

war. In gleichem Sinne hat wohl auch der Umstand gewirkt, daß der Vertreter der neuen Gedanken sich bisher noch nicht auf dem Gebiet der experimentellen Psychologie durch Einzelarbeiten als fachkundig erwiesen hatte, so daß auf Seiten der Fachleute ein Mißtrauen gegen den Außenseiter vollkommen erklärblich war. Endlich war auch die Ungunst der Zeit wirksam gewesen, welche die meisten wissenschaftlichen Zeitschriften fast zum Erliegen gebracht hatte. So konnten die einzelnen Fortschritte nicht in der Folge, wie sie getätigten wurden, der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden (die erste Abhandlung brauchte $1\frac{1}{2}$ Jahre zum Erscheinen), sondern wurden zusammen in Buchgestalt veröffentlicht. In Büchern pflegt man aber nicht Berichte über neue Entdeckungen zu suchen, denn man ist gewohnt, daß sie zunächst als Einzelabhandlungen in wissenschaftlichen Zeitschriften mitgeteilt werden.

Während derart das Eindringen der neuen Farbenlehre in die Fachkreise der Wissenschaft sehr verzögert wurde, machte sich das Bedürfnis nach einer praktisch ausgeführten Farbordnung in den Gewerben, die mit der Farbe zu tun haben, derart geltend, daß die erwähnten Tafelwerke eine weite Verbreitung fanden, und daß auf den verschiedensten Gebieten die von Ostwald angegebenen Normen benutzt wurden. Selbst Personen, die aus nebensächlichen Gründen der Lehre eher als Gegner denn als Freunde gegenüberstanden, bequemten sich zu ihrer Benutzung, weil sie die einzige praktisch anwendbare sei. Bei all diesen mannigfaltigen Erprobungen hat sich kein einziger grundsätzlicher Einwand gegen sie herausgestellt, und sie darf daher als praktisch bewährt bezeichnet werden.

Es war eben erwähnt worden, daß auf Grund der nunmehr möglich gewordenen Messung jeder beliebigen Farbe auch eine Normung der gesamten Farbenwelt durchgeführt worden ist. Hierbei sind alle die Grundsätze genau eingehalten worden, welche für die Aufstellung von Normen maßgebend sind, und es ist gelungen, ein willkürfreies System auszuarbeiten, welches dem Ideal einer Normung so nahe kommt, wie dies nur immer möglich ist. Denn hier war es nicht nötig, auf vorhandene zufällige Gewohnheiten Rücksicht zu nehmen, weil es solche überhaupt nicht gab, und daher ließ sich der Normungsgedanke restlos durchführen.

Auf die Einzelheiten der Normung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Sie ist den mehrfach erwähnten Tafelwerken zugrunde gelegt, und der Anblick jeder Tafel bezeugt die durchgreifende innere Ordnung der Farbenwelt, die hier erreicht ist.

Was hat nun bei dieser Sachlage zu geschehen? Das dringende Bedürfnis nach einer durchgreifenden Normung der ganzen Farbenwelt besteht nicht nur in Deutschland, sondern in der ganzen Kulturwelt. Während alle anderen Bemühungen nicht oder noch nicht zu einem aufweisbaren und wissenschaftlich haltbaren Ergebnis geführt haben, liegt in dem System von Wilhelm Ostwald eine wissenschaftlich begründete und praktisch erprobte Lösung vor. Sie ist aber zurzeit noch von ganz privater Beschaffenheit. Wenn auch das Grundlegende eingehend veröffentlicht worden ist, so hat sich bei der fünfzehnjährigen Arbeit an dem Problem eine große Anzahl einzelner Erfahrungen und Methoden ergeben, die sich nur persönlich übertragen lassen. Bei dem hohen Alter des Entdeckers laufen sie Gefahr, bald verloren zu gehen.

Die ganze Sachlage verlangt unbedingt den Übergang in die öffentliche Hand. Es wäre zunächst ein Ausschuß von Vertretern der Wissenschaft — Physiker, Physiologen, Psychologen — zu bilden, welcher die wissenschaftlichen Grundlagen der Lehre prüft. Als Wahlkörper hierfür käme in erster Linie die Preußische Akademie der Wissenschaften in Betracht. Sollte dieser Ausschuß zu einem anerkennenden Ergebnis kommen, so wäre die Angelegenheit vor den Normenausschuß der deutschen Industrie zu bringen, der zu prüfen hätte, ob die vorgeschlagene Normung sich in die Gesamtheit der Normen organisch einführt, und zu bestimmen, welche Sondergestaltungen in den vielfältigen Anwendungsbereichen der Farbe etwa erforderlich sein würden.

Gleichzeitig wäre eine Stelle zu finden, welche ein genügendes wissenschaftliches Ansehen besitzt und über die Mittel verfügt (die gegebenenfalls von den nächstbeteiligten Industrien ergänzt werden könnten), die vorhandenen Normen zu prüfen bzw. neue herzustellen, nachdem die entsprechenden experimentellen Studien gemacht worden sind, und hernach dauernd für ihre Aufrechterhaltung zu sorgen. Als solche Stelle käme in erster Linie die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Frage, welche bereits eine optische Abteilung besitzt.

Auf solche Weise würde für abschbare Zeit der Schwerpunkt der Farbnormung in Deutschland verbleiben.

Nachdem das gleiche für die Industrie der Farbstoffe im letzten halben Jahrhundert erreicht worden war, erscheint diese Entwicklung als naturgegeben und logisch. In wirtschaftlicher Beziehung ständen hier Erfolge in Aussicht, die hinter denen der Farbstoffindustrie nicht zurückstehen brauchen.

[A. 57.]

Über einige Eigenschaften von acetonlöslicher Acetylcellulose.

Von Dr. K. WERNER und Dr. H. ENGELMANN.

Laboratorium der Verein für chemische Industrie A.-G., Frankfurt a. M.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Acetyliert man Cellulose nach Vorschrift der verschiedenen Patentschriften¹⁾ unter Anwendung von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Chlorzink oder Sulfurylchlorid usw., mit Essigsäure-anhydrid, so gelangt man zunächst immer zu den sogenannten „primären“ Cellulose-triacetaten mit einem Essigsäuregehalt von annähernd 62,5% CH₃COOH. Diese Produkte sind in Essigsäure, Ameisensäure, Chloroform und verschiedenen anderen Chlorkohlenwasserstoffen löslich, in Aceton dagegen nicht löslich. Daß man bei sachgemäß geleiteter Acetylierung, d. h. also bei schonender Be-

handlung ohne weitgehenden Abbau der Cellulose hauptsächlich nur Cellulose-triacetate erhält, kann als hingänglich feststehend angenommen werden und ist vor allen Dingen durch die Arbeiten von H. Ostwald²⁾ bewiesen worden. Ebenso einwandfrei und von demselben Autor bewiesen ist, daß man technisch brauchbare acetonlösliche Acetylcellulose nur durch partielle Rückverseifung der Triacetate erhält. Diese Rückverseifung kann man in der Weise vornehmen, daß man das aus der primären Lösung in Eisessig durch Eingießen in Wasser

¹⁾ D. R. P. 252 706; Amer. Pat. 838 350; Engl. Pat. 291 001.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 19, 2, 672 [1906]; 32, 66—70, 76 bis 79 u. 82—89 [1919].

ausgefällte Cellulose-triacetat mit wässrigen Mineralsäuren behandelt, eine Methode, die heute wohl kaum noch technische Anwendung findet. Eine andere Methode, und zwar die heute wohl allgemein gebräuchliche, ist die der Verseifung durch Hinzufügen von Wasser zur Lösung der Triacetyl-cellulose in Eisessig⁴). Man kann dann entweder in Gegenwart von Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° oder nach Abstumpfen des Katalysators (zweckmäßig mit Natriumacetat) bei Temperaturen über 50° verseifen, bis die gewünschte Löslichkeit in Aceton eingetreten ist. Es ist allgemein bekannt, daß Löslichkeit in reinem Aceton vorhanden ist, wenn der Essigsäuregehalt zwischen 50 und etwa 59% liegt. Außerdem existiert noch eine merkwürdige Löslichkeitsstufe in reinem Äthylacetat in einem engen Bereich um 56% Essigsäure. Zwischen 50 und 55% Essigsäure ist die Acetylcellulose in einem Gemisch von Benzol-Alkohol-Aceton im Verhältnis 1:1:1 löslich. Diejenigen Produkte mit einem Essigsäuregehalt über 59% lösen sich nicht vollkommen in Aceton auf, diejenigen mit einem Essigsäuregehalt von weniger als 50% nur bei Gegenwart von Wasser.

Darüber, wie die Löslichkeit der Acetylcellulose mit 50 bis 59% Essigsäure in Aceton zustande kommt, sind schon die verschiedensten Meinungen geäußert worden. Das Cellulosediacetat mit theoretisch 48,8% Essigsäure wäre der praktischen Erfahrung nach nicht mehr in reinem Aceton löslich. Man hat versucht, für die acetonlösliche Acetylcellulose stöchiometrische Formeln aufzustellen, wie etwa $C_{12}H_{18}O_8$ ($OCOCH_3)_8$, mit einem Essigsäuregehalt von 56,2%, jedoch wird hierdurch nicht erklärt, warum auch in dem weiteren Bereich von 50 bis 59% Essigsäuregehalt Acetonlöslichkeit vorliegt. Man hat sich darum so geholfen, daß man gesagt hat, es liege ein homogenes Gemisch von Tri- und Diacetat vor⁵). Hiergegen muß jedoch eingewendet werden, daß ein Gemisch von Diacetat (sofern sich solches überhaupt nachweislich darstellen läßt) und Triacetat keineswegs in Aceton löslich ist.

Die Auffassung der Verfasser von dem Acetonlöslichwerden der Acetylcellulose bei der Verseifung ist mehr kolloidchemischer Art und schließt sich an die bekannten Zsigmondy'schen und von R. Wintgen noch weiter ausgeführten Anschauungen über die Zusammensetzung der Micellen anorganischer Metalloxyd-hydrosole an⁴). Die Verfasser stehen auf dem Standpunkt, daß der Ermittlung des Essigsäuregehaltes in der Acetylcellulose lediglich statistische Bedeutung zuzuschreiben ist, etwa in der Weise, daß man sagen kann: eine Acetylcellulose von soundso viel Essigsäuregehalt hat die und die Eigenschaften bezüglich ihrer Löslichkeit, ihres Verhaltens gegen Wasser und Alkohol usw., wie wir weiter unten noch näher ausführen werden. Von dem Essigsäuregehalt einer Acetylcellulose auf ihre stöchiometrische Zusammensetzung zu schließen, scheint uns nicht zulässig zu sein.

Diese mehr kolloidchemische Auffassung von dem Zustandekommen der Acetonlöslichkeit der Acetylcellulose hat übrigens nicht nur ein Analogon auf dem bereits oben erwähnten Gebiete der physikalischen Chemie der anorganischen Kolloide, sondern findet auch eine Bestätigung durch die in den neuesten Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark⁵) vorgetragenen An-

sichten über den Bau der Cellulosesubstanz. Besonders die Erklärung, die K. H. Meyer in seinem Vortrag in Frankfurt a. M.⁵) über das Wesen der so lange umstrittenen sogenannten Viehwegschen Verbindung der Cellulose mit Natronlauge gegeben hat, dürfte als identisch mit unserer Auffassung von dem Aufbau der acetonlöslichen Acetylcellulose-micelle bezeichnet werden. Führt doch K. H. Meyer den Nachweis, daß etwa die Hälfte der OH-Gruppen sämtlicher $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen, die in einem räumlich durchaus abgrenz- und meßbaren Micell der nativen Cellulose vorhanden sind, an der Oberfläche dieses Micells liegen müssen, die andere Hälfte sei im Innern derselben dicht verpackt. Bei der Einwirkung der 18%igen Natronlauge, die ja bekanntlich zur Herstellung der mercerisierten Cellulose verwendet wird, tritt nun nach Auffassung des mehrfach erwähnten Forschers zunächst lediglich eine Oberflächenadsorption von Natronlaugemolekülen an den $C_6H_{10}O_5$ -Teilchen ein, die an der Oberfläche des Cellulosemicells direkt der Einwirkung derselben ausgesetzt sind. Wenn also auf jede dieser $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen an der Oberfläche der Micelle 1 Mol. NaOH gebunden ist, so kommt die scheinbar stöchiometrische Verbindung $2C_6H_{10}O_5$ — 1 Mol. NaOH zustande. Es darf somit als ziemlich sicher angenommen werden, daß hierbei in Wirklichkeit lediglich statistische Verbindungen festgestellt wurden (siehe Meyer und Mark), und auf keinen Fall darf man aus dem zufälligen Vorliegen des statistisch ermittelten Verhältnisses $2C_6H_{10}O_5$ -Gruppen — 1 Mol. NaOH darauf schließen wollen, daß das sogenannte Cellulosemolekül sich aus 2 $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen zusammensetzt.

Nehmen wir nun im Fall der Acetylierung der Cellulose einmal an, daß der vorläufigen Oberflächenadsorption von Eisessig allmählich ein Eindringen des Acetylierungsgemisches auch in die Intramicellarräume folgt und ein Durchreagieren auf der Faser im Sinne der Permutoidreaktion stattfindet, so ist leicht einzusehen, daß bei der freiwilligen Dispergierung der acetylierten Cellulosemicelle in der hierzu von Anfang her bereits vorhandenen Menge Eisessig nicht unbedingt eine Zerstörung dieser Micellen einzutreten braucht. Man wird vielmehr annehmen dürfen, daß die vollkommen acetylierten $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen nach wie vor in ihrem Micellverband erhalten bleiben und als solche die kolloide Lösung der Acetylcellulose zunächst in Essigsäure bilden. Wenn man die von K. H. Meyer genannten Zahlen für die Größe der nativen Cellulosemicelle von etwa 30—50 μ Länge vergleicht mit den Zahlen, die R. O. Herzog⁶) für die Größe der acetonlöslichen Acetylcelluloseteilchen angibt, so findet man eine durchaus größerenordnungsmäßige Übereinstimmung⁷). Jedoch kann der dort vertretenen Ansicht, nach der die Auflösungsfähigkeit solcher acetonlöslicher Acetylcellulosen von der Teilchengröße abhängig sei, nicht zugestimmt werden. Es ist ohne weiteres möglich, bei vollkommen gleichbleibender Teilchengröße allein durch die Änderung des Essigsäuregehaltes besagter Acetylcellulosen die verschiedenen Löslichkeitsstufen nacheinander zu erhalten.

Um aus der acetonlöslichen Triacetyl-cellulose das technisch allein brauchbare Produkt der acetonlöslichen Acetylcellulose zu erhalten, muß bekanntlich ein Rückverseifungsprozeß durchgeführt werden. Die oben erwähnten verschiedenen Löslichkeitsstufen in Aceton, reinem Äthylacetat, Äthylacetat + 10% Äthylalkohol, Aceton + Benzol + Äthylalkohol 1:1:1, Aceton + Wasser

³) K. Heß, LIEBIGS Ann. 444, 268; 448, 105.

⁴) Zsigmondy, Lehrb. d. Kolloidchemie, 5. Aufl., I. Teil, S. 189 ff. (Leipzig 1925).

⁵) Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928]; Ztschr. physikal. Chem., Teil B, 2, 115 [1929].

⁶) Naturwiss. 13, 1040.

⁷) S. auch C. Trogus, Papierfabrikant 27, 55.

werden nacheinander mit sinkendem Essigsäuregehalt der Acetylcellulose durchschritten, wobei lediglich das Aceton den größten Lösungsbereich von etwa 59% Essigsäure bis herunter zu 50% besitzt. Schon aus diesem allmählichen Übergang der einen Löslichkeitssstufe in die andere läßt sich zeigen, daß hier einheitliche stöchiometrische Verbindungen nicht vorliegen können, obwohl die Tatsache, daß einem Essigsäuregehalt von 56,2% die scheinbar stöchiometrische Verbindung $C_{12}H_{15}O_5$ ($OCOCH_3)_5$ entspricht, zunächst diese Ansicht bestärken könnte.

Man braucht jedoch nur, wie das oben für die Cellulose-Natronlauge-Adsorptionsverbindung beschrieben wurde, anzunehmen, daß je eine der drei Acetylgruppen der $C_6H_{10}O_5$ -Komplexe an der Oberfläche einer Triacetatmicelle verseift worden wäre, um zwangsläufig eine Erklärung für das allmähliche Acetonlöslichwerden der Acetylcellulose während der langsamen Rückverseifung zu finden. Wenn auch noch die zweite Essigsäuregruppe aus jedem $C_6H_{10}O_5$ -Komplex der Oberfläche der Triacetatmicelle verseift worden ist, würde man sich der scheinbar stöchiometrischen Verbindung des Diacetates gegenüber befinden. So viel ist auf jeden Fall sicher, daß eine rein mechanische Mischung von Di- und Triacetat keinesfalls in Aceton oder den übrigen beschriebenen Lösungsmitteln löslich ist. Viel leichter kann man sich vorstellen, daß das Triacetat durch die allmähliche Bildung von polaren OH-Gruppen an der Oberfläche der Micelle in dem Lösungsmittel Aceton, das selbst polare und nicht polare Gruppen in gleicher Stärke enthält, löslich wird, und wie beim Überhandnehmen der polaren OH-Gruppen an der Oberfläche der Micelle schließlich zu dem aus polaren und apolaren Gruppen bestehenden Aceton noch die stark polaren OH-Gruppen des Wassers hinzugenommen werden müssen, um die Löslichkeit des auf unter 50% Essigsäuregehalt verseiften Cellulose-Acetates aufrechtzuerhalten. Wir beabsichtigen in unserer Schlußbetrachtung auf diese sehr interessanten Zusammenhänge, wie sie von Highfield⁸⁾ für Nitrocellulose z. T. beschrieben worden sind, im Falle der Acetylcellulose zurückzukommen. Wir glauben, daß auf jeden Fall die von uns festgestellten Eigenschaften der acetonlöslichen Acetylcellulose nur im Rahmen der hier vorgetragenen Vorstellungen von dem Bau der Acetylcellulosemicelle eindeutig verständlich sind.

Mit dieser Auffassung von der Zusammensetzung eines Teilchens von verseifter, acetonlöslicher Acetylcellulose lassen sich dann viele Eigenschaften derselben in Einklang bringen, die im folgenden behandelt werden sollen. Es wurden viele handelsübliche Sorten von acetonlöslicher Acetylcellulose mit Essigsäuregehalten zwischen 50 und 56% eingehend auf ihr Verhalten gegen Wasser und Alkohol und auf die Abnahme ihrer Zerreißfestigkeit in feuchtem Zustand untersucht. Von diesen Acetylcellulosesorten wurden 13%ige Lösungen in chemisch reinem Aceton hergestellt und aus der filtrierten Lösung nach kurzem Erwärmen auf 50–60° zur Entfernung der gelösten Luft Films von etwa 0,1 mm Dicke auf eine Glasplatte gegossen. Um das manchmal auftretende weiße Anlaufen der Films beim Trocknen in feuchter Luft zu vermeiden, war auf der Unterseite der Glasplatte eine Warmwasserheizung angebracht. Die Temperatur des durchfließenden Wassers betrug etwa 30–40°. Auf diese Weise erhielten wir stets klar auftrocknende und vollkommen durchsichtige Films, die, um unter gleichbleibenden Bedingungen zu arbeiten, nach dem Trocknen auf der Glasplatte (gewöhnlich etwa

1 Stunde) von der Glasplatte abgezogen und hierauf noch durchschnittlich 20 Stunden bei 60–70° nachgetrocknet wurden, damit alles Lösungsmittel daraus verdunstet war. Diese Films wurden dann in Streifen von 30 mm Breite geschnitten und folgenden Untersuchungen unterworfen:

Die Filmstreifen wurden trocken im Wägegläschen gewogen, 24 Stunden in Wasser bzw. Alkohol mit 10% Äther bei Zimmertemperatur eingelegt und hierauf nach dem flüchtigen Abtupfen der anhaftenden Flüssigkeit mit Filtrierpapier wiederum im Wägegläschen gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz wurde dann der Prozentgehalt aufgenommenen Wassers oder Alkohols bestimmt.

Der Essigsäuregehalt der Acetylcellulose wurde folgendermaßen bestimmt: Ungefähr 1 g der lufttrockenen, möglichst fein zerriebenen Substanz (mit etwa 3–5% Wasser) wurde mit 20–30 ccm destilliertem Wasser übergossen und, nachdem völlige Benetzung eingetreten war, mit 30 ccm n-Natronlauge versetzt. Hierauf wurde unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang auf dem Wasserbad bei 50–60° erwärmt und nach dem Abkühlen etwa 30 ccm n-Salzsäure zugesetzt und 1 Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Die überschüssige Säure wurde dann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Natronlauge zurücktitriert. Von derselben Acetylcelluloseprobe wurde gleichzeitig eine Wasserdurchlässigkeitstestung, etwa nach der Destillationsmethode mit Toluol gemacht und der Essigsäuregehalt auf die wasserfreie Substanz berechnet. Auf diese Weise erhielten wir stets Werte, die bei Parallelbestimmungen mit der Ost'schen Schwefelsäuremethode⁹⁾ gute Übereinstimmung ergaben. Diese Methode hat vor allen anderen den Vorteil, daß sie wenig zeitraubend ist, jedoch muß die Einschränkung gemacht werden, daß sie nur für weiter verseifte Acetylcellulose etwa unter 56% Essigsäure anwendbar ist, da die weniger verseifte Acetylcellulose von der wässrigen Lauge nicht genügend rasch durchdrungen wird und keine völlige Verseifung eintritt. Für Acetylcellulosen über 56% Essigsäure wandten wir darum stets die Ost'sche Schwefelsäuremethode an, da bei dieser Methode infolge der völligen Auflösung der Acetylcellulose in 50 vol.-%iger Schwefelsäure eine Garantie für die völlige Verseifung gegeben ist.

In Tabelle 1 ist die von den Acetylcellulosefilms aufgenommene Menge Wasser bzw. Alkohol, die wie oben beschrieben ermittelt wurde, in Beziehung zum Essigsäuregehalt der Acetylcellulose gebracht.

Essigsäure %	Aufgenommenes Wasser %	Aufgenommener Alkohol %
50–52	über 15	20–22
52–53	14–15	etwa 20
53–54	12,5–13	18,5–20
54–55	11–12,5	17–18,5
55–56	9,5–11	16–17

Es sind hier absichtlich nur abgerundete Zahlen angegeben, da einmal die genaue Bestimmung des Essigsäuregehaltes immer noch große Schwierigkeiten bietet, und zweitens aber auch die Methode der Bestimmung der Wasser- bzw. Alkoholaufnahme der Films nicht ganz einwandfrei ist. Jedoch ist das Bild, das man aus einer großen Anzahl von Untersuchungen erhält, ziemlich klar und läßt die in der Tabelle 1 aufgestellten Zusammenhänge deutlich erkennen. Es ist also innerhalb der

⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 124, 245.

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 19, II, 672 [1906].

Spanne des Essigsäuregehaltes von 50—56%, also innerhalb des Bereiches der handelsüblichen Produkte, ein Unterschied von etwa 50% in der Aufnahmefähigkeit für Wasser vorhanden. Beim Alkohol ist der Unterschied nicht so sehr deutlich. Von besonderem Interesse ist folgender Versuch, bei dem die Untersuchungen noch weiter nach beiden Seiten bezüglich des Essigsäuregehaltes über die Grenzen der acetonlöslichen Produkte hinaus ausgedehnt wurden (s. Tabelle 2). Die Acetylcellulosen mit einem Essigsäuregehalt von über 59% Essigsäure wurden in Chloroform, das etwa 6% Alkohol enthielt, gelöst und hieraus die Films hergestellt, die dann, wie oben beschrieben, weiter behandelt wurden. Die Acetylcellulosen mit weniger als 50% Essigsäure erforderten bei der Lösung in Aceton einen Zusatz von Wasser und ergaben infolgedessen natürlich getrübte Films.

Tabelle 2.

Essigsäure %	Aufgenommenes Wasser %	Aufgenommener Alkohol %
60,9	1,2	1,8 (?)
59,6	2,8	12,0
59,5	3,1	11,2
58,8	5,2	12,3
57,2	8,5	14,2
56,5	8,6	14,1
56,0	11,4	19,6
54,5	12,2	19,9
52,8	15,1	21,4
52,6	15,5	22,2
51,4	15,9	20,0
51,5	15,8	21,9
49,7	18,4	19,7
42,4	25,4	19,4
0 (Transparit)*	55,5	0,6

* Dieselben Ergebnisse wurden inzwischen auch noch bei einem quantitativ verseiften Acetylcellulosefilm festgestellt.

Graphisch dargestellt finden sich die Ergebnisse der Tabelle 1 und 2 in den Abb. 1 und 2. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Wasser- bzw. Alkoholaufnahme vom Essigsäuregehalt in dem engeren Gebiet von 50—60%

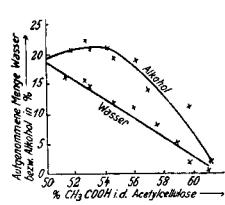


Abb. 1.

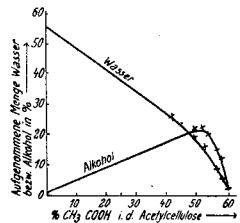


Abb. 2.

Essigsäure, Abb. 2 dasselbe in dem weiteren Gebiet von 0—60% Essigsäure. (0% Essigsäure = eine Probe Transparit von Fa. Wolff & Co., Walsrode.) Die Wasseraufnahme von Acetylcellulosefilms ist also umgekehrt proportional dem Essigsäuregehalt, bei der Alkoholaufnahme dagegen ist ein Maximum bei etwa 50% Essigsäure festzustellen. Dies läßt sich gut mit der Erfahrungstatsache in Einklang bringen, daß die Löslichkeit von Acetylcellulose und somit auch die Quellung durch Alkohol bei fallendem Essigsäuregehalt zunächst immer mehr begünstigt wird, bei noch niedrigerem Essigsäuregehalt diese Wirkung jedoch wieder nachläßt. Auffallend ist besonders die vom Transparit aufgenommene geringe Menge Alkohol von 0,6%.

Die wichtigste praktische Auswirkung dieser Untersuchungen, hauptsächlich der Aufnahmefähigkeit von

Acetylcellulose für Wasser, dürfte wohl in der Abnahme der Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilms und -fäden in nassem Zustande zu suchen sein. Es seien zunächst über die Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilms in trockenem Zustand einige Bemerkungen gemacht. Wir haben versucht, eine Beziehung zwischen der Viscosität einer Acetylcellulose und der Zerreißfestigkeit der daraus hergestellten Films aufzufinden. Für die Messung der Viscosität von Acetylcellulose existieren leider keine einheitlichen Vorschriften. In unserem Laboratorium ist es üblich, die Viscosität in 2%iger Lösung in etwa 98%iger Ameisensäure im Thermostaten bei 25° zu messen. Die Weite der Capillare beträgt etwa 2 mm, die ausfließende Flüssigkeitsmenge 15 ccm. Die erhaltenen Durchflußzeiten werden dann auf eine Standardlösung bezogen. Diese Methode hat den Vorteil, daß sie gestattet, die Viscosität von primärer in Aceton nicht löslicher wie auch von weiter verseifter Acetylcellulose, also von jeder Acetylcellulose mit beliebigem Essigsäuregehalt, in ein und demselben Lösungsmittel zu messen. Die Ameisensäure hat die Eigenschaft, die Acetylcellulose sehr gut und scheinbar vollkommen zu peptisieren, jedenfalls in der niedrigen Konzentration von 2%. Außer der Ameisensäure besitzt auch der Eisessig noch einen ziemlich großen Lösungsbereich für Acetylcellulose von verschiedenstem Acetylierungsgrad. Jedoch ist bekannt, daß das Triacetat, einmal ausgefällt, sich nicht quantitativ wieder in Eisessig auflösen läßt¹⁰⁾.

Dieser Methode mag jedoch entgegengehalten werden, daß sie ein anderes als das praktisch benutzte Lösungsmittel Aceton anwendet, und wir messen darum von allen acetonlöslichen Produkten auch noch die Viscosität in einer 10%igen Lösung in chemisch reinem Aceton in einem C o c h i u s - Viscosimeter. Dasselbe besteht aus einem etwa 700 mm langen Glasrohr mit 10 mm Durchmesser, das in einem Glaszyylinder steckt, der mit Wasser von 20° gefüllt ist. Man füllt die innere Röhre mit der Lösung der Acetylcellulose in Aceton, so daß oben noch eine Luftblase von etwa 40 mm Länge übrigbleibt. Nachdem alle beim Einfüllen der Lösung etwa mitgerissenen Luftblasen aufgestiegen sind, wird das Viscosimeter umgedreht und die Zeit mit der Stoppuhr gemessen, die das obere Ende der Luftblase braucht, um den Raum zwischen zwei in einem Abstand von 500 mm angebrachten Marken zu passieren. Diese Zeit wird als direktes Maß der Viscosität genommen. Eine dritte von uns angewandte Methode ist die nach der Vorschrift für Acetylcellulose der British Engineering Standard Association D 50 und 2 D 6. Hiernach löst man 6 g lufttrockene Acetylcellulose in einem Lösungsmittelgemisch von 14 ccm Äthylalkohol, 14 ccm Benzol, 10 ccm Methyläthylketon, 60 ccm Aceton und 2 ccm Benzylalkohol auf. Nachdem völlige Lösung eingetreten ist, wird die Durchlaufzeit der Lösung in einem Viscosimeter von der in der Abb. 3 angegebenen Form bei 25° im Thermostaten gemessen. Bezugswert auf die Durchlaufzeit von chemisch reinem Glycerin (Dichte = 1,2546 bei 25°) = 100.

Man ist in der Lage, je nachdem, wie man die Acetylierung von Cellulose leitet, Produkte von ganz verschiedener Viscosität zu erhalten. Es ist dem Fachmann hinlänglich bekannt, daß man, um Acetylcellulose mit hoher Viscosität zu erhalten, bei Anwendung von starken Katalysatoren in großer Menge die Temperatur der Acetylierung ziemlich niedrig halten muß, während man bei Anwendung von kleinen Mengen schwacher Katalysatoren gezwungen ist, bei höherer Temperatur zu arbeiten. Arbeitet man mit einer großen Menge eines

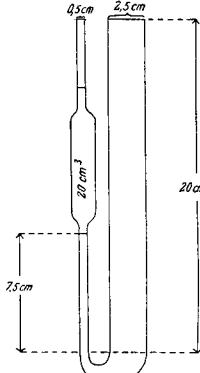


Abb. 3.

starken Katalysators, wie z. B. Schwefelsäure, bei hohen Temperaturen, so treten scheinbar Begleitreaktionen (von Ost Acetolyse genannt) auf, als deren Folge in der Regel eine wesentliche Verminderung der Viscosität der dabei erhaltenen Acetylcellulose festgestellt werden kann, eine Erscheinung, die auch bei sorgfältigster Behandlung bei der Verseifung nicht wieder rückgängig gemacht werden kann. Auf diese Weise erhält man meistens auch Produkte von geringer Stabilität. Die Acetylcellulose zerstetzt sich beim trockenen Erhitzen schon unter 200°, während von einer guten Acetylcellulose verlangt wird, daß sie unter 210° noch keinerlei Zersetzungsscheinungen zeigt.

Ein weiteres Mittel, die Viscosität der Acetylcellulose zu beeinflussen, hat man noch während der Verseifung in der Hand. Es muß allerdings die Einschränkung gemacht werden, daß dies nur bei der oben erwähnten Verseifungsmethode in Gegenwart von Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° der Fall zu sein scheint, und daß die Erhöhung der Viscosität sich nur in der Acetonlösung bemerkbar macht, während nach der Methode der Viscositätsmessung in Ameisensäure kein Ansteigen der Viscosität zu bemerken ist. Nach G. Kita und Mitarbeitern¹¹⁾ kann man unter geeigneten Bedingungen, d. h. vor allen Dingen bei geeigneter Temperatur, die Verseifung der Acetylcellulose so leiten, daß mit fallendem Essigsäuregehalt ein Ansteigen der Viscosität in Aceton erfolgt. Die Verfasser vermuten jedoch, daß dieses Ansteigen der Viscosität in Aceton nur ein scheinbares ist, da, wie aus eigenen Versuchen hervorgeht, die in Ameisensäure ermittelte Viscosität dabei stets dieselbe blieb, wie weiter unten noch ausgeführt werden wird. Dieses Ansteigen der Viscosität in Aceton dürfte wohl nur auf eine geringere Lösungsfähigkeit des Lösungsmittels oder eine stärkere Teilchenaggregation zurückzuführen sein, eine Wirkung, die durch ein kräftigeres Peptisationsmittel wie Ameisensäure wieder aufgehoben wird.

Wie oben bereits erwähnt, gibt R. O. Herzog¹²⁾ an, daß bei der Verseifung gleichzeitig auch eine Teilchenverkleinerung stattfinden müsse, und setzt die Löslichkeitsstufe einer Acetylcellulose in direkte Beziehung zu ihrer Teilchengröße. Dies scheint uns nicht ganz einleuchtend zu sein, da es sehr darauf ankommt, unter welchen Bedingungen man die Verseifung vornimmt. Wenn man z. B. mit viel Schwefelsäure bei ziemlich hohen Temperaturen verseift, so wird man immer einen Viscositätsabfall beobachten können. Wie aus der oben angeführten Arbeit von G. Kita hervorgeht, kann man unter geeigneten Bedingungen ein Ansteigen der Viscosität, d. h. also mit anderen Worten auch der Teilchengröße, bei der Verseifung beobachten. Nach unseren Erfahrungen scheint aber, wie gesagt, die Verseifung auf die Viscosität keinerlei Einfluß zu haben, wenn man annimmt, daß die Methode der Viscositätsbestimmung von Acetylcellulose in 2%iger Lösung in Ameisensäure die richtigen Viscositätsverhältnisse anzeigt, da Ameisensäure als eines der besten Peptisationsmittel für Acetylcellulose, jedenfalls in geringer Konzentration, anzusehen ist. Während der Verseifung wurden von uns durchweg konstante Werte für die Viscosität der Acetylcellulose in Ameisensäurelösung beobachtet.

Wir hatten etwa 30 verschiedene Sorten von Acetylcellulose mit ganz verschiedener Viscosität zur Verfügung, von denen wir auf die oben beschriebene Weise Films herstellten und die Zerreißfestigkeit dieser Films

ermittelten. Diese verschiedenen Acetylcellulosesorten waren alle nach derselben Methode hergestellt. In Tabelle 3 sind die auf diese Weise gefundenen Resultate summarisch zusammengestellt und die Zerreißfestigkeit im kg/qmm-Querschnitt in Beziehung zu den nach den drei angeführten Methoden ermittelten Viscositätswerten gesetzt. Diese Zahlen sind auf Grund von vielen Hunderten von Einzelversuchen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Qualität des C.A.	Visc. in Ameisen- säure Sec.	Visc. in Aceton Sec.	Visc. n. d. Vorschrift d.B.E.S.A. Sec.	Zerreiß- festigkeit in kg/qmm
Niedrigviscos	200—350	10—30	10—15	6,0—7,5
Mittelviscos	350—450	30—50	15—21	7,5—8,2
Hochviscos	450—650	50—80	30—40	8,2—10,0

Bei einem Ansteigen der Ameisensäureviscosität von 200 auf 650 Sec. nimmt also die Zerreißfestigkeit der aus dieser Acetylcellulose hergestellten Films um 67% zu. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Acetylcellulose von der Viscosität in Ameisensäure (Abb. 4), ergibt, aus einer großen Anzahl von Werten ermittelt, eine gerade Linie, also direkte Proportionalität.

Im Zusammenhang mit den beiden Konstanten, Wasseraufnahmevermögen und Zerreißfestigkeit, sei nun auf die Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilmis in

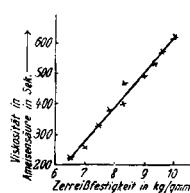


Abb. 4.

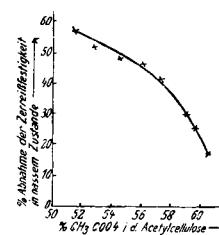


Abb. 5.

nassem Zustande eingegangen. Es war zu erwarten, daß ein Acetylcellulosefilm mit niedrigem Essigsäuregehalt, der also relativ viel Wasser aufnimmt, auch in nassem Zustande eine relativ geringe Zerreißfestigkeit zeigt. Die folgende Tabelle 4 beweist, daß dem so ist. Ferner zeigt die Kurve der Abb. 5, daß die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit von nassen Acetylcellulosefilms mit steigendem Essigsäuregehalt immer mehr abnimmt. Die Ausführung dieser Untersuchungen geschah so, daß die Films vor dem Zerreißen 24 Stunden bei Zimmertemperatur in destilliertes Wasser eingelegt wurden.

Tabelle 4.

Essigsäure	Abnahme d. Zerreißfestigkeit in nassem Zustande	
	%	%
51,3	57	
52,8	52	
54,5	48	
56,0	47	
57,2	42	
58,8	30	
59,9	26	
60,9	17	

Demnach beträgt die Abnahme der Zerreißfestigkeit von Acetylcellulosefilms in nassem Zustande im Bereich der handelsüblichen Sorten von 50—56% Essigsäuregehalt also etwa 47—60%, während die Abnahme bei nur sehr wenig verseifter Acetylcellulose nur 17% beträgt.

¹¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1924, 1414.¹²⁾ R. O. Herzog, loc. cit.

Es war ferner noch von großem Interesse, einen Vergleich von Acetylcellulosefilms mit solchen aus Nitrocellulose und auch mit Cellophanfilmen anzustellen. Die Nitrocellulosefilms wurden aus reiner Collodiumwolle hergestellt und genau so untersucht wie die Acetylcellulosefilms. Zur Anwendung gelangten Collodiumwollen von verschiedenem Stickstoffgehalt und verschiedener Viscosität. Aus folgender Tabelle 5 werden die Zusammenhänge bei den Nitrocellulosefilms ersichtlich.

Visc. der Nitrocellulose	N %	Tabelle 5. Zerreißfestigkeit in kg/qmm			Aufgenom- mene Menge Wasser %
		trocken	naß	Abnahme %	
Hochviscos	12	8,8	8,1	8	1,0
Mittelviscos	12	7,8	7,3	7	1,2
Niedrigviscos	12	6,3	5,8	8	—
Hochviscos	10	8,2	—	—	2,3
Niedrigviscos	10	5,4	4,1	24	2,7

Wir sehen also, daß hier die Verhältnisse ganz ähnlich liegen wie bei der Acetylcellulose. Die Zerreißfestigkeit steigt mit der Viscosität, die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit in nassem Zustande sowie auch die aufgenommene Menge Wasser ist hier aber bedeutend geringer als bei der Acetylcellulose und wird bei der Nitrocellulose mit 12% Stickstoff kaum von der primären Acetylcellulose mit 61% Essigsäuregehalt erreicht. Die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit sowie auch das Aufnahmevermögen für Wasser hängen auch hier vom Gehalt an Stickstoff ab. Die Nitrocellulosefilms mit dem größeren Stickstoffgehalt nehmen geringere Mengen Wasser auf, und die Abnahme der Zerreißfestigkeit ist kleiner als bei denjenigen des niedrigen Stickstoffgehaltes, ganz ähnlich wie bei der Acetylcellulose.

Das Cellophan bzw. Transparit zeigt in trockenem Zustand eine sehr hohe Zerreißfestigkeit. Es wurden Werte bis zu 14 kg/qmm festgestellt. Dagegen ist aber die Aufnahmefähigkeit für Wasser außerordentlich groß (bis zu 100%), diejenige für Alkohol sehr gering (0,6% s. Tabelle 2). Die prozentuale Abnahme der Zerreißfestigkeit in nassem Zustand ist demgemäß natürlich auch sehr groß (90–100%).

Alle diese Eigenschaften von Acetylcellulose mit verschiedenem Essigsäuregehalt mögen als Stütze für unsere oben ausgeführten Anschauungen über die acetonlösliche Stufe der Acetylcellulose dienen. Es sei hierbei ausdrücklich bemerkt, daß derartige Messungen nur verwertbar sind, wenn sie unter vollkommen gleichbleibenden Bedingungen ausgeführt werden. Diese Bedingungen sind: möglichste Gleichartigkeit der zur Herstellung der verschiedenen Acetylcellulosesorten verwandten Cellulose, ferner dieselben Verfahren bei der Acetylierung, der Verseifung, der Ausfällung und sonstigen Weiterbehandlung der Acetylcellulose. Auf die Wichtigkeit der völlig gleichbleibenden Bedingungen bei den Messungen selbst, und ebenso, daß dieselben möglichst von ein und derselben Person vorgenommen werden müssen, braucht nicht mehr besonders hingewiesen werden, da es ja genügend bekannt ist, daß der individuelle Faktor bei der Ausführung von Messungen und Charakterisierungsreaktionen für die Cellulose und ihre Derivate, z. B. bei Ausführung der Kupferzahl, der Alpha-Cellulosebestimmung usw., eine sehr große Rolle spielt.

Wie oben bereits kurz erwähnt, stammt von Highfield¹³⁾ eine zusammenfassende Arbeit über die kolloiden Eigenschaften von Nitrocellulosesolen in Lösungsmittelgemischen. Es wird dort u. a. gezeigt, daß

¹³⁾ Highfield, loc. cit.

die Nitrocellulosesole dann am homogensten sind, wenn sie in einem entsprechenden Lösungsmittelgemisch ein Viscositätsminimum besitzen. Umgekehrt kann dieses Viscositätsminimum sogar auch als Kriterium für das Vorliegen einer spezifischen Lösungsmittelkombination betrachtet werden, aus deren Analyse Highfield zu dem Schlusse kommt, daß polare und nicht polare Gruppen in der Nitrocellulose und den verschiedenen Lösungsmitteln miteinander in bestimmten Beziehungen stehen müssen, damit eine möglichst gute Dispergierung erfolgen kann.

Wir haben nun unsererseits ganz ähnliche Feststellungen bei den verschiedenen acetonlöslichen Acetylcellulosen machen können¹⁴⁾, so zwar, daß eine Acetylcellulose mit etwa 58–59% Essigsäuregehalt eine bestimmte Viscosität in Aceton chemisch rein besitzt, während die gleichkonzentrierte Lösung einer Acetylcellulose, die sich lediglich durch einen etwas geringeren Essigsäuregehalt, 55–56%, von der ersten unterscheidet, eine höhere Viscosität besitzt und bei einer dritten Sorte mit noch geringerem Essigsäuregehalt, 53–54%, eine noch höhere Viscosität gefunden wurde. Tabelle 6 läßt diese Unterschiede deutlich erkennen. Die angegebenen Viscositätszahlen beziehen sich auf eine 2%ige Lösung der Acetylcellulose in Ameisensäure von etwa 98%, einerseits im Ostwald-Viscosimeter mit enger Capillare bestimmt, bzw. auf eine 10%ige Lösung in chemisch reinem Aceton im Ostwald-Viscosimeter mit weiter Capillare (s. Abb. 3) ermittelt.

Viscosität in Ameisensäure	Essigsäuregehalt	Viscosität in Aceton
273 Sec.	58,89%	31 Sec.
270 Sec.	55,89%	40 Sec.
269 Sec.	53,58%	47 Sec.

Während die Ameisensäure-Viscositätszahlen als vollkommen konstant zu bezeichnen sind, kann bei der Viscosität der jeweils in Parallele zu der Bestimmung in Ameisensäure bestimmten Acetonlösung eine Zunahme von rund 50% festgestellt werden. Die gleichbleibende Ameisensäureviscosität darf wohl als Kennzeichen dafür angesehen werden, daß während dieses Verseifungsprozesses eine Veränderung in der Teilchengröße der behandelten Acetylcellulosemicellen nicht eingetreten ist.

Bemerkenswert ist dabei, daß die Lösfähigkeit des selben angewandten praktisch wasserfreien Acetons chemisch rein für Acetylcellulose derselben Ameisensäureviscosität mit sinkendem Essigsäuregehalt bedeutend abnimmt und unter 50% Essigsäuregehalt eine Auflösung in Aceton chemisch rein nur unter Zusatz bestimmter Prozente an polaren OH-Gruppen enthaltender Substanzen, wie Methanol, Äthylalkohol oder Wasser, möglich ist. Die beste Löslichkeit in Aceton chemisch rein besitzt also anscheinend eine Acetylcellulose, bei der von den sechs Essigsäuregruppen zweier $C_6H_5O_2(OCOCH_3)_2$ -Gruppen an der Oberfläche der Micelle nur eine Essigsäuregruppe abgespalten ist, so daß man zu der scheinbar stöchiometrischen Verbindung $3[C_6H_5O_2(OCOCH_3)_2]-C_6H_7O_2-OH$ mit einem Prozentgehalt von 59,5% Essigsäure gelangt. Die niedrigste Viscosität in Aceton chemisch rein wurde nun, wie aus obiger Tabelle 6 hervorgeht, gerade bei einem Essigsäuregehalt von 58,9% gefunden, was innerhalb der

¹⁴⁾ Ähnliches wurde auch von K. Atsushi und R. Shinoda für Acetylcellulose festgestellt. Report of the aeronautical research institute, Tōkyō imperial university, No. 32, February, 1928 (Vol. III, 2) Researches on Cellulose Acetate and its Solution. I. Diese sehr interessante Arbeit ist den Verfassern erst während der Korrektur im Original zur Kenntnis gelangt.

Fehlergrenzen der Essigsäurebestimmung dieser Acetylcellulosesorten liegt. Man sieht hieraus deutlich, daß es sich bei der Angabe des Essigsäuregehaltes von Acetylcellulose im allgemeinen nur um eine statistische Ermittlung handeln kann, da sonst auf keine Weise der langsame Übergang von höheren zu niedrigen Essigsäuregehalten, das Auftreten und Verschwinden bestimmter Löslichkeit usw. erklärt werden kann. Schlüsse auf die molekularen Zustände der untersuchten Acetylcellulosen ziehen zu wollen, muß als abwegig bezeichnet werden.

Sehr auffallend und am besten im Sinne der Highfield'schen Auffassung von der Wirkung polarer und nichtpolarer Gruppen in Lösungsmitteln und zu lösenden Stoffen zu erklären ist die Änderung der Löslichkeit der Acetylcellulose in Abhängigkeit von ihrem Essigsäuregehalt. Das reine Triacetat mit 62,5%, das man übrigens nur sehr selten in völlig reiner Form erhält (meist enthält es nur 61—61,5% Essigsäure), ist in reinem Chloroform löslich, außerdem z. B. in Eisessig unter bestimmten Voraussetzungen und in einigen gechlorten Kohlenwasserstoffen, die allerdings völlig frei sein müssen von Wasser und Alkohol. Bei dem oben erwähnten Essigsäuregehalt von etwa 59%, der, wie wir jetzt annehmen können, so zustande kommt, daß auf je zwei Triacetatgruppen an der Oberfläche der Micelle eine Essigsäuregruppe verseift ist, während die dicht gepackten Triacetatgruppen im Innern der Micellen noch unverseift bleiben, ist nun nicht nur ein Optimum an Lösefähigkeit in Aceton (s. ihr Viscositätsminimum, Tabelle 6) festzustellen, sondern diese Acetylcellulose löst sich beispielsweise auch in reinem Chloroform nicht mehr auf. Es bedarf hier eines Zusatzes an polaren Gruppen, z. B. der OH-Gruppen des Äthylalkohols, von dem 6—10% des Chloroformgewichtes genügen, um wieder völlige Löslichkeit zu erzeugen.

Eine ähnliche, sehr charakteristische Löslichkeitsstufe besitzt die Acetylcellulose wieder bei einem statistischen Essigsäuregehalt von etwa 56,2%. Im Sinne obiger Darlegung dürfen wir annehmen, daß hier je eine Essigsäuregruppe von jeder der an der Oberfläche der Micelle befindlichen Triacetatgruppen verseift worden ist und somit die scheinbar stöchiometrische

Verbindung $C_6H_7O_2(OOCCH_3)_3C_6H_7O_2-OH$ vorliegt. Eine so konstituierte Acetylcellulosemicelle besitzt eine ganz vorzügliche Löslichkeit in Äthylacetat chemisch rein mit sehr hoher Viscosität. Diese Löslichkeit verschwindet jedoch sehr schnell wieder bei der Weiterverseifung. Schon bei etwa 55% Essigsäuregehalt und bis herunter auf etwa 52% sind diese Acetylcellulosen nahezu unlöslich in Äthylacetat chemisch rein, geben jedoch bei Anwendung von etwa 10—20% Äthylalkohol oder Methanol außerordentlich klare und trotz gleicher Konzentration sehr viel niedrigviscose Lösungen.

In der Nähe dieser Essigsäuregehalte liegt nun auch die Löslichkeit der Acetylcellulose in einer Mischung von chemisch reinem Aceton, Benzol und Äthylalkohol, eine Lösungsmittelkombination, die für mancherlei industrielle Zwecke große Bedeutung gewonnen hat.

Es sei an dieser Stelle noch einer sehr auffallenden Abhängigkeit der Löslichkeit der Acetylcellulose von der Wärme Erwähnung getan. Während sonst ein Einfluß der Erwärmung bei der Dispergierung von Acetylcellulosen in entsprechenden Lösungsmitteln nur in dem Sinne festgestellt werden konnte, daß die innere Reinigung des Sols bei höherer Temperatur verringert wurde, ist ein solches Produkt von etwa 55—51% Essigsäure-

gehalt in einer Mischung gleicher Teile Benzol und Äthylalkohol nur in der Wärme, da allerdings außerordentlich gut dispergierbar. Man kann geradezu von einem Umwandlungspunkt bei etwa 70—71° sprechen. Über diesem Punkt bis zum nahegelegenen Siedepunkt tritt glatte Löslichkeit mit großer Dünnglüssigkeit ein, während dicht unter diesem Punkt die Gelatinierung des Produktes mit reichlichem Einschluß (mehrere 100% des Trockengewichtes der Acetylcellulose) des Lösungsmittels einsetzt, die ohne Begünstigung der Entmischung sogar zu einer völlig zusammenhängenden mehr oder minder durchsichtigen Gallerte erstarrt. Diese Erscheinung ist bisher nur noch an, streng genommen, nicht mehr als Acetylcellulose anzusprechenden, sehr weit abgebauten acetylierten Produkten in heißen Mischungen von Alkohol und Wasser beobachtet worden. Sie dürfte auf jeden Fall zu einer Bereicherung der von Highfield entwickelten Vorstellungen über die Wirkung der polaren und apolaren Gruppen auf das Zustandekommen eines Sols aus Celluloseestern und Lösungsmittelgemischen beitragen. Nicht direkt in das Gebiet der Celluloseester gehörig, aber ebenfalls als Bestätigung für die Highfield'schen Vorstellung sei noch kurz erwähnt, daß die Pikrinsäure in einer Mischung von 80% Äthylalkohol und 20% Wasser ein auffallendes Löslichkeitsmaximum besitzt, was wohl auch auf die kombinierte Wirkung der polaren Gruppen im Trinitrophenol und im Alkohol-Wasser-Gemisch zurückzuführen ist. Von der guten Löslichkeit weit verseifter Acetylcellulosen in heißen Benzol-Alkohol-Mischungen hat man wiederholt zur Reinigung von Acetylcellulosen durch Umfällen Gebrauch gemacht.

Die Verfasser hoffen, durch ihre Arbeiten einen kleinen Beitrag zur Mehrung der Erkenntnis auch auf diesem schwer zugänglichen Gebiet der Celluloseester liefern zu können und damit für die weitere industrielle Verwertung dieser wichtigen Verbindungen den Weg ebnen zu helfen.

Zusammenfassung.

Der kolloidchemische Charakter der Lösungen der acetonlöslichen Acetylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen derselben steht in einem engen Zusammenhang mit dem Essigsäuregehalt der in Frage stehenden Acetylcellulosen. Neben dem Essigsäuregehalt und davon direkt abhängig ist der Gehalt an freien OH-Gruppen an der Oberfläche der Acetylcellulosemicellen, ebenfalls entscheidend maßgebend für deren charakteristische Löslichkeitseigenschaften. Man kann die Highfield'schen Vorstellungen, die er an Arbeiten über Nitrocellulose entwickelt hat, mit Erfolg zur Erklärung der Eigenschaften auch der Acetylcellulosesole heranziehen. Damit wiederum in engem Zusammenhang stehen die merkwürdigen Eigenschaften der aus den verschiedenen Acetylcellululoslösungen hergestellten Produkte, seien es Filme oder Fäden. Die Verfasser konnten hier eine auch für die technische Verwendung der Acetylcellulose vielleicht bemerkenswerte Abhängigkeit von Wasser- und Alkoholbeständigkeit der Produkte aus Acetylcellulose oder Nitrocellulose von dem Gehalte an freien, d. h. nicht veresterten OH-Gruppen feststellen. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß zur Durchführung solcher Untersuchungen größter Wert auf umfangreiches statistisches Zahlenmaterial und auf sorgfältigste gleichmäßige Behandlung sämtlicher Lösungen, sei es beim Ansetzen, sei es bei der Messung der Viscosität, zu legen ist.