

Erhitzt man das Montanwachs mit Kieselgur längere Zeit als oben angegeben, so wird es immer weicher, die verseifbaren Bestandteile verschwinden fast völlig, der Ölgehalt wächst auf Kosten der festen Bestandteile. Es ist anzunehmen, daß in ähnlicher Weise in der Natur die paraffinhaltigen Erdöle aus Wachsstoffen, ohne Destillation, entstanden und, soweit sie sich nicht mehr auf primärer Lagerstätte befinden, unter Druckwirkung gewandert sind. [A. 88.]

Beiträge zur Herstellung von acetonlöslichen Celluloseacetaten.

Von G. KITA, K. ASAMI, J. KATO und R. TOMIHISA.

Mitteilung aus dem Chem.-techn. Institut der Kaiserl. Universität zu Kioto.
(Eingeg. 10/9. 1923.)

Zur Herstellung von acetonlöslichen Celluloseacetaten aus primären chloroformlöslichen sind verschiedene Methoden¹⁾ vorgeschlagen worden. Doch scheint noch heute die zuerst von Miles²⁾ zu diesem Zwecke erfundene mit ihren Modifikationen die herrschende zu sein. In der Literatur finden sich viele Mitteilungen über dieselbe, und zwar gewöhnlich in Verbindung mit Patenten, während man nach einer systematischen Prüfung der Methode vergebens sucht.

Seit Jahren haben wir mittels dieser Methode systematisch geforscht und bereits einige Ergebnisse mitgeteilt³⁾. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen den Mengen der als Katalysator verwendeten Schwefelsäure, der Temperatur und der Einwirkungsdauer festzustellen, was in der Praxis von Interesse sein dürfte.

Temperaturen der Acetylierung und des Hydratisierens sind von verschiedenen Forschern mitgeteilt worden. Alle Angaben sind aber verschieden. So liegt z. B. nach Miles die Temperatur bei 60–70° für Acetylierung und bei 50° für Hydratisieren, während Ost bemerkt, daß zur Erzielung von guten Resultaten eine viel niedrigere Temperatur nötig sei. Unsere Versuche bestätigen Ost's Behauptung und haben uns gezeigt, daß die Qualität der Produkte stark von der Temperatur abhängt.

Bei der Untersuchung haben wir die die Fehlingsche Lösung reduzierende Kraft der Produkte neben ihrer Löslichkeit, den Essigsäuregehalt und die Viscosität etwas näher studiert, um den Zusammenhang zwischen Acetylierung, Hydratisieren und Acetolyse kennenzulernen.

Über die Veränderung der Kupferzahl während der Acetylierung haben schon einige Forscher Verschiedenes mitgeteilt. So schreibt z. B. Schwalbe⁴⁾, daß die Kupferzahl der Hydrocellulose bei der Acetylierung verschwindet, und Knoevenagel⁵⁾ beobachtete, daß die acetonlösliche Acetylcellulose eine geringere Kupferzahl als die acetonunlösliche besitzt. Auch wir konnten bestätigen, daß die Kupferzahl ein Kriterium darstellt, indem sich die Kupferzahl verringert oder beinahe unverändert bleibt, nämlich ohne merkliche Tendenz zur Vermehrung, wenn sich beim Hydratisieren der Acetylcellulose deren Viscosität vermehrt, während beim Fortschreiten der Acetolyse genau das Gegenteil der Fall ist.

1. Bestimmungsmethoden.

Der Essigsäuregehalt wurde durch alkalische Verseifung nach Knoevenagel⁶⁾ bestimmt. Obwohl auf diese Weise, wie Ost behauptet, kein zuverlässiges Resultat erzielt wird, ist diese Methode doch, wie in unserem Falle, zwecks Vergleichung sehr geeignet.

Der Schwefelsäuregehalt wurde nicht berücksichtigt. Wahrscheinlich hat er im allgemeinen nicht über 0,5% betragen.

Die Viscosität wurde mit einem modifizierten Ostwaldschen Apparat bei 20 ± 0,1° bestimmt und mit der des Wassers verglichen. 0,5 g Probe wurde mit 25 ccm Aceton in einem Meßrohr gut gemischt und 3–4 Tage ruhig stehen gelassen, so daß sich die unlöslichen Teilchen am Boden absetzen konnten. Von der oberen klaren Lösung wurde die Viscosität bestimmt.

10 ccm der zur Bestimmung der Viscosität benutzten Lösung wurden verdunstet, und die Löslichkeit wurde berechnet.

Bei der Bestimmung der Kupferzahl erwies sich die folgende Methode als die zweckmäßigste.

1 g fein gemahlener, über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Probe wurde zwecks Quellung eine halbe Stunde lang in 20 ccm Wasser gelassen, das sich in einem Kolben von 200 ccm befand. Darauf wurde 20 ccm Fehlingsche Lösung zugesetzt, mit einem Luftkühler im kochenden Wasserbad 30 Minuten erwärmt, und das reduzierte Kupferoxydul mit den Fasern zusammen in der Zentrifuge getrennt. Die reduzierte Kupfermenge wurde nach der Bertrand'schen Methode⁷⁾ bestimmt, d. h. sie wurde in Ferrisulfatlösung gelöst, und die dabei entstandene Ferromenge mit Permanganatlösung titriert. Die Kupferzahl ist in Milligramm Kupfer für 1 g Produkt ausgedrückt. Diese Methode gibt natürlich nicht dasselbe Resultat wie die von Schwalbe. Aber bei ihr sind keine großen Mengen Lösung mit kolloiden Fasern zu filtrieren.

Bei dieser Methode ist es, wie Baar und Bircumshaw⁸⁾ mitteilen, zweckmäßig, die Fehlingsche Lösung nach der oben angegebenen Weise zu erhitzen, um übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die Titrierung des Kupferoxyduls in Gegenwart der Faser mit Permanganatlösung ist zwar theoretisch nicht einwandfrei, praktisch aber gut brauchbar.

Durch die Versuche mit den Acetaten verschiedenen Ursprungs wurde festgestellt, daß durch das obige Verfahren gut miteinander übereinstimmende Resultate erzielbar sind, und man aus diesen Resultaten den Depolymerisationsgrad der Produkte gut erkennen kann.

2. Rohmaterialien.

Cellulose: Das für die Celluloidfabrikation bestimmte, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Baumwollpapier.

Essigsäureanhydrid: 96–97%.

Eisessig: 96%iger Eisessig wurde mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und dann destilliert. 99,0–99,8%.

3. Ausführungsmethoden.

Bei der Acetylierung wurden Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zusammen gemischt, worauf sorgfältig Baumwollpapier zugesetzt wurde, um es gleichmäßig im Säuregemisch zu verteilen. Das Ganze wurde eine Zeitlang in Eiswasser aufbewahrt, um die sonst unvermeidliche Temperaturerhöhung zu verhindern. Darauf wurde das Gemisch in einen Thermostaten gebracht, wo am Anfang der Reaktion die Temperaturerhöhung genau beobachtet, und wenn nötig, mit Eiswasser abgekühlt wurde.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auch dem Hydratisieren gewidmet. Unter Abkühlung wurde die Essigsäure tropfenweise zugesetzt, was sehr langwierig war.

Das Ausfällen der Celluloseacetate wurde nach Ost⁹⁾ ausgeführt. Die ausgewaschenen Acetate wurden zuerst im Luftstrom bei 40° und zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure fertig getrocknet.

Versuch 1.

Ansatz nach Ost¹⁰⁾.

Acetylierung: 50 g Baumwollpapier, 120 g Essigsäureanhydrid, 200 g Eisessig, 7,5 g Schwefelsäure 66° Bé. (15% der Cellulose).

Hydratisieren: 21 ccm eines Gemisches von 10,5 g Eisessig, 9 g Wasser und 1 g Schwefelsäure.

Temperaturen: A. 25,5 ± 0,8°

B. 16,5 ± 1,5°

C. 13,4 ± 1,4°

Nach 24stündiger Acetylierung wurde das Gemisch hydratisiert, und alle 24 Stunden ein Teil herausgenommen, ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet. In den folgenden Versuchen wurde auf dieselbe Weise verfahren, wenn nichts anderes bemerkt ist.

Reihe A.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|
| 102 | 1 | 1,63 | 92,2 | 28 | 68,88 |
| 103 | 2 | 1,30 | 99,1 | 44 | 58,92 |
| 104 | 3 | 1,23 | 100,0 | 52 | 58,23 |
| 105 | 4 | 1,07 | 99,3 | 65 | 54,18 |
| 106 | 5 | 0,96 | 91,9 | 65 | 52,23 |
| 107 | 6 | 0,93 | 100,0 | 87 | 54,57 |
| 108 | 7 | 0,89 | 94,7 | 93 | 54,27 |

⁷⁾ Bertrand et Thomas, Guide pour les manipulations de chimie biologique, 85 [1919].

⁸⁾ Advisory committee for aeronautics, Report and memoranda, No. 303, Chem. Abst., 14, 837 [1920].

⁹⁾ Z. ang. Ch. 32, 67 [1919].

¹⁰⁾ Z. ang. Ch. 32, 83 [1919].

¹⁾ Knoevenagel, Z. ang. Ch. 27, 505 [1914]; Ost, Z. ang. Ch. 32, 83 [1919]; auch Handbücher von Worden und Schwalbe.

²⁾ U. S. P. 838, 350 [1904].

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. (Tokio) 26, 854 [1923].

⁴⁾ Z. ang. Ch. 24, 125 [1911].

⁵⁾ Z. ang. Ch. 27, 505 [1914].

⁶⁾ Z. ang. Ch. 27, 506 [1914].

Reihe B.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| 111 | 1 | 2,70 | 100,0 | 24 | 61,32 |
| 112 | 2 | 3,14 | 98,3 | 26 | 62,72 |
| 113 | 3 | 3,00 | 97,0 | 27 | 58,89 |
| 114 | 4 | 3,00 | 99,1 | 26 | 58,35 |
| 115 | 5 | 2,86 | 100,0 | 29 | 58,20 |
| 116 | 6 | 2,50 | 100,0 | 28 | 57,12 |
| 117 | 7 | 2,42 | 100,0 | 30 | 56,61 |
| 118 | 8 | 2,17 | 99,3 | 35 | 52,71 |

Reihe C.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| 121 | 1 | 2,31 | 73,6 | 25 | 56,31 |
| 122 | 2 | 3,43 | 90,8 | 22 | 57,72 |
| 123 | 3 | 3,46 | 90,5 | 24 | 58,80 |
| 124 | 4 | 3,57 | 95,3 | 21 | 57,42 |
| 125 | 5 | 4,14 | 94,8 | 23 | 56,64 |
| 126 | 6 | 3,40 | 89,9 | 25 | 54,75 |
| 127 | 7 | 3,30 | 94,1 | — | 53,04 |
| 128 | 8 | 3,00 | 75,8 | 25 | 53,73 |

Versuch 2.

Ansatz nach Ost¹¹⁾.

Acetylierung: 50 g Baumwollpapier, 250 g Eisessig, 250 g Essigsäureanhydrid, 5 g Schwefelsäure.

Hydratisieren: 45 g Eisessig, 45 g Wasser.

Temperaturen: A. $27 \pm 1,5$
B. $17 \pm 1,5$
C. $12 \pm 1,5$

Reihe A.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt | Schmelzpunkt in Graden |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|------------------------|
| 131 | 1 | 1,14 | 74,3 | 39 | 64,80 | 231 |
| 132 | 2 | 1,30 | 96,9 | 43 | 63,42 | 230 |
| 133 | 3 | 1,29 | 95,1 | 49 | 62,43 | 230 |
| 134 | 4 | 1,29 | 94,5 | 42 | 56,64 | 195 |
| 135 | 5 | 1,29 | 95,9 | 41 | 57,42 | 202 |
| 136 | 6 | 1,31 | 96,6 | 40 | 56,40 | 198 |
| 137 | 7 | 1,43 | 94,5 | 38 | 55,71 | 212 |
| 138 | 8 | 1,43 | 95,9 | 40 | 54,39 | 205 |
| 139 | 9 | 1,21 | 86,7 | 44 | 52,86 | 207 |
| 140 | 10 | 1,00 | 67,8 | 45 | 51,03 | 206 |

Reihe B.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt | Schmelzpunkt in Graden |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|------------------------|
| 141 | 1 | 2,57 | 76,4 | 20 | 64,47 | 111 |
| 142 | 2 | 3,46 | 92,7 | 20 | 63,24 | — |
| 143 | 3 | 3,43 | 89,9 | 27 | 63,24 | — |
| 144 | 4 | 3,86 | 97,2 | 16 | 62,76 | — |
| 145 | 5 | 3,86 | 94,8 | 22 | 60,60 | — |
| 146 | 6 | 3,00 | 79,1 | 19 | 60,06 | — |
| 147 | 7 | 3,43 | 90,9 | 21 | 59,76 | — |
| 148 | 8 | 3,86 | 98,4 | 21 | 59,76 | — |
| 149 | 9 | 4,00 | 100,0 | 21 | 59,13 | — |
| 150 | 10 | 3,86 | 100,0 | 21 | 58,56 | 120 |

¹¹⁾ Z. ang. Ch. 32, 69 [1919]; Okada, Mitteilung aus der Kaiserl. Chem.-techn. Versuchsanstalt zu Osaka (Osaka, Kogyo-Shikenjo-Hokoku, Vol. III, Nr. 1 [1922]).

Reihe C.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt | Schmelzpunkt in Graden |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|------------------------|
| 151 | 1 | 5,79 | 95,4 | 20 | 63,17 | 167 |
| 152 | 2 | 4,43 | 83,2 | 18 | 58,17 | 165 |
| 153 | 3 | 6,43 | 95,8 | 20 | 60,84 | 165 |
| 154 | 4 | 9,14 | 88,4 | 18 | 57,24 | 165 |
| 155 | 5 | 6,43 | 93,1 | 23 | 56,82 | 175 |
| 156 | 6 | 7,43 | 95,0 | 15 | 59,46 | 176 |
| 157 | 7 | 7,40 | 93,2 | 18 | 57,72 | 176 |
| 158 | 8 | 7,14 | 95,2 | 20 | 59,96 | 178 |
| 159 | 9 | 6,40 | 92,2 | 20 | 55,71 | 175 |
| 160 | 10 | 5,81 | 91,3 | 20 | 58,68 | 180 |

Aus beiden Versuchsreihen kann man leicht den Einfluß der Temperatur ersehen. Bei Reihe A verringert sich die Viscosität oder vermehrt sich wenigstens nicht, während die Kupferzahl mit der Zeit zunimmt. Bei den Reihen B und C ist das Umgekehrte der Fall.

In den folgenden zwei Versuchen haben wir bei $20-25^{\circ}$ bzw. $12,5-14$ acetyliert und den Einfluß dieser Temperaturen auf das der Acetylierung folgende Hydratisieren studiert.

Versuch 3.

Ansatz wie bei Versuch 2.

Temperaturen: Acetylierung: $22,5 \pm 2,5^{\circ}$ Hydratisieren: A. $23,5 \pm 3,5^{\circ}$ B. $14,5 \pm 1,5^{\circ}$ C. $10,5 \pm 2,5^{\circ}$

Reihe A.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 20 | 1 | 1,57 | 80,60 | 27 | 58,38 |
| " 21 | 2 | 1,86 | 84,85 | 30 | 58,51 |
| " 22 | 4 | 2,03 | 100,00 | 27 | 46,88 |
| " 23 | 8 | 2,20 | 100,00 | 28 | 46,44 |

Reihe B.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 24 | 1 | 0,91 | 41,40 | 22 | 59,31 |
| " 25 | 2 | 1,30 | 60,22 | 23 | 57,41 |
| " 26 | 4 | 1,46 | 79,00 | 27 | 58,77 |
| " 27 | 8 | 2,14 | 100,00 | 21 | 53,76 |

Reihe C.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 28 | 1 | 0,97 | 95,03 | 19 | 61,23 |
| " 29 | 2 | 1,37 | 96,10 | 18 | 60,66 |
| " 30 | 4 | 1,16 | 98,55 | 25 | 60,03 |
| " 31 | 8 | 2,17 | 100,00 | 26 | 56,28 |

Versuch 4.

Ansatz wie bei Versuch 2.

Temperaturen: Acetylierung: $12 \pm 0,5^{\circ}$ Hydratisieren: A. $13,75 \pm 0,75^{\circ}$ B. $16,9 \pm 1,4^{\circ}$ C. $25,65 \pm 0,75^{\circ}$

Reihe A.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 32 | 1 | 4,40 | 86,20 | 19 | 58,53 |
| " 33 | 2 | 5,43 | 82,75 | 17 | 57,25 |
| " 34 | 4 | 19,31 | 88,55 | 16 | 57,12 |
| " 35 | 8 | 25,03 | 96,40 | 14 | 54,99 |

Reihe B.

2. Dauer der Acetylierung: 2 Tage.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|
| T. 36 | 1 | 5,11 | 87,80 | 16 | 58,41 |
| " 37 | 2 | 8,03 | 83,50 | 16 | 57,25 |
| " 38 | 4 | 20,17 | 99,50 | 15 | 56,70 |
| " 39 | 8 | 16,49 | 100,00 | 14 | 54,57 |

Reihe C.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Stunden | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|
| T. 40 | 20 | 5,29 | 78,35 | 15 | 57,64 |
| " 41 | 27 | 8,71 | 91,70 | 15 | 57,27 |
| " 42 | 44 | 16,51 | 100,00 | 15 | 56,43 |
| " 43 | 68 | 16,54 | 100,00 | 15 | 55,59 |

Diese Beispiele zeigen, daß die Temperatur der Acetylierung eine große Bedeutung hat. Ist einmal bei höherer Temperatur acetyliert worden, so erhält man ein minderwertiges Produkt, selbst wenn man später bei niedriger Temperatur hydratisiert, während eine niedrige Temperatur bei der Acetylierung ein Produkt gibt, welches selbst gut bleibt, falls man später bei höherer Temperatur hydratisiert.

Versuch 5.

Ansatz wie bei Versuch 2.

Nach 24stündiger Acetylierung wurde das Gemisch hydratisiert und in 2 Tagen wurden 6 Proben herausgenommen, um die Veränderungen bei der viel kürzeren Dauer näher zu studieren.

Temperatur: $14,3 \pm 2,2^\circ$.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Stunden | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 1 | 1,5 | 2,98 | 69,95 | — | 64,59 | 200 |
| " 2 | 3,0 | 2,57 | 66,80 | 17 | 65,85 | 205 |
| " 3 | 6,0 | 2,17 | 61,10 | 17 | 65,25 | 210 |
| " 4 | 12,0 | 2,17 | 61,50 | 16 | 65,85 | 210 |
| " 5 | 24,0 | 2,36 | 64,15 | — | — | 220 |
| " 6 | 48,0 | 3,14 | 78,95 | 15 | 64,24 | 220 |

Dieses Beispiel zeigt, daß sich Löslichkeit und Viscosität einmal verringern und dann vermehren.

Versuch 6.

Frühere Versuche zeigen, daß die Temperatur in der Nähe von 25° ein minderwertiges Produkt gibt. Hier haben wir versucht, ob das immer der Fall ist, selbst wenn man mit kleineren Mengen Katalysator arbeitet.

Die Temperatur wurde während der Versuche auf $25 \pm 0,1^\circ$ gehalten.

Ansatz: Acetylierung: 50 g Baumwollpapier, 250 g Eisessig, 250 g Essigsäureanhydrid:

- A. 2,5 g Schwefelsäure (5 % der Cellulose),
- B. 1,25 g Schwefelsäure (2,5 % der Cellulose),
- C. 0,5 g Schwefelsäure (1,0 % der Cellulose).

Hydratisieren: 45 g Eisessig, 45 g Wasser.

Reihe A.

1. Dauer der Acetylierung: 1 Tag.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 44 | 0 | 0,86 | 30,80 | 14 | 61,35 | 243 |
| " 45 | 1 | 0,83 | 26,20 | 24 | 60,93 | 240 |
| " 46 | 3 | 1,46 | 67,65 | 16 | 59,07 | 235 |
| " 47 | 7 | 3,71 | 93,95 | 22 | 55,83 | 231 |

2. Dauer der Acetylierung: 2 Tage.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 48 | 0 | 0,86 | 43,40 | 25 | 61,86 | 242 |
| " 49 | 1 | 0,91 | 49,60 | 26 | 60,93 | 242 |
| " 50 | 3 | 1,36 | 89,50 | 38 | 58,80 | 240 |
| " 51 | 7 | 1,89 | 100,00 | 31 | 55,11 | 240 |

3. Dauer der Acetylierung: 3 Tage.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 52 | 0 | 0,89 | 60,70 | 28 | 62,19 | 240 |
| " 53 | 1 | 0,89 | 60,90 | 35 | 61,11 | 240 |
| " 54 | 3 | 0,89 | 63,15 | 44 | 60,48 | 240 |
| " 55 | 7 | 1,29 | 100,00 | 45 | 55,08 | 240 |

Reihe B.

1. Dauer der Acetylierung: 1 Tag.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 56 | 0 | 1,23 | 44,10 | 10 | 61,50 | 245 |
| " 57 | 1 | 0,91 | 26,20 | 12 | 60,93 | 245 |
| " 58 | 3 | 0,91 | 32,05 | 14 | 60,48 | 245 |
| " 59 | 7 | 3,71 | 80,85 | 15 | 58,65 | 245 |

2. Dauer der Acetylierung: 2 Tage.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 60 | 0 | — | — | 13 | 61,92 | |
| " 61 | 1 | 0,93 | 48,15 | 21 | 61,50 | |
| " 62 | 3 | 0,86 | 34,30 | 23 | 60,48 | |
| " 63 | 7 | 1,34 | 74,80 | 25 | 57,75 | |

3. Dauer der Acetylierung: 3 Tage.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 64 | 0 | 0,98 | 39,15 | 16 | 62,22 | |
| " 65 | 1 | 0,86 | 34,25 | 17 | 60,71 | |
| " 66 | 3 | 0,79 | 22,50 | 19 | 60,48 | |
| " 67 | 7 | 0,90 | 43,70 | 22 | 58,08 | |

Reihe C.

1. Dauer der Acetylierung: 1 Tag.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 68 | 0 | 0,91 | 20,70 | 10 | 60,51 | 240 |
| " 69 | 1 | 0,89 | 18,89 | 9 | 60,36 | 240 |
| " 70 | 3 | 0,81 | 17,35 | 10 | 59,82 | 238 |
| " 71 | 8 | 0,87 | 18,55 | 10 | 59,67 | 238 |

2. Dauer der Acetylierung: 2 Tage.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydrati- sierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt | Schmelz- punkt in Graden |
|---------------|--|------------|-------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| T. 72 | 0 | 1,00 | 26,80 | 10 | 60,66 | 242 |
| " 73 | 1 | 0,80 | 16,80 | 11 | 60,66 | 242 |
| " 74 | 3 | 0,81 | 18,60 | 7 | 60,51 | 237 |
| " 75 | 7 | 0,80 | 16,50 | 10 | 59,67 | 235 |

3. Dauer der Acetylierung: 3 Tage.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt | Schmelzpunkt in Graden |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|------------------------|
| T. 76 | 0 | 0,90 | 24,55 | 12 | 60,66 | 245 |
| " 77 | 1 | 0,86 | 22,25 | 13 | 60,93 | 245 |
| " 78 | 3 | 0,83 | 20,10 | 14 | 60,89 | 240 |
| " 79 | 7 | 0,81 | 20,15 | 16 | 59,67 | 240 |

Aus diesen Versuchen läßt sich folgendes schließen:

1. Es gibt eine Minimalquantität des Katalysators Schwefelsäure. Reihe C zeigt, daß mit einer viel geringeren Quantität Katalysator kein gutes acetonlösliches Produkt zu erzielen ist, selbst wenn man länger acetyliert.

2. Bei den Reihen A und B finden wir eine Beziehung zwischen der Acetylierungsdauer und der Viscosität der hydratisierten Produkte. Je kürzer die Acetylierung dauert, um so viscoser wird das hydratisierte Produkt.

Auf Grund von 2 glauben wir annehmen zu dürfen, daß man bessere Resultate erzielen kann, wenn man bei sonst sich gleichbleibenden Bedingungen viel kürzere Zeit acetyliert.

Versuch 7.

Reihe A. 5,0 g Schwefelsäure (10 % der Cellulose).

1. Dauer der Acetylierung: 12 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt | Schmelzpunkt in Graden |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|------------------------|
| T. 80 | 0 | 1,07 | 41,50 | 14 | 59,37 | 200 |
| " 81 | 1 | 1,53 | 63,70 | 19 | 57,93 | 237 |
| " 82 | 3 | 4,54 | 100,00 | 22 | 54,90 | 247 |
| " 82 | 7 | 4,71 | 100,00 | — | — | 222 (230) |

2. Dauer der Acetylierung: 6 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt | Schmelzpunkt in Graden |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|------------------------|
| T. 96 | 0 | 3,37 | 88,65 | 2,1 | 55,83 | — |
| " 97 | 1 | — | — | 2,1 | 55,83 | — |
| " 98 | 3 | 6,49 | 100,00 | 2,0 | 52,86 | — |
| " 99 | 7 | 5,00 | 93,20 | 2,0 | 46,53 | — |

Reihe B. 2,5 g Schwefelsäure (5,0 % der Cellulose).

1. Dauer der Acetylierung: 12 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt | Schmelzpunkt in Graden |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|------------------------|
| T. 84 | 0 | 1,26 | 98,40 | 11 | 59,25 | 220 |
| " 85 | 1 | 1,00 | 30,75 | 12 | 58,98 | 240 |
| " 86 | 3 | 3,21 | — | — | 57,00 | 250 |
| " 87 | 7 | 10,36 | 93,50 | 15 | 53,10 | 235 |

2. Dauer der Acetylierung: 6 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 100 | 0 | 2,00 | 54,60 | 1,1 | 58,65 |
| " 101 | 1 | 1,43 | 42,35 | 1,1 | 57,25 |
| " 102 | 3 | 9,20 | 87,55 | 1,3 | 55,29 |
| " 103 | 7 | 17,34 | 100,00 | — | — ¹²⁾ |

Um den Zusammenhang zwischen Menge des Katalysators, Temperatur und Einwirkungsdauer weiter festzustellen, haben wir die gleichen Versuche mit weniger Katalysator in der Nähe von 95° gemacht.

¹²⁾ Bei diesen wurden Kupferzahl bzw. Essigsäuregehalt nicht bestimmt, weil sie schwer zermahlbar waren.

Versuch 8.

Reihe A. 1,25 g Schwefelsäure (2,5 % der Cellulose).

1. Dauer der Acetylierung: 24 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 92 | 0 | 0,86 | 34,00 | 1,6 | 60,39 |
| " 93 | 1 | 0,77 | 25,10 | 2,2 | 59,67 |
| " 94 | 3 | 2,06 | 90,80 | 2,6 | 57,27 |
| " 95 | 7 | 2,57 | 97,35 | 2,9 | 53,58 |

2. Dauer der Acetylierung: 12 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 108 | 0 | 0,93 | 33,70 | 13 | 58,98 |
| " 109 | 1 | 0,77 | 22,65 | 15 | 58,72 |
| " 110 | 3 | 1,94 | 71,65 | 17 | 55,02 |
| " 111 | 7 | 6,14 | 99,50 | 20 | 53,58 |

3. Dauer der Acetylierung: 6 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 104 | 0 | 0,89 | 25,15 | 10 | 58,17 |
| " 105 | 1 | 0,77 | 20,30 | 12 | 57,89 |
| " 106 | 3 | 3,00 | 70,10 | 15 | 55,83 |
| " 107 | 7 | 11,77 | 98,80 | 16 | 53,78 |

Reihe B. 0,5 g Schwefelsäure (1 % der Cellulose).

Dauer der Acetylierung: 24 Stunden.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 88 | 0 | 0,86 | 26,60 | 1,1 | 60,60 |
| " 89 | 1 | 0,84 | 22,00 | 1,5 | 60,09 |
| " 90 | 3 | 0,86 | 27,80 | 1,5 | 58,98 |
| " 91 | 7 | 2,34 | 70,60 | 1,8 | 53,16 |

Versuch 9.

In diesem Versuch war der Ansatz der Acetylierung wie immer. Aber zum Hydratisieren wurden folgende drei Gemische ausgewählt, um den Einfluß der Säure festzustellen.

Acetylierung: 50 g Baumwollpapier, 250 g Eisessig, 250 g Essigsäureanhydrid, 5 g Schwefelsäure.

Hydratisieren: A. 45 g Eisessig, 45 g Wasser.

B. 45 g Eisessig, 45 g Wasser, 0,5 g Schwefelsäure.

C. 45 g Eisessig, 45 g Wasser, 6,8 g NaC₂H₅O₂aq.

Temperaturen: Acetylierung: 12,0 ± 2,6°.

Hydratisieren: 14,0 ± 2,0°.

Reihe A.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 8 | 1 | 6,14 | 70,95 | 14 | 63,39 |
| " 9 | 2 | 8,11 | 75,90 | 16 | 62,19 |
| " 10 | 4 | 15,66 | 94,80 | 17 | 60,69 |
| " 11 | 8 | 18,22 | 100,00 | 15 | 52,53 |

Reihe B.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisierens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupferzahl | Essigsäuregehalt |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|------------------|
| T. 12 | 1 | 4,43 | 68,65 | 15 | 62,79 |
| " 13 | 2 | 5,11 | 79,90 | 15 | 60,09 |
| " 14 | 4 | 14,77 | 97,20 | 17 | 60,99 |
| " 15 | 8 | 16,43 | 100,00 | 16 | 55,59 |

Reihe C.

| Journ. Nr. | Dauer des Hydratisie- rens in Tagen | Viscosität | Löslichkeit | Kupfer- zahl | Essigsäure- gehalt |
|---------------|---|------------|-------------|-----------------|-----------------------|
| T. 16 | 1 | 2,63 | 68,65 | 16 | 68,39 |
| „ 17 | 2 | 3,43 | 97,20 | 16 | 62,49 |
| „ 18 | 4 | 4,29 | 80,55 | 17 | 62,19 |
| „ 19 | 8 | 4,86 | 83,85 | 16 | 59,86 |

Dies zeigt, daß Abstumpfung der Schwefelsäure beim Hydratisieren zwecklos ist.

Zusammenfassung.

1. Beim Hydratisieren bei etwas höherer, nicht geeigneter Temperatur verringert sich die Viscosität des Produkts oder vermehrt sich wenigstens nicht, während die Kupferzahl mit der Zeit des Hydratisierens zunimmt. Bei niederen, geeigneten Temperaturen ist das Umgekehrte der Fall.

2. Der Einfluß der Temperatur ist deutlicher während der Acetylierung als während des Hydratisierens, d. h. ein bei höherer Temperatur acetyliertes Produkt ergibt ein minderwertiges acetonlösliches Produkt, selbst bei darauffolgendem Hydratisieren bei niederer Temperatur, während auf ein bei niederer Temperatur acetyliertes Produkt die Temperatur des Hydratisierens einen verhältnismäßig geringeren Einfluß ausübt.

3. Die geeignete Temperatur hängt von der Menge der Schwefelsäure als Katalysator ab. Bei höherer Temperatur ist eine geringere Menge Katalysator nötig. Es gibt aber eine Minimalquantität. Mit einer zu geringeren Quantität ist kein gutes acetonlösliches Produkt erzielbar. Das kommt daher, daß Verlängerung der Acetylierung einen schädlichen Einfluß ausübt. Man muß darum die Menge Katalysator so wählen, daß die Acetylierung ohne Fortschreiten der Depolymerisation innerhalb einer gewissen Zeit vollendet wird.

Sind Katalysatormenge und Acetylierungsdauer bis zu einem gewissen Grade beschränkt, so kann man selber bei etwas höherer Temperatur noch gute Resultate erzielen.

4. Abstumpfung der Schwefelsäure beim Hydratisieren ist zwecklos.

[A. 185.]

Richtlinien der amtlichen Eichung von Meßwerkzeugen für wissenschaftliche und technische Untersuchungen.

Von Regierungsrat Dr. W. ROERDANSZ, Charlottenburg.

(Eingeg. 1.5. 1924.)

In Nr. 4 dieser Zeitschrift vom 24. Januar 1924 spricht Dr. G. Bruhns, Charlottenburg, in einem Artikel über „Die Verwendung von Meßgefäßen bei Wärmegraden, die von der Normalwärme abweichen“ über einen Irrtum, in welchem sich manche Chemiker befinden, wenn sie meinen, daß ein nach wahrem Liter justiertes Gerät nur für die Temperatur mit ausreichender Genauigkeit verwendbar sei, die auf ihm als Normaltemperatur (Normalwärme nach Bruhns) verzeichnet stände. Um unnötige Besorgnisse beim Gebrauch solcher Geräte zu vermeiden, schlägt Bruhns vor, in Zukunft die Bezeichnungen 15° 15° 4° usw. auf diesen Meßwerkzeugen fortzulassen.

Dann folgt eine Definition des Mohrschen und wahren Liters mit der Schlusfolgerung, daß eine Abweichung von $\pm 5^{\circ}$ von der Normaltemperatur, die auf dem nach wahrem Liter justierten Meßgefäß angegeben ist, einen Fehler von $\pm 0,0125\%$ des Sollvolumens, für ein Liter demnach 0,125 ccm, ergibt. Dieser Fehler wäre aber so klein, daß er bei gewöhnlichen chemischen Arbeiten vernachlässigt werden könnte. Es wäre daher auch besser, die Bezeichnungen 15° 20° 28° oder 4° 4° fortzulassen und lieber die Bezeichnung W. L. als Zeichen dafür anzubringen, daß das wahre Liter bei der Anfertigung des Meßgeräts zugrunde gelegt worden sei. Auch für die amtliche Eichung könnte die Angabe der Normaltemperatur fortgelassen werden, zumal die nach der Eichordnung vom November 1911 zugelassenen Fehlertoleranzen öfter das Vielfache der Volumenvergrößerung darstellen, die ein Gefäß beim Erwärmen von 15° auf 20° oder 28° erfährt. „Womit“, fragt Bruhns, „will also die Eichungsbehörde ihre Aufschriften 15° usw. rechtfertigen, wenn sie den vielfachen Fehler bei der Herstellung der Meßgeräte zuläßt, wie man ihn bei deren praktischem Gebrauch bei abweichender Wärme innerhalb der gewöhnlichen Grenzen begehen kann?“

Hierauf ist folgendes zu erwiedern.

Der am 24. September 1923 erschienene Neudruck der Eichordnung, der die zur Eichordnung für das Deutsche Reich vom 8. November 1911 von der Reichsanstalt für Maße und Gewichte erlassenen Änderungen und Ergänzungen berücksichtigt, behandelt in den §§ 137 bis 151 unter Abschnitt X die Vorschriften über die Eichung der Meßwerkzeuge für wissenschaftliche und technische Untersuchungen. Die wesentlichsten Teile dieser Vorschriften sollen, soweit sie für uns von Belang sind, hier kurz angegeben werden.

1. Maßeinheit.

Die Maßeinheit bildet das Liter, das ist der Raum, den die Masse eines Kilogramms reinen Wassers größter Dichte unter dem Drucke einer Atmosphäre einnimmt. Es ist dem Kubikdezimeter an Größe gleichgeachtet. Der Raumgehalt eines Meßwerkzeuges soll seinem Sollwert entsprechen, wenn es selbst eine auf ihm aufgetragene Temperatur, z. B. 0° , 15° , $17,5^{\circ}$, 18° , 20° usw., hat.

Nach § 8 und § 143 der Eichordnung müssen alle Meßwerkzeuge an ersichtlicher Stelle die deutliche Angabe der Temperatur tragen, bei der sie richtig sein sollen.

2. Materialbeschaffung.

Bezüglich des Materials, aus dem die Meßgeräte angefertigt sein sollen, bestehen folgende Vorschriften. Nach § 2 müssen alle Meßgeräte aus solchem Material hergestellt sein, daß sie beim ordnungsmäßigen Gebrauch gegen Abnutzung und Gestaltänderung hinreichend gesichert sind. Nach § 139 sind nur solche Glassorten und andere Materialien (Quarz u. dgl.) zulässig, die gegen chemische und andere Einwirkungen hinreichend widerstandsfähig sind. Endlich wird im § 140, Ziffer 3, für aufstellbare Meßwerkzeuge (Kolben, Pyknometer usw.) noch besonders gefordert, daß der Boden der Geräte nicht zu schwach im Glase sein soll.

3. Gestalt und Einrichtung der Meßwerkzeuge.

Die Marken der Meßwerkzeuge müssen scharf, ununterbrochen und gleichmäßig verlaufen. Die Bezifferung muß deutlich sein, ihre Ausführung darf nicht zu Irrtümern Anlaß geben. Der Raumgehalt ist in Litern, Millilitern oder in Kubikzentimetern zu bezeichnen.

4. Fehlertoleranzen.

Nach § 7 gelten als richtig im Sinne der Eichordnung die Meßgeräte, die von den mit Eichnormalen festzustellenden Sollgrößen im Mehr oder Minder höchstens um die in den besonderen Vorschriften festgesetzten Fehlertoleranzen (Eichfehlergrenzen) abweichen. Die Fehlertoleranzen selbst sowie alle anderen Angaben der Eichordnung werden als bekannt vorausgesetzt.

Aus den oben angegebenen Sätzen der Eichordnung geht hervor, daß jedes amtlich geeichte Meßwerkzeug einen Temperaturvermerk haben muß. Derselbe lautet entweder $+15^{\circ}$ oder $+17,5^{\circ}$ usw., niemals jedoch $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ oder $\frac{17,5^{\circ}}{4^{\circ}}$. Erstere Aufschriften sind unbedingt notwendig, und zwar aus folgenden Gründen.

Haben wir es, um bei dem Bruhnschen Beispiel zu bleiben, mit einem 100-ccm-Kolben zu tun, der die Aufschrift 100 ccm $E + 15^{\circ}$ hat, so besagt dieselbe, daß der Kolben auf Einguß für eine Wassertemperatur von $+15^{\circ}$ justiert ist und seinem Sollgehalt entspricht, wenn sich der tiefste Punkt des Meniscus der Wasserfüllung bei vorbenannter Temperatur in der Ebene der den Kolbeninhalt abgrenzenden Marke befindet. Nun ist die Eichfehlergrenze für diese Kolbengröße $\pm 50 \text{ cmm}$, also eine Größe, die genau einem Normaltropfen Wasser entspricht.

Dr. Bruhns findet diese Fehlertoleranz zu groß. Die Eichbehörde muß jedoch bei Festsetzung der Eichfehlergrenzen für die Abweichung vom Sollwert der Meßgeräte einen gewissen Spielraum lassen. Die von deutscher Seite hierzu gemachten Vorschläge entsprechen im allgemeinen denen anderer Kulturstataaten. Sie wurden auch von dem im Mai 1906 zu Rom tagenden internationalen Kongreß für angewandte Chemie gutgeheißen und angenommen. Die Behörde hat ferner bei der Festlegung aller Fehlertoleranzen das Bestreben gehabt, allen gerecht zu werden, dem Fabrikanten wie den Verbrauchern dieser Geräte. Man kann es keinem Fabrikanten zumuten, 100-ccm-Kolben anzufertigen, die so genau justiert sind, daß sie bis auf $\pm 10 \text{ cmm}$ stimmen. Anderseits ist erfahrungsgemäß nachgewiesen, daß bei Einstellung des Flüssigkeitsspiegels beim Meßkolben der Meniscus sich je nach der Art der Flüssigkeit und der Beschaffenheit der Innenfläche des Kolbenhalses ungleich ausbildet und auch von einzelnen Beobachtern an der Begrenzungsmarke verschieden abgelesen wird. Eine genaue Abgrenzung der in einem Kolben befindlichen Flüssigkeitsmenge und somit ein richtiger Befund der Abweichung des ermittelten Kolbeninhalts von seinem Sollwert kann