gesetzten Reagenzien ist von ausschlaggebender Bedeutung, es wurde deshalb stets die gleiche: H_2O_2 , KMnO_4 und Alkali gewählt. Der Elektrolyt, dessen Einfluß studiert werden sollte, wurde dem Wasser zuerst zugesetzt.

2. Die Annahme, daß das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf Bildung und nachherigen Zerfall eines Wasserstoffperoxydsalzes durch den Verlauf der Reaktion zu erklären sei, konnte nicht bestätigt werden.

3. Der Einfluß der Kationen zugesetzten Salze mit gleichem Anion ordnet sich nach der lyotropen Reihe $\text{Ba}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Li}^{+}$, so daß Ba^{++} die größte Beschleunigung, Li^{+} die größte Hemmung auf die Katalyse ausübt. Bei höheren Konzentrationen tritt Ba^{++} hinter Ca^{++} .

4. Mg^{++} und NH_4^{+} wirken durch starke Herabminderung der Hydroxylionenkonzentration ungemein stark hemmend.

Sucht man die gefundenen Gesetzmäßigkeiten praktisch für Sauerstoffbäder zu ver-

werten, so ist vor allen Dingen die Verwendung magnesiaharten Wassers zu vermeiden. Dagegen kann ein Gips oder noch besser Chlorkalziumzusatz durch Beschleunigung der Katalyse günstig wirken, und zwar auch in dem Falle, wenn ein Brunnenwasser infolge seiner Härte eine zu starke Hemmung der Katalyse herbeiführen sollte. Es wurde nämlich durch besondere Versuche diese günstige Wirkung namentlich des Gipses festgestellt.

Immerhin ist die Notwendigkeit gewöhnliches Gebrauchswasser für eine gegen Salzeinflüsse und auch andere Einwirkungen, deren Ausschaltung man nicht in der Hand hat, so empfindliche Reaktion, wie es eine katalytische ist, anwenden zu müssen eine sehr mißliche Sache, da man höchstens dann eine richtige Dosierung der Reagenzien feststellen könnte, wenn man mit dem zur Verfügung stehenden Wasser einen Vorversuch angestellt hatte. Das läßt sich aber praktisch, da sich ein Laie damit befassen müßte, gar nicht durchführen.

Dresden.

Technische Hochschule.

Untersuchungen über die Viskosität von Azetylzellulosen.

Von Anna von Fischer (Bern-Zollikofen). (Eingegangen am 1. Juli 1921.)

(Aus dem Laboratorium der Schweiz. Zelluloidfabrik, Bern-Zollikofen.)

Einleitung.

Die Azetylzellulose hat in den letzten Jahren in der Industrie eine ziemlich bedeutende Rolle gespielt. Sie wurde zur Herstellung von Flugzeuglacken, Kinofilms und zelluloidartigen Massen verwendet. Die letzteren wurden zur Kriegszeit in der Schweiz zu Gasmaskengläsern und Sturm-laternenscheiben verarbeitet. Trotz dieser mannigfaltigen Anwendungsgebiete blieb die Viskosität der Azetylzellulose — ein bei kolloiden Substanzen so wichtiger Faktor — sozusagen unerforscht. Die einzige Arbeit, die ich darüber in der früheren Literatur finden konnte, ist die von Barthélemy¹⁾. Neben einer Beschreibung der gebräuchlichsten Viskosimeter befindet sich darin eine Zusammenstellung der Viskositätsuntersuchungen an Nitro-, Azetylzellulosen und

Zellulosexanthogenat. Die eigenen Versuche des Autors behandeln die Wirkung der Zeit, der Temperatur und verschiedener Lösungsmittel auf die Viskosität fünfprozentiger Azetylzelluloselösungen.

In den Fabriken, wo die Azetylzellulose hergestellt wurde, arbeitete man allerdings mit Viskositäten; doch begnügte man sich da mit der Bestimmung eines einzigen Viskositätspunktes. Zur Charakterisierung der Azetylzellulose sollte die erhaltene sog. Viskositätszahl genügen. Man verstand darunter den Quotienten aus der Durchflußzeit der Azetylzelluloselösung und derjenigen der Vergleichsflüssigkeit.

Als Vergleichsflüssigkeit diente entweder destilliertes Wasser (Barthélemy) oder reines Glycerin.

$$\text{Viskositätszahl} = \frac{\text{Durchflußzeit d. A.-Z.-Lösung}}{\text{Durchflußzeit d. Vergleichsflüssigkeit}}$$

In unserem Betrieb wurde die Azetylzellulose zur Darstellung eines unbrennbaren zellu-

¹⁾ H. Barthélemy, Le Caoutchouc et la Gutta-percha 10, 7202 (1913).

loidähnlichen Stoffes verwendet. Es wurde eine meiner Aufgaben im Laboratorium die Brauchbarkeit der einzelnen Azetylzellulosen für diese Fabrikation zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde

die Viskositätszahl sechszehntiger Azetylzelluloselösungen in Azeton bestimmt, wobei als Vergleichsflüssigkeit reines Glycerin diente. Schon nach wenigen Versuchen war ersichtlich, daß diese Methode keine richtigen Anhaltspunkte für den Betrieb zu geben vermochte. Es verhielten sich nämlich Azetylzellulosen von übereinstimmender Viskositätszahl bei der Fabrikation des zelluloidähnlichen Stoffes ganz verschieden, indem die einen sehr gute, die anderen unbrauchbare Fertigung lieferten. Die Viskositätszahl war also nicht imstande, eine Azetylzellulose zu charakterisieren.

Andererseits wurde beobachtet, daß die Viskosität der Azetylzelluloselösungen in Azeton durch Zusatz von Aethylalkohol, der auf die Azetylzellulose als Fällungsmittel wirkt, beträchtlich beeinflusst wird. Auf Grund dieser Tatsache unternahm ich es, eine neue Untersuchungsmethode aufzubauen. Anstatt eines einzigen Viskositätspunktes wurden die Viskositäts-Alkoholkonzentrationskurven siebenprozentiger Azetylzelluloselösungen in Azeton bestimmt²⁾.

Arbeitsmethode.

Zunächst mußte nach einem passenden Viskosimeter gesucht werden. Zur Bestimmung der Ausflußgeschwindigkeit kann man eine gewöhnliche Pipette verwenden. Dies ist für ein Betriebslaboratorium die einfachste und zugänglichste Methode, doch ist sie nicht vollständig zuverlässig wegen der schwierigen Temperaturregulierung. Aus dem gleichen Grunde ist das Viskosimeter von C o c h i u s³⁾ nicht gut anwendbar, das außerdem die, manchmal sehr geringen Unterschiede nicht anzugeben vermag. Der Engler'sche Apparat⁴⁾ ist für Betriebszwecke unpraktisch, da er große Flüssigkeitsmengen erfordert. Nach vielen mißlungenen Versuchen erwies sich endlich das Kapillarkosimeter von Ostwald als gut brauchbar. Die Dimensionen des Apparates wurden in Anbetracht der hohen Viskosität der Lösungen folgendermaßen modifiziert:

Inhalt der Kugel	= 25 ccm
Durchmesser der Kapillare	= 2,5 mm
Länge der Kapillare	= 150 mm

Zur Konstanthaltung der Temperatur wurde das Viskosimeter in ein hohes Becherglas mit

Wasser gestellt. Die Versuchstemperatur wurde auf 18 Grad C festgesetzt.

Als Lösungsmittel für die Azetylzellulosen diente reines Azeton und Gemische von Azeton und Aethylalkohol, welche 70,80 und 90 Vol.-Proz. Azeton enthielten. Das Azeton war frisch destilliert und zeigte einen Siedepunkt von 56,5 Grad C. Der Aethylalkohol war 96 grädiger mit 0,5 Proz. Kampfer denaturierter Handelsalkohol.

Die Azetylzelluloselösungen wurden folgendermaßen hergestellt: In 100 ccm des Lösungsmittels wurden 7 g Azetylzellulose am Abend durch dreistündiges Schütteln in der Schüttelmaschine gelöst. Die Lösungen wurden über Nacht stehen gelassen und im Laufe des nächsten Vormittags gemessen, wobei stets 50 ccm der Lösung ins Viskosimeter eingefüllt wurden. Durch das Stehenlassen hatten sich allfällige unlösliche Fasern und Gelklümpchen vollständig abgesetzt.

Von jeder Lösung wurden sechs Viskositätsbestimmungen gemacht und der Mittelwert berechnet. Dabei ergab sich bei Durchflußzeiten bis zu fünf Minuten ein Versuchsfehler von höchstens 0,5 Proz., bei Durchflußzeiten von fünf bis elf Minuten ein solcher von ein bis höchstens zwei Proz. Die Genauigkeit der Messungen war also sehr befriedigend.

V Versuchsergebnisse.

Es wurden im Ganzen 39 Azetylzellulosen untersucht, die drei verschiedenen Fabriken entstammten. Die Versuche ergaben sieben typische Viskositätskurven, welche in der nachfolgenden Tabelle und in Fig. 1 und 2 wiedergegeben sind.

Es stellte sich bei den Versuchen deutlich heraus, daß nicht die absolute Größe der Viskosität, sondern nur der Verlauf der Kurve für die Beurteilung der Azetylzellulose maßgebend ist.

Die in Fig. 1 wiedergegebenen Kurven und ihre Analoga waren charakteristisch für Azetylzellulosen, welche im Betrieb gute Resultate lieferten. Das Material war auf der Walze verhältnismäßig „lang“. Es war plastisch und zeigte im Block nach dem Kochen gute Verwachsung. Die in Fig. 2 dargestellten Kurven waren dagegen typisch für Azetylzellulosen, welche sich für die Fabrikation des zelluloidähnlichen Stoffes als gänzlich unbrauchbar erwiesen. Das Material war schon in der Mischmaschine „kurz“, bröckelte auf der Walze auseinander, oder es zeigte sich im besten Fall nach dem Kochprozeß gar keine Bindung; der Block hatte Risse und blätterte ab.

²⁾ Einer kürzlich erschienenen Arbeit von Guy Barr und L. L. Bircumshaw [Koll.-Zeitschr. 28, 223] liegt der gleiche Gedanke zu Grunde.

³⁾ C. Piest, Ueber die Viskosität von Nitrozelluloselösungen [Zeitschr. f. angewandte Chemie 24, 968 (1911)].

⁴⁾ H. Nishida, Kunststoffe 4, 81 u. 105 (1914/15).

Azeton- konzentration Vol.-Proz.	Viskosität						
	Typ. 1	2	3	4	5	6	7
70	8'49"	8'3"	8'9"	10'55"	8'42"	5'25"	6'36"
80	7'44"	7'33"	7'36"	7'22"	7'14"	4'1"	6'1"
90	8'35"	7'34"	8'46"	6'3"	6'56"	3'30"	6'29"
100	13'31"	10'58"	26'37"	12'11"	8'51"	4'50"	11'37"

Fig. 1

Fig. 2

Figur 1. Bei näherer Betrachtung der Kurven in Fig. 1 ist ersichtlich, daß für alle guten Azetylzellulosen ein Viskositätsminimum in Alkoholazetonlösungen mit 80 Vol.-Proz. Azeton besteht. Die Azetylzellulosen des Typ. 2 zeichnen sich durch den fast unmerklichen Viskositätsunterschied bei Alkoholazetonlösungen mit 80 und 90 Vol.-Proz. Azeton aus. Typ. 3 weist einen enormen Viskositätsanstieg in reinem Azeton auf. Als Extrem dieser Art wurde eine Azetylzellulose gefunden, welche sich in reinem Azeton überhaupt nicht mehr völlig löste, sondern nur zu einer dicken, durchscheinenden Gallerte aufquoll. Bei einigen Vertretern dieses Typus ver-

schiebt sich das Viskositätsminimum auf die Alkoholazetonlösung mit 70 Vol.-Proz. Azeton, z. B.

Azetonkonzentration Vol.-Proz.	Viskosität
70	9'58"
80	10'16"
90	11'36"
100	33'10"

Bezeichnend für die guten Azetylzellulosen ist ferner die Tatsache, daß sie stets scharf ausgeprägte Kurvenbilder aufweisen,

Figur 2. Die Kurven in Fig. 2 sind charakteristisch für schlechte Azetylzellulosen. Die Kurvenbilder sind da nicht immer scharf ausgeprägt. So erhält man bei manchen schlechten Azetylzellulosen eine Kurve, welche ein Mittel- ding zwischen Typ. 4 und Typ. 5 darstellt und bei der nur das charakteristische Merkmal des Viskositätsminimums in der Alkoholazetonlösung mit 90 Vol.-Proz. Azeton beibehalten bleibt, z. B.

Azetonkonzentration Vol.-Proz.	Viskosität
70	3' 7"
80	2'53"
90	2'43"
100	4' 2"

In ihrer Art gut ausgeprägt sind die Azetylzellulosen vom Typ. 6 mit ihrem Viskositätsmaximum in Alkoholazetonlösungen mit 70 Vol.-Proz. Azeton. Ein Extrem dieser Art war eine Azetylzellulose, welche im Alkohol-Azetongemisch mit 70 Vol.-Proz. Azeton überhaupt nicht mehr löslich war, sondern nur aufquoll.

Eine Eigentümlichkeit zeigte sich bei Typ. 1 (Fig. 1) und Typ. 7 (Fig. 2). Die beiden Kurven sind in ihrem Verlauf sozusagen vollständig analog und doch lieferten die Azetylzellulosen vom Typ. 1 die besten, die vom Typ. 7 die schlechtesten Betriebsresultate. In diesen beiden Typen vermag also auch die Viskositätskurve nicht die Azetylzellulosen zu charakterisieren. Trotz vieler und mannigfaltiger Versuche, bei verschiedener Temperatur und mit anderen Zusätzen, gelang es mir leider nicht, dieses Rätsel zu lösen.

Die 39 untersuchten Azetylzellulosen entstammen den nachstehenden drei Fabriken: Dreyfuß in Basel, Usines du Rhône und Usines de Gr. Quevilly. Sie verteilen sich auf die sieben Typen, wie in der folgenden Tabelle dargestellt ist.

Typ.	Anzahl der Azetylzellulosen		
	Dreyfuß	Us. du Rhône	Gr. Quevilly
1	9	6	—
2	2	—	—
3	11	—	—
4	1	—	—
5	1	1	—
6	2	—	2
7	4	—	—

Fig. 3

Einfluß der Temperatur.

Die Versuche wurden mit 7prozentigen Azetylzelluloselösungen in reinem Azeton ausgeführt. Die Lösung wurde im Viskosimeter langsam erwärmt und von fünf zu fünf Grad gemessen. Beim nachherigen allmählichen Erkalten wurde wiederum von fünf zu fünf Grad untersucht. Es ergab sich eine analoge Kurve, wie sie Schwarz⁵⁾ für Nitrozelluloselösungen in Kampferalkohol gefunden hat. Der Prozeß ist also auch bei Azetylzellulosen reversibel. (Siehe Fig. 3.)

Temp.: 18°	25°	30°	35°	40°
Viskos.: 13'48"	10'41"	9'9"	7'31"	6'18"
Temp.: 35°	30°	25°	18°	C
Viskos.: 7'35"	9'12"	10'41"	13'48"	

Einfluß von Zusätzen.

Der Einfluß von Zusätzen wurde an drei-prozentigen Azetylzelluloselösungen untersucht. Zur Messung diente ein Ostwald'sches Viskosimeter von folgenden Dimensionen:

Inhalt der Kugel	= 25 ccm
Durchmesser der Kapillare	= 2 mm
Länge der Kapillare	= 150 mm

⁵⁾ H. Schwarz, Koll.-Zeitschr. 12, 32 (1913).

Die Versuchstemperatur betrug 18 Grad C. Auch da wurden die Lösungen am Abend angesetzt, drei Stunden lang in der Schüttelmaschine geschüttelt, über Nacht stehengelassen und am nächsten Tag die Viskosität bestimmt.

Kampfer. Es wurden Lösungen in reinem Azeton bestimmt und in Azeton, in dem 200 und 400 g Japankampfer pro Liter gelöst waren.

Versuch	Lösungsmittel		
	Azeton rein	20 Proz. Kampfer	40 Proz. Kampfer
Viskosität			
1	2'36"	4'42"	6'54"
2	2'6"	3'29"	5'15"
3	1'17"	1'47"	2'13"
4	3'18"	unlöslich	unlöslich

Der Kampferzusatz hatte bei allen untersuchten Azetylzellulosen eine Erhöhung der Viskosität zur Folge. Dies und besonders Versuch 4 scheint mir zu beweisen, daß die Löslichkeit der Azetylzellulosen in Azeton durch Kampferzusatz erniedrigt wird.

Triazetin. Als Lösungsmittel diente einerseits reines Azeton, andererseits ein Azetontriazetingemisch mit 10 Vol.-Proz. Triazetin. Die Azetylzellulosen lösten sich bei Zusatz von Triazetin viel leichter und schneller auf als in reinem Azeton.

Versuch	Lösungsmittel	
	Azeton rein	10 Proz. Triazetin
Viskosität		
1	2'36"	3'23"
2	2'6"	3'54"
3	1'17"	1'59"
4	3'18"	4'23"

Trotz der besseren Löslichkeit der Azetylzellulosen wird die Viskosität durch Triazetin-zusatz erhöht. Die Erhöhung ist aber in diesem Fall wohl auf die ölige Beschaffenheit des Triazetins selbst zurückzuführen.

Dichlorhydrin. Als Lösungsmittel diente reines Azeton und Azetondichlorhydringemische mit 25 und 50 Vol.-Proz. Dichlorhydrin.

Versuch	Lösungsmittel		
	Azeton rein	25 Proz. Dichlorhydrin	50 Proz. Dichlorhydrin
Viskosität			
1	2'36"	1'50"	3'39"
2	2'6"	1'51"	3'15"
3	1'17"	1'30"	2'48"
4	1'53"	2'6"	3'5"

Durch großen Dichlorhydrinzusatz wird also die Viskosität immer erhöht. Bei der niederen Konzentration an Dichlorhydrin tritt bei den einen Azetylzellulosen Erniedrigung (Versuch 1 und 2), bei den anderen Erhöhung (Versuch 3 und 4) der Viskosität ein. Dabei ist bemerkenswert, daß auch Azetylzellulosen vom gleichen Viskositätstypus sich verschieden verhalten.

p-Toluolsulfamid. Als Lösungsmittel wurde reines Azeton verwendet und Azeton mit 100 g p-Toluolsulfamid im Liter.

Versuch	Lösungsmittel	
	Azeton rein	10 Proz. p-Toluolsulfamid
	Viskosität	
1	2'36"	2'1"
2	2'6"	1'58"
3	1'17"	1'54"
4	2'38"	2'57"
5	1'22"	1'54"

Auch dieser Zusatz wirkt also auf verschiedene Azetylzellulosen verschieden. Es gilt für die Beeinflussung der einzelnen Viskositätstypen das oben für Dichlorhydrin gesagte. Zwischen dem Einfluß von Dichlorhydrin und p-Toluolsulfamid auf die Viskosität der Azetylzellulose-lösungen scheint ein Parallelismus zu bestehen, was aus den Versuchen 1, 2 und 3 ersichtlich ist.

Die Resultate mit Dichlorhydrin und p-Toluolsulfamid führen mich auf den Gedanken, ob es nicht möglich wäre, die Brauchbarkeit der verschiedenen Lösungsmittel und Zusätze für die Fabrikation zelluloidähnlicher Stoffe aus Azetylzellulosen durch solche Viskositätsmessungen im Laboratorium zu prüfen. Diesbezügliche Betriebsversuche konnten wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Für die Beurteilung der Azetylzellulosen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zur Herstellung plastischer Stoffe sind nicht die Viskositätszahlen maßgebend, sondern es sind Viskositätskurven erforderlich.

2. Die untersuchten Azetylzellulosen lassen sich in sieben Viskositätstypen einteilen.

3. Ein Viskositätsminimum in Alkoholazeton-gemischen mit 90 Vol.-Proz. Azeton deutet stets auf unbrauchbare Azetylzellulosen.

4. Gute Azetylzellulosen weisen stets ein Viskositätsminimum in Alkoholazetonlösungen mit 80 Vol.-Proz. Azeton auf.

5. Zwischen dem guten Typ. 1 und dem schlechten Typ. 7 war kein Unterschied in der Viskositätskurve aufzufinden.

6. Zusatz von Japankampfer und Triazetin erhöht die Viskosität der Azetylzellulose-lösungen in reinem Azeton.

7. Zusatz von Dichlorhydrin und p-Toluolsulfamid wirkt auf die einen Azetylzellulosen viskositäts erhöhend, auf die anderen viskositäts-erniedrigend.

Anhang.

Untersuchungen der Viskositäten von Nitrozellulose-lösungen.

Da ich vorläufig nicht mehr Gelegenheit habe, auf dem Gebiete weiterzuarbeiten, gebe ich hier auch die Resultate meiner Nitrozelluloseuntersuchungen wieder.

Es wurden ein- bis dreiprozentige Nitrozellulose-lösungen in Kampferalkohol untersucht. Als Lösungsmittel diente Kampferalkohol mit 300, 400, 500 und 750 g Japankampfer in einem Liter Alkohol. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß in 100 ccm des Lösungsmittels täglich je 1 g Nitrozellulose eingeführt wurde, eine Arbeitsmethode, wie sie Schwarz⁶⁾ in seiner Arbeit angegeben hat. Die Lösungen wurden sechs Stunden im Schüttelapparat geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und am folgenden Vormittag untersucht. Das Ostwaldsche Viskosimeter, das für diesen Zweck verwendet wurde, hatte folgende Dimensionen:

Inhalt der Kugel:	25 ccm
Durchmesser der Kapillare:	2,5 mm
Länge der Kapillare:	150 mm

Die acht untersuchten Nitrozellulosen waren gebleicht, hergestellt aus Linters mit Schnit-fäden, mit einem N-Gehalt, der zwischen 10,41 und 10,58 Proz. schwankte.

Bei den Viskositätsmessungen ergaben sich für die Nitrozellulosen zwei Typen. Bei den einen sank die Viskosität mit steigendem Kampfergehalt der Lösungen, z. B.:

Kampferkonzentration in Proz.	Nitrozellulose		
	1 g	2 g	3 g
	Viskosität		
30	23,4"	1'46,7"	6'0,2"
40	24,7"	1'38,8"	5'32,5"
50	26,8"	1'35,7"	5'24,3"
75	29,7"	1'34,0"	5'18,7"

⁶⁾ H. Schwarz, Koll.-Zeitschr. 12, 32 (1913).

Diese Art Nitrozellulosen erwies sich als sehr gut für die Fabrikation von Zelluloid. Das Material war bei der Verarbeitung recht plastisch und zeigte auch in fertigem Zustand gute Resultate.

Fig. 4

Der zweite Nitrozellulosetypus war dadurch charakterisiert, daß die Viskosität durch höheren Kampferzusatz erhöht wurde, z. B.

Kampferkonzentration in Proz.	Nitrozellulose		
	1 g	2 g	3 g
	Viskosität		
30	29,7 "	3'49,0 "	dicke Gallerte
40	32,7 "	4'39,8 "	" "
50	—	4'59,2 "	" "
75	—	5'46,5 "	" "

Nitrozellulosen von diesem Typus waren für die Fabrikation von Zelluloid fast unbrauchbar; sie lieferten ein „kurzes“, zähes und trockenes Material. Das fertige Zelluloid war sehr spröde.

Fig. 5

Bei den acht untersuchten Nitrozellulosen zeigte sich stets, daß ein höherer Kampferzusatz bei guten Nitrozellulosen eine Viskositätsniedrigung, bei schlechten eine Viskositätserhöhung zur Folge hat. Auf diese Weise lassen sich wohl auch die entgegengesetzten Resultate von Schwarz⁷⁾ und Nishida⁸⁾ erklären. Die Verschiedenheit der Viskositätsbeeinflussung durch die Kampferkonzentration zeigt sich, jedoch erst in zweiprozentigen Nitrozelluloselösungen.

Herrn Dr. H. Schwarz, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken für die tatkräftige Unterstützung und das rege Interesse, das er dem Fortgang meiner Untersuchungen stets entgegenbrachte.

⁷⁾ H. Schwarz, Koll.-Zeitschr. 12, 32 (1913).

⁸⁾ H. Nishida, Kunststoffe 4, 81 u. 105 (1914/15)