

daß nach dem Entfernen der wasserlöslichen Bestandteile durch Auswaschen beim weiteren Lagern des Films an der Luft sich stets von neuem wasserlösliche Stoffe bilden, deren Menge wiederum von den Witterungsbedingungen abhängig ist.

D'Ans vertritt den Standpunkt, daß die wasserlöslichen Verbindungen die Haltbarkeit des Anstrichs praktisch nicht beeinflussen. Das trifft sicherlich solange zu, als die Anstriche unter günstigen Bedingungen trocknen können und soweit sie keinen starken Feuchtigkeitsbeanspruchungen ausgesetzt sind. In der Praxis ist es vielfach aber gar nicht möglich, Außenanstriche nur bei gutem Wetter durchzuführen, außerdem kann jederzeit kurz nach dem Streichen ein Wetterumschlag eintreten. Nach den oben geschilderten Erfahrungen ist deshalb dagegen zu folgern, daß in solchen Fällen ein hoher Gehalt an wasserlöslichen Stoffen die Lebensdauer der Anstriche nachteilig beeinflußt. So wird man z. B. die schnellere Zerstörung der der Wetterseite zugekehrten Anstriche zum großen Teil mit auf das Auswaschen wasserlöslicher Verbindungen zurückführen müssen.

Abgesehen davon, daß die Beschaffenheit des Films grundlegend verändert wird, wenn die Säuren während der weiteren Alterung in ihm verbleiben, kann zwischen Film und Untergrund eine Reaktion eintreten, die sowohl auf den Anstrich ungünstig einwirkt, als auch die Korrosion des Metalluntergrundes fördert. In Rostschutzfarben sollten deshalb zur Neutralisation der freien Säuren stets ausreichende Mengen basischer Farbkörper vorhanden sein. In den Fällen, in denen der Regen nur kleine Mengen löslicher Filmsubstanz auswäscht, wird durch die Lösung der Säuren im vom Anstrich aufgenommenen Quellungs- wasser

ihre vollständige Verteilung bewirkt, sie gelangen auch an Stellen, an denen normalerweise nur geringe Mengen Säuren im freien Zustande vorhanden sein können. Vielleicht beruht die rostschützende Wirkung des Bleimennigegrundanstrichs, der selbst die entstehenden Säuren vollständig neutralisiert, überhaupt nur darauf, daß er infolge seines außerordentlich geringen Wasseraufnahmevermögens verhindert, daß saures Quellungs- wasser, z. B. aus den Deckanstrichen, bis an den Untergrund gelangt.

Die alte Malererfahrung, daß man bei schlechtem Wetter nicht streichen darf, müßte also noch mehr beachtet werden, als es vielfach geschieht. So begrüßenswert die Bestrebungen an sich sind, das Malergewerbe während der Wintermonate ausreichender als früher zu beschäftigen, so sollte trotzdem während der schlechten Jahreszeit die Ausführung von Außenanstrichen möglichst vermieden werden, damit die anfangs geschilderten Fehlschläge sich nicht wiederholen, denn gerade jetzt können wir uns solche Rohstoffvergeudung nicht leisten.

Der Wissenschaft erwächst eine neue Aufgabe, nämlich Methoden zu finden, die den Einfluß der Witterungseinwirkungen auf die Filmbeschaffenheit weitgehend aufheben, und zwar dadurch, daß man die Abbauprozesse beim Filmtrocknen in ganz bestimmte Bahnen lenkt, so daß die Entstehung anstrichschädigender Stoffe, wie z. B. wasserlöslicher Bestandteile, auf ein Minimum reduziert wird. Zur Lösung dieses bei der derzeitigen Leinölknappheit besonders wichtigen Problems ist es allerdings erforderlich, daß der Verlauf der uns zum größten Teil noch unbekannten chemischen Vorgänge eine weitere Klärung findet. [A. 89.]

Der Abbau der Cellulose bei den Nitrierungs- und Denitrierungsprozessen.

Von S. ROGOWIN und M. SCHLACHOVER.

Staatliches Zentrallaboratorium für Nitrocellulose, Moskau.

(Eingeg. 2. Mai 1935.)

Die Frage über den Abbau der Cellulose bei den Nitrierungs- und Denitrierungsprozessen ist theoretisch und praktisch wichtig. Die Anforderungen an die Viscosität der Ausgangscellulose hängen in bedeutendem Maße von der Art und Intensität des Abbaus dieser Cellulose bei den wichtigsten technischen Prozessen ab.

Zur Beantwortung dieser Frage ist die mehrfach beobachtete Erscheinung der Nivellierung der Viscositäten der Ausgangscellulose in den einzelnen Stadien des technischen Prozesses aufzuklären (1). Okada (2) schloß, daß bei der Nitrierung unter milden Bedingungen fast kein zusätzlicher Abbau der Cellulose stattfindet. Diese von einer Reihe anderer Forscher erkannten Ergebnisse sind jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, nicht ganz zuverlässig. Folgende Faktoren sind aufzuklären:

a) Der Abbaugrad der aus Nitrocellulose regenerierten Cellulose (denitrierte Nitrocellulose) im Vergleich zum Abbaugrad der Ausgangscellulose.

b) Der Einfluß der Viscosität der Ausgangscellulose auf die Viscosität der erhaltenen Nitrocellulose und der denitrierten Nitrocellulose.

Die Bestimmung des Abbaugrades bietet jedoch große Schwierigkeiten; die üblichen Methoden — Bestimmung der Viscosität der 1—2%igen Kupferamminlösungen, Bestimmung der Kupferzahl, Hydrolysezahl und Jodzahl (3—) können zurzeit nicht als hinreichend zuverlässig betrachtet werden. Auch 1%ige Kupferamminlösungen der Cellulose zeigen noch eine mehr oder minder ausgeprägte Strukturviscosität. Die bedeutend niedrigere Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen der regenerierten Cellulose kann daher nicht nur durch Erhöhung des Abbaugrades (d. h. Verminderung der Länge der Hauptvalenzketten), sondern auch durch Sinken oder vollständiges Verschwinden der Strukturviscosität erklärt werden.

Das Vorhandensein von Strukturviscosität in 1%igen Kupferamminlösungen der Ausgangscellulose kann sehr leicht experimentell bewiesen werden (in heteropolaren Lösungen ist die Möglichkeit der Strukturierung bedeutend größer) (4) durch die Erniedrigung des Wertes η_{sp}/c bei Bestimmung der Viscosität einundderselben Lösung bei wachsenden Drucken p (s. Tabelle 1).

Die Bestimmung der Strukturviscosität erfolgte im Viscosimeter von Ubbelohde (5) mit verschiedenem Durchmesser (beim Arbeiten mit Lösungen von verschiedener Viscosität); p = Druck in cm WS; t = Ausflußzeit in s; η = Viscosität in Poisen; gr = Geschwindigkeitsgefälle. Die Größe der Strukturviscosität wird nach Rabinowitsch und Passynski (6) durch die Tangente des Winkels charakterisiert, welchen der Logarithmus des Geschwindigkeitsgefälles mit der X-Achse bildet.

Die Kupferamminlösungen der aus Nitrocellulose regenerierten Cellulose besitzen fast keine Strukturviscosität; z. B. ist die Strukturviscosität der 2%igen Lösung der regenerierten Cellulose 10mal geringer als die der 1%igen Lösung der entsprechenden Ausgangscellulose. Ähnliche Daten über das Vorhandensein von bedeutender Strukturviscosität in 1%igen Kupferamminlösungen der Cellulose und fast vollständige Unveränderlichkeit von η_{sp}/c in gleichkonzentrierten Lösungen der Kupfer- und Viscoseseide wurden auch von Sakurada (20) erhalten, der daraus unbegründete Schlußfolgerungen über die Unmöglichkeit der Bestimmung der Größe der Hauptvalenzketten durch die Bestimmung der Viscosität von sogar verdünnten Kupferamminlösungen zog. Zur Bestimmung des Abbaugrades der Cellulose auf Grund der Viscositätsmessungen von Kupferamminlösungen müssen allerdings solche Konzentrationen verwendet werden, die noch keine Strukturierung aufweisen. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Arbeit mit 0,25%igen Kupferamminlösungen das Produkt η_{sp}/c im wesentlichen unverändert

Tabelle 1.

Material	Konzentration der Cellulose in der Lösung	p cm WS	t	pt	η	gr	lg gr	tg α
Linter A	1%	10	2540	25400	0,4481	56,4	1,7664	0,00192
		30	764	22920	0,1437	199,3	2,2878	
		60	347	22620	0,1319	393,9	2,5944	
Linter B	1%	10	153	1530	1,571	20,2	1,008	0,053
		30	34,2	1026	1,052	90,5	1,956	
		60	14,0	840	0,861	221,2	2,344	
Linter C	1%	10	177	1770	1,816	17,5	1,243	0,079
		30	39,8	1194	1,225	77,8	1,89	
		60	16	960	0,9849	193,5	2,285	

bleibt; diese Konzentration kann daher bei der viscosimetrischen Bestimmung des relativen Abbaugrades technischer Linters benutzt werden¹⁾. Diese Konzentration wird auch von *Staudinger* bei technischen Produkten als maximal-zulässig bezeichnet.

Die Bestimmung der Jod- oder Kupferzahl ist gleichfalls zur genauen Feststellung des Abbaugrades der Cellulose ungeeignet (vgl. auch 8); sie kann nur für die annähernde Ermittlung der Reinheit und des Abbaugrades des Cellulosematerials verwendet werden. Die Denitrierung erfolgte unter milden Bedingungen mit alkoholischer NH_4HS -Lösung nach *Rassow* und *Dörr* (9); Dauer der Denitrierung 4 h; Temperatur 20°; NH_4HS -Konzentration 50 g/l. Im ganzen wurden 50 Bestimmungen der Konstanten der Ausgangs- und regenerierten Cellulose durchgeführt.

Aus den Ergebnissen (Tab. 2) kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Zwischen den Änderungen der Kupfer- und Jodzahlen für die durch Denitrierung regenerierte Cellulose besteht keine direkte Abhängigkeit. Regenerierte Cellulose zeigt bedeutend höhere Kupferzahlen als die entsprechende Ausgangscellulose, während die Jodzahlen durch die Nitrierungs- und Denitrierungsprozesse viel weniger verändert werden. Dieses unerwartete Nichtübereinstimmen von zwei Methoden, die auf demselben Prinzip beruhen, kann vielleicht teilweise dadurch erklärt werden (21), daß Kupferoxyd, besonders in Gegenwart von Luftsauerstoff, nicht nur Aldehydgruppen oxydiert, sondern teilweise auch die Hauptvalenzkette. Diese Daten stimmen mit den von *Brissaud* (8) erhaltenen Ergebnissen überein.¹⁾

2. Zwischen den Jodzahlen und der Viscosität der 1—2%igen Kupferamminlösungen der Cellulose besteht ebenfalls keine direkte Abhängigkeit. Die Jodzahlen können bei derselben Viscosität bedeutende Schwankungen auf-

weisen und umgekehrt. Auch *Staudinger* (10), der die Beziehungen zwischen den Änderungen der spezifischen Viscosität und der Jodzahlen von Cellulose untersuchte, fand in den meisten Fällen keine solche Abhängigkeit.

3. Die Viscosität der durch Denitrierung regenerierten Cellulosen stimmt im wesentlichen überein, trotz verschiedener Viscositäten der Ausgangscellulose.

Die Messung der Viscosität verdünnter Kupferamminlösungen oder, wie es von *Staudinger* vorgeschlagen wurde, die Bestimmung der spezifischen Viscosität (11), ist somit eine verhältnismäßig annehmbare Methode zur Bestimmung des Abbaugrades der durch Denitrierung regenerierten Cellulose im Vergleich zu Ausgangscellulose. Eine ausführlichere, getrennte Bestimmung des Abbaus bei den Nitrierungs- und Denitrierungsprozessen bietet jedoch größere Schwierigkeiten. Bei der Denitrierung kann eine zusätzliche, vielleicht erhebliche Herabsetzung der Viscosität stattfinden. Die Annahme von *Okada* (2), daß Cellulose bei milder Denitrierung nicht abgebaut wird, ist vollständig unbegründet. Nach *Staudinger* (13) besitzen äquimolare Lösungen der Polymeranalogen (d. h. der Produkte mit der gleichen Kettenlänge) von Cellulose und verschiedenen Celluloseestern dieselbe spezifische Viscosität, so daß man durch Bestimmung der spezifischen Viscosität äquimolarer Lösungen den Abbaugrad verschiedener Celluloseester bestimmen kann. Beim Vergleich der spezifischen Viscosität der Cellulose und der aus ihr erhaltenen Nitrocellulose ergab sich jedoch eine größere spezifische Viscosität der letzteren (14), was logischerweise zu der unwahrscheinlichen Schlußfolgerung einer Erhöhung des Polymerisationsgrades bei der Nitrierung führen sollte. Um dies zu vermeiden, hat *Staudinger* eine Reihe von Voraussetzungen über den Abbau der Cellulose beim Auflösen in der Kupferamminlösung usw. gemacht (15), die jedoch nicht genügend überzeugend und bestimmt sind.

Damit die spezifische Viscosität zur Bestimmung der Kettenlänge und dementsprechend zur vergleichenden

Tabelle 2.

Material	Kupferzahl	Hydrolysis-Differenz	Jodzahl	Viscosität 1%ige Kupfer- amminlösung	Anmerkung
1. Linters	0,128	0,986	1,04	33,0	Die Bestimmung der Viscosität der Kupferamminlösungen der Cellulose erfolgte nicht zur Bestimmung des Abbaugrades, sondern zwecks Vergleichs der Gesetzmäßigkeit der Änderungen der verschiedenen Konstanten, die gewöhnlich bei der Untersuchung der Cellulose bestimmt werden.
2. Cellulose, regeneriert aus der aus diesen Linters erhaltenen Nitrocellulose	1,6	1,0	1,5	7,0—5,0	
3. Linters	0,199	0,747	1,03	24,0	
4. Cellulose, regeneriert aus Nitrocellulose	1,79	1,86	1,68	5,6	
5. Linters	0,15	1,35	0,91	18,0	
6. Cellulose, regeneriert aus Nitrocellulose	2,91	2,61	3,02	6,1—5,5	
7. Linters	0,287	0,913	1,54	36,0	
8. Cellulose, regeneriert aus Nitrocellulose	1,59	1,61	1,56	5,0—5,6	
9. Linters	0,456	0,402	0,68	18,0	
10. Cellulose, regeneriert aus Nitrocellulose	1,78	1,62	1,7	6,0	

¹⁾ Es muß berücksichtigt werden, daß die erhaltenen Daten nicht genaue, sondern nur statistische Mittelwerte sind, da die Cellulose ein physikalisch heterogenes Produkt darstellt.

Bestimmung des Abbaugrades verschiedener Cellulose-ester verwendet werden kann, müssen zwei Vorbedingungen erfüllt sein (außer einer Reihe von anderen Bedingungen, die von *Staudinger* angegeben werden): a) die spezifische Viscosität ist unabhängig von den Eigenschaften des Lösungsmittels; b) die spezifische Viscosität ist unabhängig vom Esterifizierungsgrad des Celluloseesters. Nach *Staudinger* sind beide Bedingungen erfüllt, indem der Solvatationsgrad der Moleküle in den verdünnten Lösungen sehr gering (monomolekulare Schicht des gebundenen Lösungsmittels) und bei diesen Bestimmungen nur von sekundärer Bedeutung ist. In einer der letzten Arbeiten verzichtet allerdings *Staudinger*²⁾ auf die erste Bedingung und deutet an, daß die spezifische Viscosität in bedeutendem Maße von der Art des Lösungsmittels abhängig ist; aber auch in dieser Arbeit sind keine Hinweise über den Einfluß des Esterifizierungsgrades zu finden. Die zweite Voraussetzung von *Staudinger* ist, unseres Erachtens, ebenfalls nicht genügend begründet, sondern der Solvatationsgrad der Moleküle in verdünnten Lösungen ist für Produkte verschiedenen Esterifizierungsgrades verschieden, wodurch entsprechende Unterschiede der spezifischen Viscosität bedingt sind. Eine experimentelle Nachprüfung dieser Voraussetzung ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. So wird z. B. die allgemein bekannte Tatsache der verschiedenen Viscosität von Nitrocellulose mit verschiedenem Stickstoffgehalt gewöhnlich durch den verschiedenen Abbaugrad der Cellulose erklärt (16). Diese Erklärung ist zwar richtig, aber etwas einseitig. Die einzige Methode zur Nachprüfung obiger Voraussetzung ist die wiederholte Nitrierung der Nitrocellulose zu Produkten mit größerem Stickstoffgehalt. Die Ergebnisse von *Berl* und *Klaye* (17) (s. auch *Krüger*) (18), die bei der wiederholten Nitrierung eine Erhöhung der Viscosität infolge der entsprechenden Erhöhung des Stickstoffgehaltes feststellten, sind jedoch nicht ganz überzeugend, da die Viscositätsmessungen an konzentrierten (8%igen) Lösungen der Nitrocellulose durchgeführt wurden, bei welcher die Erhöhung der Viscosität auf einer entsprechenden Änderung des Strukturierungsgrades der Lösung, sowie auf einer Assoziation in Gellösungen infolge Erhöhung des Esterifizierungsgrades der Nitrocellulose beruhen kann. Wir bestimmten daher die spezifische Viscosität 0,25%iger Lösungen (0,01 Grundmolarlösung) von Nitrocellulose mit 11,4—11,5% N und von Nitrocellulose mit 13,3—13,5% N, die durch wiederholte Nitrierung dieses Produktes mit Salpetersäure, Essig-anhydrid-Eisessig nach *Bouchonnet*, *Trombe* und *Petitpas* (19) hergestellt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Da bei der wiederholten Nitrierung selbstverständlich keine Polymerisation der Cellulose stattfindet, so folgt aus der bedeutenden (2—3fachen) Erhöhung der spezifischen Viscosität bei Erhöhung des Stickstoffgehaltes eindeutig der verschiedene Solvatationsgrad der Produkte mit verschiedenem Esterifizierungsgrad und damit die Unmöglichkeit der Bestimmung des Abbaugrades von Produkten mit verschiedenem Esterifizierungsgrad durch Messung der spezifischen Viscosität. Die bedeutende Solvation der hochnitrierten Produkte erklärt die unerwarteten Ergebnisse, die von *Staudinger* bei der Vergleichsbestimmung der Kettenlänge der Ausgangscellulose und Nitrocellulose erhalten wurden. Die unmittelbare Vergleichsbestimmung der Kettenlänge der Cellulose und ihrer Esterifizierungsprodukte ist somit zurzeit sehr schwierig, da sogar bei Anwendung von anderen kolloid-chemischen Methoden zur Untersuchung der genannten Erscheinung bei der Änderung des Esterifizierungsgrades wahrscheinlich auch eine Änderung des Solvatationsgrades stattfindet.

²⁾ Z. physik. Chem. A. 171, 129 [1934].

Tabelle 3.

Material	% N	Spez. Viscosität der 0,25%igen Acetonlösung	Viscosität d. 2%igen Acetonlösung (in sec)	Anmerkung
1. Nitrocellulose ...	11,4	0,78	73	
2. Dasselbe Produkt nach der wiederholten Nitrierung	13,39	1,75	348	
1. Nitrocellulose ...	11,28	0,95—1,0	186	Die wiederholte Nitrierung dieses Musters erfolgte mit der Mischsäure folgender Zusammensetzung 25% HNO ₃ 65% H ₂ SO ₄ 10% H ₂ O
2. Dasselbe Produkt nach der wiederholten Nitrierung	12,4	1,3	510	
3. Dasselbe Produkt nach der wiederholten Nitrierung	13,4	2,85	910	
1. Nitrocellulose ...	11,21	0,6	51	
2. Dasselbe Produkt nach der wiederholten Nitrierung	13,41	1,4	153	

Zur Bestimmung der Einwirkung der Viscosität der Ausgangslinters auf die Viscosität der erhaltenen Nitrocellulose und der durch Denitrierung regenerierten Cellulose wurden Linters verschiedener Viscosität unter denselben Bedingungen nitriert und die erhaltenen Nitrocellulosen nachher unter identischen Bedingungen denitriert.

Die Nitrierung erfolgte mit zwei verschiedenen Nitrier-säuren:

a) Mischsäure I: 25% HNO₃; 57% H₂SO₄; 18% H₂O. Nitrierdauer 4 h, Temperatur 20°; die erhaltenen Produkte enthielten 11,1—11,5% N.

b) Mischsäure II: 25% HNO₃; 65% H₂SO₄; 10% H₂O. Nitrierbedingungen dieselben. Die erhaltenen Produkte enthielten 12,7—13,09% N.

Die Denitrierung der Nitrocellulose erfolgte mit alkoholischer NH₄HS-Lösung; Konzentration 50 g/l; t = 20°; Denitrierdauer 4 h; Tauchverhältnis 1 : 50; die Denitrierung des höher nitrierten Produkts geht langsamer, so daß die Denitrierungsdauer auf 20 h erhöht werden mußte; alle anderen Bedingungen blieben unverändert.

Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus den Daten kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Beim Denitrierungsprozeß wird die Viscosität der Ausgangscellulose nivelliert; trotz bedeutender Differenzen in den Viscositäten der Ausgangslinters ist die spezifische Viscosität der regenerierten Cellulose fast immer dieselbe. Diese Daten stimmen mit den von *Lenze* und *Rubens* erhaltenen Ergebnissen überein (1).

Bei der Nitrierung mit wasserärmeren Mischsäuren findet ein geringer Abbau der Cellulose statt, und dementsprechend ist auch die spezifische Viscosität der regenerierten, ebenfalls fast vollständig nivellierten Cellulose höher. Es ist ferner interessant, daß die spezifische Viscosität der regenerierten Cellulose bei Denitrierung unter milden Bedingungen nach *Rassow* und *Dörr* (alkoholische NH₄HS-Lösung) und unter gewöhnlichen Bedingungen (wäßrige NaHS-Lösung; Konzentration der Lösung und Behandlungsart wie bei Denitrierung nach *Rassow* und *Dörr*) dieselbe ist, die Vorstellung über einen geringeren Abbau der Cellulose beim Denitrieren mit alkoholischer NH₄HS-Lösung also unbegründet ist. NH₄HS und NaHS üben keinen Einfluß auf die Cellulose aus; denn wenn Cellulose unter denselben Bedingungen mit NH₄HS-Lösung behandelt wird, so bleibt ihre Viscosität fast unverändert.

2. Obwohl der unmittelbare Vergleich des Abbaugrades der Cellulose und Nitrocellulose durch die Bestimmung der spezifischen Viscosität aus den oben angeführten

Tabelle 4.

Produkt	Viscosität der Ausgangscellulosen in Kupferamminlösung			Viscosität der Nitrocellulose in Aceton			Spez. Viscosität der regener. Cellulose, 0,01 g mol. Lösung	η_{sp} C	Anmerkung
	Spez. Viscosität 0,01 g mol. Lösung	η_{sp} C	Viscosität der 2%igen Lösung in sec.	Spez. Viscosität 0,01 g mol. Lösung	η_{sp} C	Viscosität der 2%igen Lösung in sec.			
Linters I. . . .	0,34	34	21,0	0,78	78	183	0,063	6,3	Mischsäure I % N in Nitrocellulose = 11,4
Linters II. . .	1,21	121,0	337,0	1,87	187	2000	0,063	6,3	
Linters III. . .	1,395	139,5	—	2,37	237	2730	0,06	6,0	
Linters I. . . .	0,34	34,0	21,0	1,75	175	137 (?)	0,120	12,0	Mischsäure II % N in Nitrocellulose = 12,8
Linters II. . .	1,21	121,0	337,0	5,6	560	2177	0,115	11,5	
Linters III. . .	1,395	139,5	—	5,5	550	3095	0,116	11,6	

Gründen unmöglich ist, kann man auf Grund der Daten in Tabelle 4. doch die Schlußfolgerung ziehen, daß bei den gewöhnlichen Nitrierungsbedingungen kein Nivellieren der Viscosität der Cellulose eintritt. Die Nivellierung der Viscosität und der starke Abbau der Cellulose finden beim Denitrierungsprozeß statt. Die Behauptung von Okada (2), daß beim Denitrieren kein bedeutendes Sinken der Viscosität beobachtet wird, ist also unrichtig.

3. Die in Tabelle 4 angeführten Daten bestätigen erneut die Unmöglichkeit der Bestimmung des Abbaugrades der Cellulose durch Viscositätsmessungen an 2%igen Kupferamminlösungen. Während sich z. B. die spezifischen Viscositäten von 2 Cellulosemustern wie 3:1 bis 3,5:1 verhalten, beträgt das Verhältnis der Viscositäten der 2%igen Kupferamminlösungen derselben Muster 15:1, was selbstverständlich keine Beurteilung der Intensität des Abbaus der Cellulose ermöglicht.

Schlußfolgerungen.

1. Bei der Denitrierung der Nitrocellulose findet ein bedeutendes Sinken der spezifischen Viscosität der Ausgangscellulose statt, derart, daß die aus Nitrocellulose durch Denitrierung regenerierte Cellulose unabhängig von der Viscosität der Ausgangscellulose und Nitrocellulose (bei denselben Denitrierungsbedingungen und demselben Esterifizierungsgrad der Cellulose) annähernd dieselbe spezifische Viscosität besitzt.

2. Zwischen den Jodzahlen der durch Denitrierung regenerierten Cellulose und den Kupferzahlen derselben Cellulose, sowie auch zwischen den Jodzahlen und der Viscosität von Kupferamminlösungen der Cellulose besteht keine direkte Abhängigkeit.

3. Die von Staudinger angenommene Unabhängigkeit der spezifischen Viscosität der Celluloseester vom Esterifizierungsgrad entspricht in einer Reihe von Fällen nicht der

Wirklichkeit. Der unmittelbare Vergleich des Abbaugrades der Cellulose und der daraus erhaltenen Ester durch Bestimmung der spezifischen Viscosität ist daher nicht zulässig.

Literatur:

(1) Vgl. die Daten von Wernner, Cellulosechem. 12, 320 [1931], die von ihm bei der Untersuchung der Eigenschaften der aus Acetylcellulose regenerierten Cellulose erhalten wurden. Lenze u. Rubens, Kunststoffe 21, 3 [1931], nach der Untersuchung der aus Nitrocellulose regenerierten Cellulose. Danilow u. Mirlass, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] IV, 829 [1934]. — (2) Okada, Cellulosechem. 10, 120 [1929]. — (3) Dieselbe Methode wurde auch in einer von unseren früheren Arbeiten verwandt, vgl. Rogowin u. Schlachover, Cellulosechem. 14, 17, 40 [1933]. — (4) Staudinger, Der Aufbau der hochmolekularen Verbindungen, 1932, S. 66, 368. — (5) Eine ausführlichere Bestimmungsmethode, S. Rogowin u. Ivanowa, Kolloid-Z. 72, 86 [1935]. — (6) Rabinowitsch u. Passynski, Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.] 4, 615 [1933]. — (7) Staudinger, loc. cit. S. 133. — (8) Brisaud, Mem. Poudres 25, 222 [1933]. — (9) Rassow u. Dörr, J. prakt. Chem. 108, 169 [1923]. — (10) Staudinger, loc. cit. S. 491. — (11) Staudinger, loc. cit. S. 56, vgl. auch den Vortrag von Staudinger auf der Tagung der Faraday-Society, Trans. Faraday Soc. 39, 1318 [1933], und auf der Bunsen-tagung, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 434 [1934]; vgl. a. diese Ztschr. 47, 502 [1934]. — (12) Aus den in der letzten Zeit veröffentlichten Arbeiten vgl. z. B. Obogi u. Broda, Kolloid-Z. 69, 172 [1934]; Schiemann u. Kühne, Cellulosechem. 15, 84 [1934]; Herz, Cellulosechem. 15, 98 [1934]; Lecus, diese Ztschr. 47, 777 [1934]. — (13) Staudinger, loc. cit. S. 506. — (14) Staudinger, loc. cit. S. 506. — (15) Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 92 [1934]. — (16) Vgl. z. B. Schiemann u. Kühne, Cellulosechem. 15, 94 [1934]. — (17) Berl u. Klaye, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 2, 403 [1907]. — (18) Krüger, Cellulosechem. 15, 87 [1934]. — (19) Bouchonnet, Trombe u. Petitpas, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197, 63 [1933]. — (20) Sakurada, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2027 [1930]. — (21) Staudinger, loc. cit. S. 491, Anmerkung 1. [A. 56.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über den Säuregehalt von Kunstseiden und seine Bestimmung.

Von Priv.-Doz. Dr. MAX LÜDTKE.

(Eingeg. 26. Juli 1935.)

Aus dem Institut für Pflanzenkrankheiten der Universität Bonn.

In früheren Arbeiten war gezeigt worden, daß sämtliche Zell- und Faserstoffe in geringer Menge saure Substanzen organischer Natur und hochmolekularen Charakters bergen, deren Säuregruppen normalerweise natürlich durch Kationen abgesättigt sind¹⁾. An einigen Beispielen konnte auch bereits gezeigt werden, daß Kunstseiden von diesem Befund keine Ausnahme machen. Diese Untersuchungen werden im folgenden fortgesetzt²⁾.

¹⁾ M. Lüttke, Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoff-fabrikation 31, 37 [1934]; Papierfabrikant 32, 508, 529 [1934]; Blochem. Z. 268, 372 [1934].

²⁾ Das Material wurde mir zum allergrößten Teil von Herrn Prof. W. Weltzien, Leiter der Textilforschungsanstalt Krefeld, zur Verfügung gestellt. Ich danke auch an dieser Stelle verbindlichst für die Unterstützung.

Der Nachweis der Säure war seinerzeit dadurch geführt worden, daß die durch 0,5%ige Salzsäure von Kationen befreiten Proben in ein Gemisch von Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung gebracht wurden, in dem eine Umsetzung nach der Gleichung $KJO_3 + 5KJ + 6RCOOH = 3J_2 + 6RCKO + 3H_2O$ stattfindet. Andererseits konnte gezeigt werden, daß die freie „Fasersäure“ auch mit Salzen Umsetzung eingeht, z. B.: $(CH_3COO)_2Ca + 2RCOOH \rightleftharpoons (RCOO)_2Ca + 2CH_3COOH$. Diese Reaktion mit normaler Calciumacetatlösung wurde meistens benutzt, um die sogenannte Säurezahl, d. h. die Menge der vorhandenen Säure in einem Gramm trockenen Ausgangsmaterials, in $cm^3 n/100$ Lösung ausgedrückt, anzugeben. Die Methode vermittelt, da der Umsatz nicht vollständig ist, nur Vergleichswerte, die aber