

in den ersten 2 Tagen (Quecksilber-Futter) . .	124 γ Hg
" " nächsten 3 Tagen (quecksilberfreies Futter)	610 γ Hg
" " " 4 "	250 γ Hg
" " " 3 "	145 γ Hg
" " letzten 4 "	120 γ Hg,

war also noch immer ziemlich hoch. Dementsprechend ergab die nun vorgenommene Analyse des Tieres auch noch beträchtliche Quecksilbermengen im Darm. Niere (4,7 g) 32,5 γ Hg (7 γ/g); Magen und Darm mit Inhalt (116 g) 200 γ Hg (1,8 γ/g); Rest (261 g) 35 γ Hg (0,13 γ/g). Im übrigen bestätigte auch diese Analyse, daß die Quecksilberkonzentration in der Niere lange viel höher bleibt als im Rest des Körpers.

Die Vergleichung der Fütterungsversuche mit den Atmungsversuchen zeigt, wieviel schneller und vollständiger das Quecksilber durch die Luftwege in den Organismus eindringt als durch die Verdauungswege. Es wird darum verständlich, warum, beim Menschen wie beim Tier, dieselbe Menge Quecksilber eingeatmet viel schädlicher wirkt als durch die Speiseröhre zugeführt. Auf Einzelheiten soll an anderer Stelle eingegangen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei dafür gedankt, daß sie auch diese Untersuchung mit einem Forschungsstipendium förderte.

[A. 126.]

Über die Acetylierung der Cellulose.

Von Dr.-Ing. D. KRÜGER¹⁾, Dr. M. LÜDTKE²⁾ und Dr. F. OBERLIES.

(Eingeg. 8. Oktober 1934.)

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Cellulosenitraten sind primäre Celluloseacetate mit einem Veresterungsgrad merklich unterhalb der Triesterstufe technisch von untergeordneter Bedeutung. Eine nähere Betrachtung solcher unvollständig acetylierten Produkte, die nicht als mehr oder minder rasch durchlaufene Zwischenstufen bei der Gewinnung höherer Ester erhalten werden, sondern die praktisch den Endzustand der Veresterung darstellen, der unter den betreffenden Reaktionsbedingungen erreicht

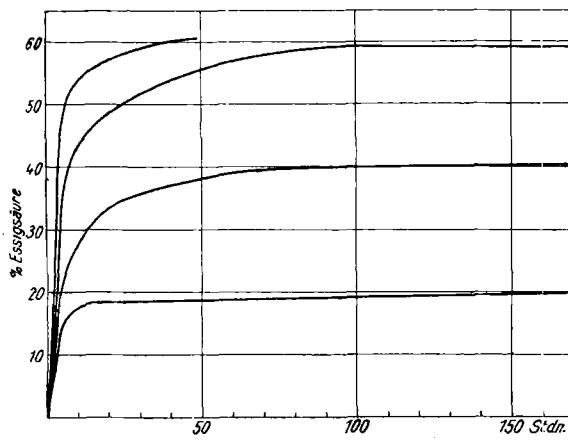


Abb. 1.

wird, ist jedoch nicht nur für das Verständnis des Acetylierungsvorganges, sondern auch allgemein für das Verständnis der Reaktionsweise der Cellulose bei Veresterungen nicht ohne Interesse.

Die Acetylierung der Cellulose durch Gemische von Essigsäureanhydrid und Eisessig bleibt bekanntlich unvollständig, wenn man ohne Katalysator oder mit zu kleinen Katalysatormengen oder bei zu niedriger Temperatur acetyliert, wobei natürlich die zur vollständigen Acetylierung erforderlichen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen von der Aktivität des Katalysators abhängen³⁾. In Abb. 1 sind die Ergebnisse von Acetylierungsversuchen an Linters mit je vier Teilen Essigsäureanhydrid und Eisessig auf ein Teil Cellulose wiedergegeben, bei denen die zugesetzte Menge des starken Katalysators (Perchlorsäure) immer mehr erniedrigt wurde. Mit abnehmender Katalysatorkonzentration sinkt also nicht nur die Acetylierungsgeschwindigkeit, sondern im Bereich sehr geringer Konzentrationen auch die Essig-

säuremenge, die überhaupt aufgenommen wird. Es muß dabei schon hier betont werden (s. a. weiter unten), daß man bei diesen Versuchen, ebenso wie bei der Nitrierung der Cellulose, von der Einstellung wahrer „Gleichgewichte“ zwischen Celluloseester und Esterifizierungsgemisch schon aus dem Grunde nicht sprechen kann, weil Celluloseester bei längerer Berührung mit sauren Esterifizierungsgemischen stets einem mehr oder minder raschen Abbau unterliegen. Dennoch zeigt der Verlauf der in Abb. 1 dargestellten Kurven wohl deutlich, daß bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen die Acetylierung unterhalb der Triacetatstufe praktisch zum Stillstande kommt, obwohl das veresternde Agens (Essigsäure bzw. Essigsäureanhydrid) noch in reichlichem Überschuß vorhanden ist. Es liegt nahe, dies Verhalten bei der Acetylierung mit der bekannten Tatsache in Zusammenhang zu bringen, daß bei der Nitrierung der Stickstoffgehalt der Cellulosenitrate ebenfalls einem unterhalb der Triesterstufe liegenden, von der Zusammensetzung des Nitriergemisches abhängigen Grenzwert zustrebt, und für beide Arten niederer Ester⁴⁾ die Frage nach der Verteilung der eingetretenen Säuregruppen in der Cellulosefaser gemeinsam zu diskutieren.

Bezüglich des Verlaufs der Celluloseveresterung stehen sich folgende Ansichten gegenüber:

1. Die Veresterung erfolgt makroheterogen, d. h. in der Weise, daß die äußeren Schichten der Faser vollständig zum Triester umgesetzt werden, ehe in die nächst inneren überhaupt Säuregruppen eintreten.
2. Die Veresterung erfolgt mikroheterogen, d. h. in der Micelle von außen nach innen netzebenenweise fortschreitend; danach bestehen die Micellen der niederen Ester aus einer mehr oder minder dicken Außenschicht von Triester um einen Kern aus unveränderter Cellulose. Für das Vorliegen des mikroheterogenen Reaktionstypus bei den verschiedensten Cellulosereaktionen haben sich in den letzten Jahren, uamentlich auf Grund röntgenographischer Befunde, Heß und Mitarbeiter eingesetzt⁵⁾.

⁴⁾ Der Ausdruck „niedere Ester“ wird im folgenden der Einfachheit halber für alle unter der Triesterstufe veresterten Produkte gebraucht werden, ohne damit irgendwelche Vorstellungen über die Verteilung der Säuregruppen in der Faser oder im Micell zu verbinden.

⁵⁾ Heß u. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B 15, 157 [1932]. Trogus, ebenda 22, 134 [1933]. Heß, Trogus, Eveking u. Garthe, Liebigs Ann. Chem. 506, 260 [1933]. Trogus u. Heß, diese Ztschr. 47, 30 [1934]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 198 [1934]. Heß, Naturw. 22, 469 [1934]; diese Ztschr. 47, 485 [1934]. Tomonari, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 207 [1934].

¹⁾ Die Acetylierungsversuche wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

²⁾ Landwirtschaftliche Hochschule Bonn-Poppelsdorf.

³⁾ Vgl. Krüger u. Roman, diese Ztschr. 47, 58 [1934].

3. In den unvollständig veresterten Produkten sind die Micellen gleichmäßig umgesetzt, d. h. die einzelnen Hauptvalenzketten sind sämtlich gleich weit verestert (permutoide Reaktion⁶). Diese Auffassung wurde für die üblichen Cellulosenitrate von *Trillat*⁷), *Miles* und *Craik*⁸) und *Desmaroux* und *Mathieu*⁹), für die Sekundäracetate von *Trillat*⁷) vertreten¹⁰).

Bildung und Eigenschaften der von uns bei geringen Katalysatorkonzentrationen im homogenen System erhaltenen niederen Acetate sprechen aus den nachstehend erörterten Gründen für eine annähernd gleich starke Veresterung aller Hauptvalenzketten, d. h. für den permutoiden Reaktionstypus.

Reaktionskinetik.

Einer mathematischen Behandlung der Kinetik von Cellulosereaktionen stehen erhebliche Schwierigkeiten entgegen¹¹). Trotzdem hat *Sakurada*¹²) unlängst in einer theoretischen Arbeit die Gültigkeit einer Gleichung von der Form

$$(I) \quad x = k \cdot t^m$$

(x = umgesetzte Menge zur Zeit t , k und m Konstanten) bei der Nitrierung¹³), bei der Acetylierung¹⁴), bei der Jodzahlbestimmung¹⁵) und bei der Verkupferung¹⁶) als Beweis für den mikroheterogenen Reaktionstypus angeprochen.

Schon die Tatsache, daß formal dieselbe Gleichung auch für das Aufsteigen von Flüssigkeiten in Filterpapier und ähnlichem (*Bell* und *Cameron*¹⁷), *Wo. Ostwald*¹⁸), d. h. für einen durch die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung und die Viscosität beherrschten Vorgang, und für das Fortschreiten einer Niederschlagsbildung in Gelatinegallerten (*Watanabe*¹⁹), die von dem Gegeneinanderdiffundieren von zwei gelösten Stoffen abhängig ist, gilt, weist darauf hin, daß die annähernde Gültigkeit einer solchen Exponentialgleichung über den feineren

⁶) Vgl. dazu *Mark* u. *Meyer*, Z. physik. Chem., Abt. B 2, 132 [1924]. *Mark*, Physik u. Chemie der Cellulose, Berlin 1932, S. 179 ff.

⁷) *Trillat*, Rev. gén. Colloides 6, 177 [1928]; J. Physique Radium (7) 1, 340 [1930]; 2, 65 [1931]; Trans. Faraday Soc. 29, 85 [1933]; Chim. et Ind. 31, Sonder-Nr. 4 bis, 175 [1934].

⁸) *Miles* u. *Craik*, J. physic. Chem. 34, 2607 [1930]. *Miles*, Trans. Faraday Soc. 29, 110 [1933].

⁹) *Desmaroux* u. *Mathieu*, Compt. rend. 194, 278 [1932]. *Mathieu*, Trans. Faraday Soc. 29, 122 [1933].

¹⁰) Vgl. dazu jedoch *Heß* u. *Trogus*, Z. physik. Chem., Abt. B 15, 157 [1932]. Neuerdings erwähnt auch *Heß* die Möglichkeit der Gewinnung von Zwischenverbindungen bei der Nitrierung (*Heß*, diese Ztschr. 47, 485 [1934]; *Heß* u. *Trogus*, ebenda 47, 30 [1934]) sowie bei der Methylierung (*Heß*, *Trogus*, *Eveking* u. *Garthe*, Liebigs Ann. Chem. 506, 276 [1933]).

¹¹) Vgl. auch *Krüger*, Celluloseacetate, Dresden u. Leipzig 1933, S. 10. *Heß* u. *Trogus*, Z. physik. Chem., Abt. B 15, 163 [1931].

¹²) *Sakurada*, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 36, 299 B [1933]; Cellulosechem. 15, 3 [1934].

¹³) *Sakurada* u. *Shojino*, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 36, 306 B [1933].

¹⁴) *Sakurada*, ebenda 36, 280 B [1933]. Nach *Heß* u. *Trogus* (diese Ztschr. 47, 30 [1934]) ist die heterogene Acetylierung mit Chlorzink als Katalysator durch die *Sakuradasche* Gleichung nicht befriedigend darstellbar.

¹⁵) *Sakurada*, J. Soc. chem. Ind. Japan 36, 279 B [1933].

¹⁶) *Sakurada* u. *Shinoda*, ebenda 36, 304 B [1933]. Auf die Verkupferung wurde ein der Konzentrationsveränderung der gelösten reagierenden Komponente Rechnung tragender Ansatz angewandt.

¹⁷) *Bell* u. *Cameron*, Bull. Nr. 30, Bureau of Soils, Departm. of Agriculture, J. physic. Chem. 10, 658 [1906].

¹⁸) *Ostwald*, Kolloid-Z. 2, Ergänzungsheft XX [1908]. Vgl. auch *Lucas*, ebenda 23, 15 [1918].

¹⁹) *Watanabe*, ebenda 32, 320 [1923].

Mechanismus der zugrunde liegenden Reaktionen nicht viel aussagen kann. Die mathematische Behandlung *Sakuradas* ist aus folgenden Gründen nicht überzeugend:

Die „theoretische Ableitung“ *Sakuradas* der Gleichung

$$(II) \quad I = k \cdot t^m$$

(I = Diffusionsweg) für die Diffusion in Gelen besteht darin, daß die Aussage der empirischen Gleichung von *Ostwald* als Differentialgleichung angesetzt und wieder integriert wird. Die Diffusion mit gleichzeitiger chemischer Reaktion läßt sich auch dann, wenn die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion sehr groß gegen die Diffusionsgeschwindigkeit ist, nicht einfach in der Weise erledigen, daß man bei ebener Begrenzungsfläche die umgesetzte Menge als dem Diffusionsweg proportional ansieht und diesen ebenso berechnet, als ob keine Umsetzung erfolgte; denn durch die chemische Reaktion wird die Konzentration der gelösten Reaktionskomponente und damit auch deren Diffusionsverlauf gegenüber dem Verlauf bei Abwesenheit chemischer Reaktion verändert. *Sakurada* sucht dann weiter abzuleiten, daß (I) auch bei zylindrischer Begrenzungsfläche (makroheterogene Umsetzung einer Faser) gilt, d. h. wenn sich die Grenzfläche zwischen umgesetztem und nichtumgesetztem Teil mit der Zeit dauernd verringert; tatsächlich geht er zwar von einem Ansatz aus, der der Veränderlichkeit der Grenzfläche Rechnung trägt, läßt aber später bei der Reihenentwicklung ohne stichhaltigen Grund alle diesbezüglichen Glieder wieder fallen und erhält dann natürlich wieder (I). Der Ansatz für das mikroheterogene Durchreagieren der Micellen ist schließlich nur eine Summation über verschiedene Teilvergänge, die in der Gleichung I oder II entsprechenden Differentialgleichung von vornherein enthalten sind.

Der Stillstand der Reaktion unterhalb der Triesterstufe.

In welchem Sinne man überhaupt von einem Stillstand der Reaktion zwischen der teilweise acetylierten Cellulose und dem Acetylierungsmedium sprechen kann, wurde schon eingangs erörtert. Auch bei der Nitrierung der Cellulose kommt bekanntlich der Eintritt von Nitratgruppen in der Regel unterhalb der Triesterstufe zum Stillstand, wobei der erreichte Veresterungsgrad von der Zusammensetzung der Abfallsäure, z. B. bei konstantem Verhältnis $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ vom Wassergehalt abhängt. Diese Tatsache ist zuweilen in der Literatur als „Veresterungsgleichgewicht“ beschrieben worden, weil höhere Nitrate durch wasserreichere Mischsäuren teilweise denitriert werden, obwohl schon *Berl* und *Klaje*²⁰) beobachteten, daß der Stickstoffgehalt von Denitrierungsprodukten höherer Nitrate größer ist als der durch Einwirkung derselben Mischsäure auf Cellulose direkt erhaltenen Nitrate. Dies liegt teilweise daran, daß die Denitrierung — besonders mit wasserreicher Mischsäure — sehr langsam erfolgt. Der Stickstoffgehalt des „sekundären Nitrats“ liegt aber auch dann merklich über demjenigen des primären Nitrats, wenn man die Denitrierung praktisch bis zum Stillstande fortsetzt²¹). Von einem Gleichgewicht im strengen Sinne kann also keine Rede sein. Auch bei den Celluloseacetonitraten kann man ähnliches beobachten. Während Cellulose durch Gemische von Essigsäureanhydrid und Eisessig bei Gegenwart von wenig HNO_3 und H_2SO_4 nur acetyliert wird, ist es unmöglich, aus Cellulosenitraten durch Eisessig-Essigsäureanhydrid- H_2SO_4 -Gemische die Salpetersäure vollständig abzuspalten. Trotzdem kann man nach dem ganzen Verlauf der Veresterungsgrad-Zeit-Kurven bei der Acetylierung (Abb. 1) oder bei der Nitrierung²²) der Auf-

²⁰) *Berl* u. *Klaje*, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 2, 403 [1907]. Vgl. auch *Miles* u. *Milbourne*, J. physic. Chem. 34, 2594 [1930]. *K. A. Hofmann*, Ber. Akad. Wiss. Berlin 26, 800 [1933].

²¹) *Berl* u. *Heftler*, Cellulosechem. 14, 65 [1933]. *Heftler*, Dissertation Darmstadt 1932.

²²) Vgl. z. B. *Berl* u. *Rueff*, Cellulosechem. 12, 56 [1931]; 14, 109 [1933]. *Schiemann* u. *Kühne*, ebenda 15, 78 [1934].

fassung von *Heß* und *Trogus*²³⁾ kaum beipflichten, daß die von ihnen ebenso wie die von anderen Autoren²⁴⁾ für die Abhängigkeit des Veresterungsgrades von der Zusammensetzung der Mischsäure erhaltenen Kurven „nur ein Maß für die Verschiedenheit der Bildungsgeschwindigkeit der Trinitrocellulose in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen darstellen²⁵⁾“. Somit drängt sich aber die Frage nach dem annähernd horizontalen Ast der Veresterungsgrad-Zeit-Kurven auf.

Wenn die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Hydroxylgruppen der Cellulose-Hauptvalenzketten verschieden ist, derart, daß mit zunehmendem Acetylierungsgrad einer Hauptvalenzkette die Einführung weiterer Essigsäuregruppen zunehmend schwieriger erfolgt, und wenn man weiterhin annimmt, daß die Bildung salzartiger „kritischer Komplexe“ (*Brönsted*) zwischen Cellulose und Katalysator³) die für die Veresterung notwendige Aktivierungswärme liefert, läßt sich verstehen, daß mit sinkender Katalysatorkonzentration die schwerer acetylierbaren Hydroxylgruppen in stets wachsender Anzahl unverestert bleiben werden. Es ist dabei für diese Beobachtungen gleichgültig, ob als Katalysator Acetoniumionen, undissozierte Säuremoleküle oder andere solvatisierte Ionen oder Moleküle fungieren, die durch Reaktion der zugesetzten Säure mit Bestandteilen des Acetylierungsgemisches entstanden sind. Da die Esterifizierbarkeit der Hydroxylgruppen der Cellulose wahrscheinlich nicht nur nach ihrer Stellung im einzelnen Glucosrest²⁶⁾, sondern auch nach ihrer Stellung in der Hauptvalenzkette verschieden sein wird, ist im allgemeinen nicht damit zu rechnen, daß man bei kontinuierlicher Veränderung der Katalysatorkonzentration zu wenigen definierten, z. B. einem Mono- oder Diester entsprechenden Acetylierungsstufen gelangen wird. Tatsächlich wurden auch bei den in Abb. 1 wiedergegebenen Versuchen und bei einer großen Anzahl ähnlicher Versuche mit anderen Cellulosematerialien und anderen Katalysatoren nie Anzeichen für die Bildung definierter „Monoacetate“ oder „Diacetate“ beobachtet. Dies schließt natürlich nicht aus, daß man beim Arbeiten mit wenig aktiven Acetylierungsgemischen und bei passender Wahl der Bedingungen Produkte fassen kann, deren Zusammensetzung über einen gewissen Bereich der (flachen) Veresterungsgrad-Zeit-Kurve annähernd der Zusammensetzung eines Mono- oder Diacetats entspricht. In diesem Sinne dürften die von der Chem. Fabrik vorm. *Sandoz*²⁷⁾ beschriebenen „Monoacetate“ und „Diacetate“ aufzufassen sein²⁸⁾. Die Tatsache, daß das sogen. „Gleichgewicht“ zwischen niederem Ester und Esterifizierungsgemisch nicht von beiden Seiten, z. B. bei der Nitrierung und Denitrierung, erreichbar ist, hängt vielleicht mit einer

²³⁾ *Heß* u. *Trogus*, diese Ztschr. 44, 825 [1931].

²⁴⁾ *Lunge* u. *Bebie*, diese Ztschr. 14, 483 [1901]. *Schiemann* u. *Kühne*, Cellulosechem. 15, 78 [1934].

²⁵⁾ Die Nitrierung der Cellulose verläuft bekanntlich mit den üblichen Mischsäuren außerordentlich rasch (vgl. auch *Berl* u. *Rueff*, *Berl* u. *Heft*, *Schiemann* u. *Kühne*, I. c.).

²⁶⁾ So sind nach *Lieser*, Liebigs Ann. Chem. 464, 43 [1928]; 470, 104 [1929]; 483, 132 [1930]; 495, 235 [1932], die OH-Gruppen der Cellulose bei der Xanthogenierung nicht gleichartig, sondern der Xanthogenatrest wird von der OH-Gruppe am zweiten Kohlenstoffatom aufgenommen. Auch an anderen Stoffen, wie Glycerin, werden Xanthogenatreste nur von sekundären OH-Gruppen gebunden.

²⁷⁾ Vgl. Brit. Pat. 306 877 (1927), ferner *Rheiner*, diese Ztschr. 46, 675 [1933].

²⁸⁾ Von einigen Autoren (*Bernoulli*, *Schenk* u. *Hagenbuch*, Helv. chim. Acta 13, 584 [1930], *Malm* u. *Clarke*, J. Amer. chem. Soc. 51, 274 [1929], *Clarke* u. *Gillespie*, ebenda 54, 2083

Art sterischen Hinderung durch die einmal eingeführten NO_2 -Gruppen zusammen²⁹⁾). Eine ähnliche Erklärung wurde von *Rudy*³⁰⁾ für die Erscheinung gegeben, daß sich in Cellulose Trichloressigsäurereste nur sehr schwer einführen, einmal eingetretene Trichloracetatgruppen aber ungewöhnlich schwer wieder abspalten lassen.

Nimmt man dagegen den micellar-heterogenen Reaktionstypus an, so wäre zu erklären, warum die Reaktion nach vollständiger Veresterung der äußeren Netzebenen eines Micells plötzlich zum Stillstande kommt, obwohl das Veresterungsmittel noch in reichlicher Menge vorhanden ist. Eine Erklärung dafür ist u. W. nie gegeben worden und dürfte auch auf Schwierigkeiten stoßen (vgl. auch *Miles*³¹⁾). Es sind allerdings Veresterungs- oder Verätherungsreaktionen bekannt, bei denen Querschnittsfärbungen der teilweise acylierten oder alkylierten Fasern das Bestehen einer scharfen Grenze zwischen umgesetzter Außenschicht und nicht umgesetztem Faserinnen zeigen³²⁾ (makroheterogener Reaktionstypus). In diesen Fällen wird offenbar das Fortschreiten der Reaktion durch die geringe Durchlässigkeit der ungesetzten Schicht für das Acylierungs- oder Alkylierungsmittel erschwert, und die Reaktionszeit war nicht hinreichend, um den der Zusammensetzung des reagierenden Mediums entsprechenden Endzustand durch die ganze Faser hindurch zu erreichen.

Die Röntgendiagramme der niederen Ester.

Die Auffassung von *Heß* und *Trogus*⁵⁾, daß die Acetylierung netzebenenweise in der Micelle von außen nach innen fortschreitet, gründet sich auf die Deutung von Diagrammen niederer Ester, die durch Entnahme von Proben in verschiedenen Stadien einer Acetylierung zum Triacetat unter Erhaltung der Faserstruktur nach dem Prinzip des D. R. P. 184 201 der Bad. Anilin- & Soda-fabrik erhalten worden waren, und zwar im wesentlichen darauf, daß bis zu relativ hohem Essigsäuregehalt (etwa 30% Essigsäure gleich etwa 50% des Gesamtumsatzes) in den Diagrammen nur das unveränderte Ausgangsmaterial nachzuweisen ist; dann treten in einem gewissen Bereich Cellulose- und Cellulose-triacetat-Interferenzen nebeneinander auf; oberhalb etwa 55% Essigsäuregruppen je $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ sind dann schließlich nur die Triacetatinterferenzen erkennbar³³⁾. Wesentlich andere Ergebnisse, nämlich das Auftreten unscharfer Diagramme und eine Verschiebung der Interferenzen im Bereich mittlerer Veresterungsgrade, wurden dagegen von *Trillat*⁷⁾, *Miles* und *Craik*⁸⁾ und von *Desmaroux* und *Mathieu*⁹⁾ bei Cellulose-

[1932]) beobachtete Knickpunkte in den Essigsäuregehalt-Acetylierungszeit-Kurven, die annähernd stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen, hängen wahrscheinlich mit dem micellaren Bau der Cellulosefasern zusammen („pseudostöchiometrische Anlagerung“); vgl. auch *Trogus*, Zellstoff u. Papier 10, 327 [1930].

²⁹⁾ Eine solche Erklärung dürfte zur Zeit dieselbe Wahrscheinlichkeit besitzen wie eine auf Grund heterogener Struktur des niederen Esters gegebene Deutung (vgl. *Trogus* u. *Heß*, Z. physik. Chem., Abt. B 22, 134 [1933]).

³⁰⁾ *Rudy*, Cellulosechem. 13, 49 [1932].

³¹⁾ *Miles*, Trans. Faraday Soc. 29, 110 [1933].

³²⁾ *Rheiner*, diese Ztschr. 46, 675 [1933]. Solche inhomogen durchgefärbenen Querschnitte treten auch bei Zwischenprodukten der heterogenen Verseifung von Celluloseacetaten mit wässrigen oder alkoholischen Alkalien auf; vgl. *Haller* u. *Ruperti*, Mschr. Text.-Ind. 40, 353, 399 [1925].

³³⁾ Vgl. auch *Heß*, diese Ztschr. 47, 485 [1934]. Analoge Ergebnisse wurden auch bei ähnlich durchgeföhrten Veresterungen mit anderen Säuren erhalten (vgl. *Heß* u. *Trogus*, Z. physik. Chem., Abt. B 15, 157 [1932]).

nitraten und Sekundäracetaten erhalten, d. h. bei niederen Estern, die annähernd einem „Gleichgewicht“ zwischen Ester und Esterifizierungsmittel entsprechen oder wenigstens auf flachen Stücken der Veresterungsgrad-Zeit-Kurven liegen, und von diesen Autoren mit der unregelmäßigen Verteilung der Säuregruppen längs der Hauptvalenzketten gedeutet. Eigene röntgenographische Untersuchungen an den mit kleinen Katalysatorkonzentrationen im homogenen System gewonnenen niederen Acetaten weisen in die gleiche Richtung, d. h. auf die annähernd gleich starke Acetylierung aller Hauptvalenzketten³⁴⁾. *Heß* und *Trogus*³⁵⁾ fanden allerdings bei den von *Rheiner*³²⁾ unter ähnlichen Bedingungen³⁶⁾ gewonnenen faserigen „Monoacetaten“ (s. oben) das Röntgenbild des Ausgangsmaterials und folgern daraus auch für diese Produkte den mikroheterogenen Reaktionstypus. Nun muß offenbar bei jedem Reaktionstypus — makroheterogen, mikroheterogen oder permutoid — in einem gewissen Bereich niedriger Veresterungsgrade das Cellulosediagramm erhalten bleiben, da selbstverständlich zuerst die an der Micelloberfläche liegenden Hydroxylgruppen erfaßt werden. Es dürfte z. Z. schwer sein, Genaueres darüber auszusagen, bei welchem Essigsäuregehalt in dem einen oder anderen Falle die ersten deutlichen Störungen im Cellulosediagramm zu erwarten sind, und daher allein auf Grund des noch vorhandenen Cellulosediagramms bei relativ niedrig acetylierten Produkten den permutoiden Reaktionstypus für die betreffende Acetylierungsmethode (milde katalytische Acetylierung in Essigsäureanhydrid-Eisessig) mit Sicherheit ausschließen. Die von *Trillat*³⁷⁾ und *Miles*³⁸⁾ erhaltenen unscharfen Diagramme mittlerer Veresterungsgrade werden von *Heß* und *Trogus*³⁷⁾ auf die Fähigkeit der Cellulose zur Bildung von Doppelverbindungen und auf ihre Neigung zur Existenz in verschiedenen Modifikationen zurückgeführt. *K. Heß* lehnt bekanntlich die Hauptvalenzkettentheorie der Cellulose ab³⁸⁾ und kann daher auch die von *Trillat*, *Miles* usw. auf Grund der Hauptvalenzkettentheorie gegebene Deutung der unscharfen Diagramme nicht anerkennen. Wenn man aber umgekehrt die Hauptvalenzkettentheorie als gesichert annimmt, so liegt kein Grund vor, die von *Heß* und Mitarbeitern aufgefundenen Ursachen unscharfer Diagramme als die allein möglichen zu betrachten.

Das färberische Verhalten der niederen Ester.

Das Verhalten unvollständig acetylierter Fasern gegen Farbstoffe kann zur Erkennung makroheterogener Umsetzung dienen. So wird z. B. eine oberflächlich acetylierte Faser beim Färben mit Acetatseidenfarbstoffen im Querschnittsbild eine gefärbte äußere Zone um einen ungefärbten Kern zeigen. Eine Entscheidung zwischen der micellaren Oberflächenreaktion und dem gleichmäßigen Durchreagieren der Micellen läßt sich jedoch durch solche Färbeversuche nicht treffen. Vielmehr ist in beiden Fällen eine homogene Durchfärbung des Querschnitts zu erwarten, da die Auflösungsfähigkeit des Mikroskops auf etwa $0,3 \mu$ beschränkt ist, die Micell-dimensionen aber von viel kleinerer Größenordnung (etwa $60 \times 6 \text{ m}\mu$) sind. Eine Hineinbeziehung der Färbeversuche in den Streit zugunsten der mikroheterogenen

³⁴⁾ Ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle.

³⁵⁾ *Heß* u. *Trogus*, diese Ztschr. 47, 30 [1934].

³⁶⁾ Wir haben die *Rheinerschen* Angaben nicht nachgearbeitet und wollen daher seine und unsere Produkte nicht identifizieren.

³⁷⁾ *Heß* u. *Trogus*, Z. physik. Chem., Abt. B 21, 7 [1933].

³⁸⁾ Vgl. auch *Heß* u. *Trogus*, Naturwiss. 22, 469 [1934].

Reaktionsweise ist daher zwecklos. Die von uns untersuchten faserigen Acetylcellulosen, die mit Essigsäureanhydrid-Eisessig in Gegenwart schwacher Katalysatoren (Mg-Perchlorat, H_3PO_4 u. a.) oder sehr geringer Mengen HClO_4 oder H_2SO_4 hergestellt worden waren, zeigten sämtlich eine annähernd homogene Durchfärbung des Querschnitts. Die Acetylierung im homogenen System verläuft also jedenfalls nicht grundsätzlich in der Weise, daß von den äußeren zu den inneren Schichten der Faser fortschreitend Triacetat gebildet wird, wie es einige Autoren annehmen (vgl. z. B. *Bernoulli*, *Schenk* und *Hagenbuch*²⁶⁾. Das schließt natürlich nicht aus, daß sich bei rasch verlaufenden Acetylierungen (hohe Katalysatorkonzentration und -aktivität, höhere Temperaturen) Unterschiede im Veresterungsgrad der äußeren und inneren Schichten der Faser ausbilden können. Homogene Durchfärbung des Querschnitts zeigten auch solche „niederen Acetate“, die als Zwischenprodukte der vollständigen Veresterung im heterogenen System (Benzol als Verdünnungsmittel) nach dem Prinzip des DRP. 184 201 der Bad. Anilin- & Soda-fabrik erhalten worden waren, also unter ähnlichen Bedingungen wie die von *Heß* und *Trogus* röntgenographisch untersuchten Acetylcellulosen. Dadurch wird in Übereinstimmung mit *Heß* und *Trogus* und im Gegensatz zu der Auffassung von *Herzog* und *Löndberg*³⁹⁾ für diese Produkte der makroheterogene Reaktionstypus ausgeschlossen⁴⁰⁾.

Löslichkeit und Fraktionierbarkeit „niederer Ester“.

Die mit schwachen Katalysatoren oder niedrigen Katalysatorkonzentrationen im homogenen System gewonnenen niederen Acetate sind weder in Cellulose- noch in Triacetat-Lösungsmitteln löslich. Sie lassen sich ebenso wenig wie die üblichen Cellulosenitrate oder die üblichen acetonlöslichen Sekundäracetate durch Fraktionierung in Anteile mit merklich verschiedenem Stickstoffgehalt⁴¹⁾ oder Essigsäuregehalt⁴²⁾ zerlegen. Man kann zwar die Unlöslichkeit der niederen Acetate in Kupferammin vom Standpunkt der heterogenen Reaktionsweise mit der mangelnden Durchlässigkeit der äußeren Triesterschicht für das Cellulolösungsmittel erklären, vergleichbar der Unlöslichkeit der in Lignin eingebetteten Cellulose des Holzes⁴³⁾, darum aber noch nicht dieses Verhalten als ein Argument zugunsten der mikroheterogenen Reaktionsweise ansprechen. Ebenso läßt sich die Unlöslichkeit der niederen Acetate in Triacetatlösungsmitteln zwar vielleicht auch beim Vorliegen des mikroheterogenen Reaktionstypus durch die Annahme starker Micellarkräfte zwischen den umgesetzten und nicht umgesetzten Micellagen einigermaßen plausibel machen, eine Stütze für den mikroheterogenen Reaktionstypus ist sie deswegen noch nicht. — Nimmt man annähernd gleichmäßige Acetylierung aller Hauptvalenz-

³⁹⁾ *Herzog* u. *Löndberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 329, 750 [1924].

⁴⁰⁾ Es ist bekannt, daß man den makroheterogenen Fall realisieren kann, wenn man die Fasern ungleichmäßig in das Benzol-Essigsäureanhydrid-Katalysator-Gemisch bringt. Vgl. *Heß* u. *Schulze*, Liebigs Ann. Chem. 456, 55 [1927]. *Elöd*, *Schmid-Bielenberg* u. *Thoria*, diese Ztschr. 47, 465 [1934]. *Elöd* u. *Schmid-Bielenberg*, Z. physik. Chem., Abt. B 25, 27 [1934].

⁴¹⁾ Vgl. auch *Berl* u. *Heft*, Cellulosechem. 14, 65 [1933]. *Heft*, Dissertation Darmstadt, und die dort zusammengestellte ältere Literatur. *Wilson* u. *Miles*, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 233, 247 [1934]. *Miles*, Trans. Faraday Soc. 29, 110 [1933].

⁴²⁾ Vgl. *Rocha*, Kolloid-Beih. 30, 230 [1930]; *McNally* u. *Godbout*, J. Amer. chem. Soc. 51, 3095 [1929].

⁴³⁾ Vgl. *Lüdtke*, Biochem. Z. 233, 21 [1931].

ketten an, so wird man eine Erklärung der Löslichkeitsverhältnisse der niederen Primäracetate ähnlich wie bei den Sekundäracetaten und den Cellulosenitraten im Sinne der von *Highfield*⁴⁴⁾ entwickelten Vorstellungen suchen, wonach die Löslichkeit eines Celluloseesters in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durch das Verhältnis zwischen polaren und nicht polaren Gruppen in den Cellulosehauptvalenzketten, d. h. im wesentlichen durch die Zahl der unveresterten polaren Hydroxylgruppen bestimmt ist. Bis ins einzelne läßt sich die Richtigkeit dieser Vorstellung allerdings nicht verfolgen, weil wahrscheinlich nicht nur die Zahl, sondern auch die Art der Verteilung der unveresterten Hydroxylgruppen längs der Hauptvalenzketten für die Löslichkeit maßgebend ist, sondern weil man auch den Einfluß des Faserfeinbaus auf die Löslichkeit nicht vernachlässigen darf.

Schlußfolgerungen.

Die mit Gemischen von Essigsäureanhydrid und Eisessig in Gegenwart schwacher Katalysatoren oder geringer Mengen starker Katalysatoren hergestellten Celluloseacetate, deren Essigsäuregehalt unter demjenigen des Triacetats liegt und sich aber auch bei langem Verweilen im Acetylierungsgemisch nicht mehr wesentlich ändert, weisen annähernd gleichmäßige Acetylierung aller Hauptvalenzketten auf. Bei höherer Katalysatorkonzentration oder -aktivität können zwar wegen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der intramicellaren und intermicellaren Diffusionsgeschwindigkeit in Zwischenstadien der Veresterung Unterschiede im Esterifizierungsgrad der Hauptvalenzketten je nach ihrer Lage in der Faser und im Micell bestehen, derart, daß im Verlauf der Acetylierung gewisse

⁴⁴⁾ *Highfield*, Trans. Faraday Soc. 22, 57 [1926]; Z. physik. Chem. 124, 245 [1926].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für Bauwesen.

Reichstagung der Abwasserfachgruppe.

München, 20. und 21. September 1934.

Am 20. September d. J. führte eine Besichtigungsfahrt (etwa 78 Teilnehmer) zur Kläranlage Großlappen der Stadt München, welche die Abwasser von 662 000 Einwohnern (360 l/Kopf/Tag) durch Sandfang, Grobrechen sowie 16 Klärbecken (Bauart Dywidag, mit durchströmten Faulraum und Gasfanggewölbem) mechanisch reinigt und jährlich 2,75 Millionen m³ Klärgas (6700 WE) sowie 70 000 m³ ausgefaulten Naßschlamme (88% Wassergehalt) liefert; letzterer wird zum kleineren Teil an der Luft getrocknet und von Gärtnern und Landwirten abgeholt oder auf Lagerflächen gepumpt und zur Düngung in der Nähe benutzt, zum größeren Teil in einen Silo gepumpt und durch eine freiwillige (Ötlandgenossenschaft) flüssig in Kleinbahnwagen bis 10 km weit zur Düngung der Felder und Urbarmachung von Heideflächen verfahren. Ferner zu den Abwasserfischteichen des Großkraftwerks Mittlere Isar der Bayernwerk A.-G. bei Birkenhof, denen das geklärte Abwasser durch Ausgleichsbecken, Dücker, Pumpwerk sowie 9 km lange Druckrohrleitung zugeführt und dort nach Verdünnung mit Isarwasser (1 : 3), aus dem Werk- und einem besonderen Zubringerkanal, biologisch gereinigt wird; der Ertrag der Fischteiche (insgesamt 233 ha), deren Abfluß die anschließenden Kraftwerke speist, beläuft sich je ha auf 10 Ztr. Fischfleisch jährlich (Karpfen, Hechte, Schleie, Forellen).

Am 21. September fand im Saal des Kunstgewerbehauses die eigentliche Verhandlung (etwa 105 Teilnehmer) statt, deren Gegenstand folgende Vorträge bildeten:

Dr. J. Schnitzler, Berlin: „Die industriellen und gewerblichen Abwasser im Rahmen der deutschen Wasserwirtschaft.“

Die Abwasserfrage ist keine rein industrielle Frage, vielmehr eine solche der Bevölkerungszunahme. Unsere Gewässer, welche die Abwasser aufnehmen (Vorfluter), müssen unter dem Gesichtspunkt der Erhaltung ihrer Selbstreinigungskraft be-

höher acetylierte Anteile vor der Gesamtmenge in Lösung gehen⁴⁵⁾, und die durch vorzeitige Unterbrechung solcher Ansätze gewonnenen niederen Acetate schon gewisse Mengen Triester an Chloroform abgeben⁴⁶⁾. Eine grundsätzliche Bedeutung kommt deswegen aber weder dem makroheterogenen noch dem mikroheterogenen Reaktionstypus zu. Für die technischen Cellulosenitrate und die technischen Sekundäracetate ist in Übereinstimmung mit *Trillat*⁴⁷⁾ und *Miles*⁵⁾ dieselbe Struktur — annähernd gleichmäßige Veresterung aller Hauptvalenzketten — anzunehmen. Der von *Heß* und *Trogus* auf Grund der röntgenographischen Verfolgung des Verlaufs einiger Veresterungs- und Verätherungsprozesse geschlossene mikroheterogene Reaktionstypus ist nicht als „Idealtypus“ des Verlaufs von Cellulosereaktionen zu betrachten. Die Existenz einer scharfen Grenze zwischen vollständig und gar nicht veresterten Netzebenen desselben Micells im Verlauf einer Veresterung ist nur verständlich, wenn die Geschwindigkeit, mit der auch die am schwersten veresterten Hydroxylgruppen der Hauptvalenzketten einer Netzebene verestert werden, noch groß ist gegenüber der intramicellaren Diffusionsgeschwindigkeit. Dies mag für die von *Heß* und *Trogus* angewandten Acetylierungsbedingungen zutreffen, ist aber sowohl für die Acetylierung in Essigsäureanhydrid-Eisessig bei mäßiger Katalysatorkonzentration und mäßiger Temperatur als auch für die Nitrierung nach dem üblichen technischen Verfahren wenig wahrscheinlich. Wenn sich also der mikroheterogene Typus unter gewissen Bedingungen realisieren läßt, so entspricht jedenfalls die Struktur der technisch wichtigen Celluloseester diesem Reaktionstypus nicht.

[A. 119.]

⁴⁵⁾ *Bernoulli, Schenk u. Hagenbuch*, I. c., Fußnote 28.

⁴⁶⁾ Vgl. z. B. *Rassow*, diese Ztschr. 42, 618 [1929].

trachtet werden. Plötzliche (akute) Abwasserschäden werden immer seltener (bei Betriebsstörungen); auf langsam wirkende (chronische) Einflüsse müssen sich unsere Vorfluter erst allmählich umstellen. Als ein großer Fortschritt auf dem Gebiete der gewerblichen Abwasserfrage sind vor allem das Rücknahmeverfahren und die Versenkung von Abwässern zu nennen; ferner muß die landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer gefördert werden. Die Einstellung zur Abwasserfrage ist ein untrügliches Kennzeichen für den Geist, der einen Gewerbebetrieb beherrschte. —

Stadtoberbaurat E. Stecher, München: „Die Beziehungen der industriellen und gewerblichen Abwasser zur Entwässerung der Städte.“

Für ihre Vorbehandlung sind ortspolizeiliche Vorschriften üblich, die Abkühlung, Entschlammung, Neutralisation, Abscheidung von Öl, Benzin u. a. betreffen. Einzelkläranlagen in den Betrieben sind auf das unbedingt notwendige Maß zu beschränken; ihre behördliche Überwachung ist nötig, wie die Erfahrungen in München lehren. Für die Einleitung gewerblicher und industrieller Abwasser in das Kanalnetz werden besondere Gebühren erhoben. —

Prof. Dr. M. Strell, München: „Die Abwasser der Nahrungs- und Genussmittelindustrie mit Ausnahme der Zuckarfabriken.“

Hierher gehören die Abwasser von Schlachthöfen, Metzgerien u. a. (fleischverarbeitende Gewerbe), von Molkereien, Käserien u. a. (fettverarbeitende Gewerbe), von Brauereien, Mälzereien, Brennereien, Hefefabriken u. a. (Gärungsgegewerbe), ferner der Stärkeindustrie (Kartoffel-, Getreide-, Reis-, Mais- und ähnliche Erzeugnisse) sowie der Sauerkraut- und Gemüsekonservenfabriken. Für ihre Beseitigung kommt nach mechanischer Abscheidung von Schwimm- und Sinkstoffen Einleitung in städtische Kanäle oder in fließende Gewässer (möglichst in frischem Zustande), für ihre weitergehende Reinigung am besten Landbehandlung in Frage; chemische Fällungsmittel sind in der Regel zu teuer, künstliche biologische Verfahren nur im Notfall verwendbar. —