozentiger Lauge bedenklich ist.

#### Mit Kochsalz gesättigte Natronlaugen.

Bei der Herstellung der mit Kochsalz gesättigten Laugen durch Verdünnen konzentrierter Natronlauge mit gesättigter Kochsalzsole fällt Chlornatrium in voluminöser kolloidaler Form aus, wodurch das Filtrieren der an sich nicht leicht filtrierbaren Lauge noch besonders erschwert wird. Deshalb ist es vorteilhaft, die mit Kochsalz gesättigte Natronlauge von dem ungelösten Kochsalz durch Dekantieren zu befreien.

Die mit Chlornatrium gesättigten Laugen haben folgende Zusammensetzung in 100 ccm.

| Gehalt an NaOH | Gehalt an NaCl |
|----------------|----------------|
| 4 g            | 25 g           |
| 8 »            | 22 »           |
| 12 »           | 19 »           |
| 16 »           | 16 »           |
| 20 »           | 13 »           |

Diese Resultate geben die Beeinflussung der Löslichkeit von Chlornatrium in Wasser durch Natronlauge wieder. Bei ihrer Regelmäßigkeit werden sie graphisch durch eine Linie dargestellt.

#### Resultate.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind also folgende:

1) Bei der Einwirkung kalter Natronlauge auf Cellulose jeder Art wird innerhalb eines Konzentrationsintervalles von 11—24 % von der Cellulose NaOH in dem Verhältnis aufgenommen, welches einer Verbindung der Formel  $C_{12}H_{19}O_{10}.Na$  entspricht.

2) Die Kurve, welche die Aufnahme von NaOH aus Natronlauge durch Cellulose wiedergibt, zeigt bei Eintritt dieses stöchiometrischen Verhältnisses einen Knickpunkt.

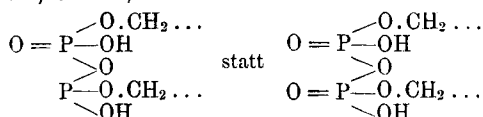
3) Der Knickpunkt tritt bei um so niedrigerer Konzentration der Lauge ein, je tiefer die Temperatur ist, je höher der Mercerisationsgrad liegt und je stärker der Gehalt der Lauge an Kochsalz ist.

4) Vor dem Knickpunkt verläuft die Kurve unregelmäßig, was auf chemische Reaktion schließen läßt, die in der Steigerung des Mercerisationsgrades besteht und ihren Abschluß findet mit der Bildung der Gladstoneschen Verbindung. Nach dem Knick nimmt die Kurve einen geradlinigen, horizontalen Verlauf an.

5) Durch Zusatz von Kochsalz zur Natronlauge bis zur Sättigung tritt zwischen Natronlauge und Cellulose eine chemische und physikalischen (Adsorption?) Reaktion ein.

### Berichtigungen.

Jahrg. 41, Heft 9, S. 1906, 62 mm v. o. lies:



Jahrg. 41, Heft 12, S. 2543, 110, 159 mm v. o. } lies: »Phenythronsäure«

» 41, » 12, » 2544, 42, 46 mm v. o. } statt »Phenithronsäure«.

» 41, » 12, » 2636, 55 mm v. o. lies: »Aluminiumpulver« statt  
»Magnesiumpulver«.

» 41, » 12, » 2645, 124 mm v. o. lies: »Claisen« statt »Curtius«.

» 41, » 13, » 2720, 33 mm v. o. lies: »-propen-1« statt »-äthen-1«.

» 41, » 13, » 2720, 37 mm v. o. lies: »51« statt »6«.

» 41, » 13, » 2811, 95 mm v. o. lies: »Auflegung« statt »Offen-  
legung«.