3. Fällung mit Säuren:

Kohlensäure fällt die Ablauge nur unvollkommen, Mineralsäure dagegen vollkommener unter bald schneller, bald träger Ausflockung.

4. Titration:

Während der Aufschließung geht der Titer der Lauge zurück und läßt sich durch Titrieren, mit Lackmus als Indicator, feststellen.

Dieser Rückgang des Titers macht es bei Anwendung von 1% iger Lauge nötig, daß nach 24 Stunden dieselbe durch frische ersetzt wird. Laugen von weniger als $\frac{1}{2}$ % Natronhydrat werden gewöhnlich nicht weiter verwendet.

Beim Stehen mit neuem Stroh nehmen solche Laugen unter Mitwirkung der Luft schließlich saure Reaktion an, wodurch ein Teil der gelösten Substanz unter Trübung wieder abgeschieden wird; Zusatz von Natronlauge hebt die Trübung sofort wieder auf.

5. Bestimmung der Dichte:

Die Konzentration der Lauge läßt sich mit der Aräometerspindel bestimmen, indessen ist zu beachten, daß beim Gebrauch der Lauge durch Auflösen des Strohstoffs das spezifische Gewicht erhöht wird. Bei gebrauchter Lauge ist es daher sicherer, den Laugengehalt durch Titrieren zu ermitteln.

Der Ersatz von einer Lauge durch eine andere oder Wasser geschieht durch langsames Deplazieren.

Man bedeckt die Oberfläche des Strohs mit Filtrierpapier, Gewebe oder anderem porösen Material und gibt darauf die neue Lauge, indem man unten die alte langsam abfließen läßt. Die neue Lauge soll nur so langsam herabfließen, daß das Verdrängen auch bis ins Innere des Strohs geht. Auf diese Weise wird ziemlich vollständig die alte Lauge durch ein gleiches Volumen neuer ersetzt.

Ein etwa zu schwach aufgeschlossenes Stroh läßt sich ohne Trocknen durch das Deplazierungsverfahren einer Nachbehandlung mit gleicher oder stärkerer Lauge unterziehen.

Natürlich wird man mit dem Aufschluß immer nur so weit gehen wollen, als es für die Steigerung der Verdaulichkeit noch Vorteile verspricht, aber auch nicht darunter.

Beginnt man die Extraktion des Strohs mit dem 8—9 fachen Gewicht 1% iger Lauge, so beträgt das Natronhydrat 8—9% des Strohs. Wird mit 1% iger Lauge deplaziert und die alte Lauge mit etwas Natron wieder auf den früheren Titer gebracht, um zu einem neuen Aufschluß zu dienen, so kommt man mit 5—6% Natronhydrat, bezogen auf das Gesamtstroh, aus. Die Menge läßt sich also relativ niedrig bemessen.

Selbstverständlich kann man auch mit 2-, 3-, 4% iger Lauge beginnen und die Ablauge zu neuen Aufschlüssen verwenden, bis fast alles Natron verbraucht ist.

Natürlich enthält dann die Schlußlauge größere Mengen gelöster Substanz, und die höhere Konzentration daran macht die Lösung zähflüssiger, was den Nachteil eines langsameren Durchdringens zur Folge hat. Bis zu 5% iger Lauge kann man aber ohne Bedenken gehen, wenn der Aufschluß von einem Tage zum anderen fertig sein soll.

Das Stroh wird ausgewaschen, indem man zunächst die Ablauge durch Wasser deplaziert und schließlich in fließendem Wasser den letzten Rest des Natrons beseitigt.

Bei längerem Liegen an der Luft in feuchtem Zustande nimmt das Stroh, wie gesagt, von selbst saure Reaktion an, man kann aber, um Zurückhalten von Alkali sicher auszuschließen, zum Schluß eine Spur Säure hinzufügen, bis das Stroh beim Zerdrücken der Knoten Lackmuspapier rötet.

Wie festgestellt worden ist, nimmt das Stroh auch bei Zimmertemperatur in Berührung mit Lauge etwas Sauerstoff aus der Luft auf. Fast alles verwendete Natron findet sich in der Ablauge wieder.

Erhöhung der Temperatur bei der Aufschließung hat natürlich eine Beschleunigung zur Folge. Im Kleinbetrieb erscheint diese aber zwecklos, da nur mit leicht in beliebiger Menge beschaffbarem Aufschlußgerät gearbeitet wird.

Aufgeschlossen wird in Fässern oder hohen Bottichen, die durch Paraffin oder andere Mittel gegen verdünnte Kalilauge widerstandsfähig gemacht worden sind, oder auch in sonstigen gegen Alkalilauge beständigen Gefäßen aus Ton, Zement, Eisen usw. Man füllt dieselben mit gehäckseltem Stroh in Schnittlängen von etwa 2 cm, bereitet in einem besonderen Gefäß die Natronlauge von gewünschter Konzentration und übergießt damit das Stroh, bis dieses beim mäßigen Zusammendrücken ganz unter die Lauge kommt. Nach Auflegen eines Siebbodens, der durch Beschwerden unter der Lauge gehalten wird, verschließt man das Gefäß mit einem gut passenden

Deckel, schon um das Anziehen von Kohlensäure und Sauerstoff aus der Luft zu verringern.

Die aufgeschlossenen Strohproben stimmen, soweit sich dieses bis jetzt beurteilen läßt, mit den in der Hitze erhaltenen überein. Auch das am weitesten aufgeschlossene Stroh gibt beim Erhitzen mit Salzsäure Furfurol ab. Das Mikroskop zeigt eine weitgehende Lockerung und Zerfall des Gewebes.

Das aufgeschlossene Material ist anfangs mehr citronengelb, beim Liegen bläßt die Farbe ab, und das Aussehen gleicht nunmehr gekochtem Sauerkraut. Bei längerem Liegen fängt es an zu schimmeln.

Einem Konservieren durch Trocknen steht nichts im Wege, denn das auch wiederholt getrocknete Stroh nimmt beim Stehen in Wasser das volle Gewicht desselben wieder auf. Die Menge des aufgeschlossenen feuchten Strohs beträgt etwa das $2\frac{1}{2}$ —3 fache des luftgetrockneten Strohs.

Naturngemäß sind die Fütterungsversuche noch hinter den chemisch präparativen Arbeiten zurückgeblieben. Dieselben werden mit Hilfe zweier in Aussicht stehender Hammel baldigst ausgeführt werden¹⁾.

Es liegt auf der Hand, daß bei einer einmal festgesetzten Versuchsvorschrift, welche sich der Strohart und dem jeweils vorhandenen Wasser anschließt, ohne besondere Fähigkeiten und Ausbildung des Personals die Herstellung von aufgeschlossenen Stroh möglich ist, und das Verfahren sich wegen Fortfalls von Heizungs- und Transportkosten, sowie von Amortisationskosten für die Anlage im Betriebe sehr billig stellen wird. [A. 108.]

Chloroform- und acetonlösliche Celluloseacetate.

Von H. Ost.

(Schluß von S. 79.)

III. Acetonlösliche Celluloseacetate.

Es gibt zwei Arten acetonlöslicher Celluloseacetate. Die eine schon lange bekannte entsteht, wenn das Acetylierungsgemisch zu lange auf Cellulose einwirkt und deren Molekül durch Acetolyse weitgehend aufspaltet; sie sind leicht löslich, u. a. in Aceton, bilden dünne Lösungen, welche keine zusammenhängenden Häute, sondern bröckelige oder pulverige Rückstände hinterlassen und für Filme, Cellit und auch für Lacke wertlos sind. Mit mehr als 3 Acetylen auf eine C₆-Gruppe bilden sie den Übergang zu den Celldextrinacetaten¹⁾. Hohen technischen Wert dagegen besitzt die andere Art mit großem Cellulosemolekül, deren Lösungen in Aceton sehr zähflüssig sind und ausgezeichnete Filme hinterlassen. Das Aceton als Lösungsmittel sichert ihnen eine große Überlegenheit über die nur in den teuren und gesundheitsschädlichen Chlorkohlenstofflöslichen Acetate. Nur als Sekundärprodukte sind diese acetonlöslichen Celluloseacetate bekannt.

Ein vollständig und bleibend in Aceton lösliches Acetat scheint als erster der Amerikaner Miles 1904 durch teilweise Verseifung eines primären, noch im Acetylierungsgemisch gelösten Acetats nach seinem amerikanischen Patent 338 350 hergestellt zu haben. In diesem, sowie in dem daraus hervorgegangenen D. R. P. 252 706 (Bayer & Co. 1905) wird gesagt, die Acetonlöslichkeit komme durch „Hydratisieren“ zustande, durch Bindung von Wasser in nicht näher bezeichneter Weise. Offenbar gründet sich diese Vorstellung auf das damals nach Cross & Bevan angenommene Bestehen eines „Cellulosehydrats“ mit unverkleinertem Molekül, im Gegensatz zu der hydrolytisch gespaltenen „Hydrocellulose“, den Formeln $[(C_6H_{10}O_5)_m + H_2O]$ und $m[(C_6H_9O_4)_n, H_2O]$ entsprechend. Man weiß heute, daß es ein Cellulosehydrat und entsprechende hydratisierte Celluloseester nicht gibt, daß vielmehr das „Hydratisieren“ nach Miles in einer teilweisen Verseifung des primären Acetats besteht.

¹⁾ Herr Prof. Dr. E. Fingerling, Leipzig-Möckern, hat bei vorläufigen Fütterungsversuchen nach Bericht vom 24./3. 1917 überraschend gute Resultate erhalten.

Winterhalmmroggenstroh, welches mit der achtfachen Menge 4% iger Natronlauge während 24 Stunden aufgeschlossen war, ergab beim Hammel eine Verdaulichkeit von 75,04% organischer Substanz und 81,39% Rohfaser. Bei gleicher Behandlung mit 1,5% iger Natronlauge ergab sich die Verdaulichkeit der organischen Substanz = 77,03% und der Rohfaser = 86,24% — alles bezogen auf Trockensubstanz.

¹⁾ Angew. Chem. 33. I, 66 [1919].

Neuere Methoden sind in mehreren Patentschriften der Fa. Knoll & Co. niedergelegt. Das Hauptpatent D. R. P. 297 504 (2./2. 1912) verwandelt chloroformlösliches Primäracetat in hochmolekulares acetonlösliches durch Erwärmen mit wenig Wasser und Bisulfaten wie KHSO_4 , oder neutralen Sulfaten mit schwachen Basen wie Methylaminsulfat, die weniger hydrolytisch spalten als freie Schwefelsäure. Statt der Sulfate verwendet das Zusatzpatent 303 530 als Katalysatoren neutrale Nitrats und Chloride; das Zusatzpatent 305 348 (29./2. 1912) erhitzt mit etwa 94%iger Essigsäure auf 100° ohne Katalysator, und das Zusatzpatent 306 131 will Acetonlöslichkeit ganz ohne Wasser durch Erhitzen mit Eisessig, wenig Alkohol, Glycerin mit und ohne Katalysatoren erreichen. Das französische Patent 455 117 und die deutschen Anmeldungen des Vereins für chemische Industrie in Frankfurt a. M., V. 10 689 (29./2. 1912) und V. 11 079 erhitzen, ähnlich wie D. R. P. 305 348, mit 90–95%iger Essigsäure auf 100 – 110° und erzielen ein in Aceton und in Essigäther lösliches vortreffliches Produkt. Schering & Loose erwärmen essigsäurearme Primäracetate nach dem englischen Patent 27 227 (1912) und dem französischen Patent 452 374 mit Anilin. Schon früher wollen Bayer & Co. nach dem englischen Patent 24 067 (1906) und dem französischen Patent 371 447 nebst Zusatz 14 558, trockene Primäracetate durch Stehenlassen mit 10%igen Mineralsäuren acetonlöslich gemacht haben. Eine Abhandlung Knoevenagels¹⁾ stellt die bis 1914 bekannten Verfahren zusammen und fügt eigene Untersuchungen hinzu, aus denen er in Übereinstimmung mit den Knoll-Patenten den Schluß zieht, daß die primären Triacetate bei der Umwandlung in acetonlösliche im wesentlichen nur eine Umlagerung, fast ohne Abspaltung von Essigsäure erleiden, während Schering & Loose sowie französische Forscher als Voraussetzung der Acetonlöslichkeit eine teilweise Verseifung, aber ohne Molekülverkleinerung durch Hydrolyse annehmen.

¹⁾ Angew. Chem. 27, 505 [1914].

Versuche nach Miles und D. R. P. 252 706. Nach dem Beispiele dieser Patentschrift werden 100 Cellulose mit 240 Essigsäureanhydrid, 400 Eisessig und 10–20 konz. H_2SO_4 8h auf 60 – 70° gehalten, dann in den klaren Sirup zum „Hydratisieren“ 40–50 Teile einer Mischung von 100 Eisessig, 90 Wasser und 10 konz. H_2SO_4 eingeführt, 12 h bei 50° hingestellt, und das nunmehr acetonlösliche Produkt durch viel Wasser ausgefällt. In den Nr. 32–34 der Tabelle V (S. 77) sind einige Primäracetate nach dieser Acetylierungsvorschrift ohne das folgende „Hydratisieren“ hergestellt, jedoch bei niedrigerer Temperatur als das Patent vorschreibt; sie sind sehr arm an Essigsäure (48,6%) und reich an Sulfoacetat (über 3% H_2SO_4), die erst bei längerer Acetylierungszeit in die Triacetate von üblicher Zusammensetzung, aber stark abgebaut, übergehen. Es ist wahrscheinlich, daß die sulfoacetatreichen Erstprodukte beim Ausfällen mit Wasser eine teilweise Verseifung erlitten haben. Die folgende Tabelle IX zeigt die Wirkung der dem Primärsirup zugesetzten Wassermischung; die vorgeschriebene Wassermenge ist mehr als ausreichend, um alles noch vorhandene Anhydrid in Essigsäurehydrat zu verwandeln, so daß nunmehr die Acetylierung und Acetolyse unterbrochen werden und Verseifung einsetzt, welche durch die vorhandene freie Schwefelsäure gefördert wird; gleichzeitig tritt Acetonlöslichkeit ein. Analysiert wurden teils die Rohprodukte teils die mit (F) bezeichneten Acetonfilme.

Die 6 Proben der ersten Reihe, Tabelle IX, sind vollständig in Aceton löslich, und die Acetonfilme sind erster Güte, wenn nur einen Tag acetyliert war; bei längerem Acetylieren sinkt die Filmgüte, nicht aber durch mehrtägiges Versäufen, die Acetolyse im Primärsirup verläuft wesentlich schneller als nach der Zerstörung des Essigsäureanhydrids die Hydrolyse. Mit der Verseifung sinkt der Essigsäuregehalt der Ester von 57,3% nach einem Tage auf 54,3%, nach zwei, und auf 50,9% nach vier Tagen; gleichzeitig geht das Drehungsvermögen von -9° durch 0 nach $+9^\circ$ über. Alle Präparate sind bei 120° beständig und schmelzen gegen 205 – 210° . Es ist

Tabelle IX. D. R. P. 252 706.

Ansatz: Je 5 g Baumwolle, 12 g Essigsäureanhydrid, 20 Eisessig von 99,5% und 0,75 g (15%) H_2SO_4 ; dann zum Verseifen: 2,1 cem Wassermischung mit 1,05 g Eisessig, 0,9 g Wasser und 0,1 g H_2SO_4 .

Nr. (Journ. Nr.)	Behandlung bei 20 – 23°	Löslichkeit in CHCl_3 (+ Alkohol)	Aceton	Essigsäure	H_2SO_4	Polar. [α] D	Erhitzt bei 120°	Schmelz- punkt	Aceton- filmgüte	Viscosität (4% in Aceton)
53 (77)	1 Tag acetyliert 1 Tag verseift	löslich	löslich	{57,4% 57,2 „ (F)	0,24%	-9°	farblos	$205/10^\circ$	1	4,7
54 (78)	1 Tag acetyliert 2 Tage verseift	„	„	{54,0% 54,6 „ (F)	0,25%	$\pm 0^\circ$	„	$205/10^\circ$	1	ähnlich
55 (79)	1 Tag acetyliert 4 Tage verseift	„	„	{50,9% 50,9 „ (F)	0,17%	$+9^\circ$	„	$210/15^\circ$	1	„
56 (80)	2 Tage acetyliert 1 Tag verseift	„	„	{57,3% 57,8 „ (F)	0,25%	-11°	„	$205/10^\circ$	3	—
57 (81)	2 Tage acetyliert 2 Tage verseift	„	„	{53,4% 54,9 „ (F)	0,22%	-0°	„	$205/10^\circ$	1	—
58 (82)	3 Tage acetyliert 1 Tag verseift	„	„	{56,9% 57,1 „ (F)	0,27%	-9°	„	210°	3–4	—
Ebenso, jedoch bei 10 – 12° acetyliert, bei 18 – 20° verseift.										
59 (127)	1 Tag acetyliert 1 Tag verseift	fast löslich	fast löslich	55,3% (F)	0,68%	-17°	braun	$200/05^\circ$	1	30,5
60 (128)	1 Tag acetyliert 2 Tage verseift	löslich	löslich	55,4% (F)	0,44%	-11°	gelblich	$200/05^\circ$	1	38,7
61 (129)	2 Tage acetyliert 2 Tage verseift	„	„	{56,7% 55,8 „ (F)	—	-10°	farblos	$215/18^\circ$	1	21,6
62 (130)	2 Tage acetyliert 4 Tage verseift	„	„	54,4% (F)	—	-2°	„	$215/20^\circ$	1	18,6
63 (131)	3 Tage acetyliert bei 10 – 19° 2 Tage verseift bei 20°	„	„	{56,4% 56,6 „ (F)	—	-4°	„	$215/20^\circ$	1	12,3
64 (132)	3 Tage acetyliert bei 10 – 19° 3 Tage verseift bei 20°	„	„	55,2% (F)	—	-5°	„	$210/15^\circ$	1	13,8

Tabelle X. mit 300% Anhydrid.

Ansatz: 5 g Baumw., 15 Anhydrid, 20 Essigessig (99,5%) und 0,5 g H₂SO₄. Wassermischung zum Verseifen wie Tabelle IX.

Nr. Journ. Nr.)	Behandlung bei 20/22°	Löslichkeit in		Essigsäure	H ₂ SO ₄	Polar. [α] _D	beim Erhitzen		Filmgüte
		CHCl ₃	Aceton				120°	Schmelzpunkt	
65 (65)	2 Tage acetyliert 2 Tage verseift	fast löslich	größtenteils löslich	58,5%	Spur	- 12°	farblos	230/35°	1-2
66 (66)	2 Tage acetyliert 4 Tage verseift	löslich	"	56,5%	"	- 4°	"	240/45°	1
67 (67)	2 Tage acetyliert 7 Tage verseift	fast löslich	"	53,5%	0,20%	+ 5°	"	210/15°	1

überraschend, wie glatt und sicher diese guten Sekundärprodukte entstehen, deren Essigsäuregehalte innerhalb weiter Grenzen von 57,3—50,9% schwanken dürfen. Noch bessere Acetate erhält man bei niedriger Temperatur, namentlich beim Acetylieren (10 bis 12°), nach den Nr. 59—64 der zweiten Reihe der Tabelle IX; die Viscositäten 4%iger Acetonlösungen, welche bei Nr. 53—55 4—5 betragen, steigen bei Nr. 59—62 auf 18,6—39,5. Umgekehrt gibt Acetylieren und Verseifen bei 35° mit denselben Ansätzen Acetate von geringerer Filmgüte, während die Zusammensetzung eine ähnliche ist. — In Essigäther waren alle diese Produkte nur unvollständig löslich, dagegen durchweg löslich in alkoholhaltigem Chloroform.

Durch Vermehrung des Essigsäureanhydrids auf 300% statt 240% bei 10% H₂SO₄, wird das Ergebnis anders. Die Zusammensetzung der betr. Primäracetate ist aus den Nr. 35—38 der Tabelle V (S. 77) zu erschen, wonach sie bei 1—2tägiger Acetylierungsdauer bei 20—22° ähnlich wie die mit 240% Anhydrid entstehenden Primäracetate arm an Essigsäure und reich an Schwefelsäure sind. Aber ihr Charakter ist ein etwas anderer, die Verseifung nach D. R. P.

252 706 geht sichtlich träger vonstatten, und die verseifbaren Acetate besitzen bei gleichem Essigsäuregehalte nicht die volle Acetonlöslichkeit; auch ihre spezifische Drehung geht weniger nach links und die Schmelzpunkte liegen höher, wie die Beispiele der Tabelle X zeigen.

Wird endlich mit 400% Essigsäureanhydrid, wie es für normale Triacetate üblich ist, sonst wie oben acetyliert, so genügt die im Patent 252 706 angegebene Menge Wasser nicht mehr zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids, so daß keine Verseifung zustande kommt und die Acetolyse ihren Fortgang nimmt.

Das Essigsäureverfahren. Nach dem französischen Patent 455 117 und den deutschen Anmeldungen V. 10 689 und V. 11 079 (S. 83) gewinnt der „Verein für chemische Industrie in Frankfurt a. M.“ aus primären Triacetaten durch etwa 20stündiges Erhitzen mit 10 Teilen 90—95%iger Essigsäure auf 100—110° Sekundäracetate, welche sich viscos in Essigäther lösen. Die Patente betonen die Löslichkeit in Essigäther, wichtiger dürfte aber die Löslichkeit in Aceton sein, welche bei der Umwandlung jeuer vorausgeht. Man

Tabelle XI.

Primäracetat mit 10—12 Teilen 95proz. Essigsäure auf 98° erhitzt.

Nr. (Tab.)	Primäracetat			Dauer des Erhitzens	Löslichkeit in			Acetonfilm		Beim Erhitzen	Filmgüte	Viscosität der 4proz. Acetonlös.
	Essigsäure	H ₂ SO ₄	Filmgüte		CHCl ₃	Aceton	Essigessig	Essigsäure	Polar [α] _D			
68 (19 d. Tab. II)	60,6%	0,67%	1	12 ^h	löslich	z. großen Teil löslich	zum Teil löslich	57,7% (0,32 H ₂ SO ₄)	19°	Schmelzpunkt 215/20°	1	—
"	"	"	"	24 ^h	"	größtenteils löslich	"	{57,0% 57,4,,	- 16°	bei 250° sinternd	1	38,4
"	"	"	"	36 ^h	"	löslich	fast löslich	56,2%	- 12°	"	1	38,4
"	"	"	"	60 ^h	"	"	ganz löslich	54,4%	- 9°	bei 250° fest	1	—
"	"	"	"	96 ^h	"	"	unvollkommen löslich	51,2%	+ 2°	"	1	—
69 (14 d. Tab. II)	61,2%	0,40%	1-2	48 ^h	—	"	ganz löslich	55,3%	- 1°	"	1	—
"	"	"	"	72 ^h	löslich	90—95% löslich	"	49,3%	± 0°	bei 250° sinternd	1	17,6
70 (13 d. Tab. I)	54,2%	0	1	8 ^h	"	fast löslich	zum Teil löslich	54,4%	- 17°	Schmelzpunkt 240/45°	1	67,5
"	"	"	"	24 ^h	"	löslich	"	{53,2% 52,7,,	- 8°	bei 250° sinternd	1	—
"	"	"	"	60 ^h	"	"	fast unlöslich	50,8%	+ 2°	"	1	—
"	"	"	"	96 ^h	"	zu 1/2 löslich	unlöslich	42,4%	—	bei 250° fest	1	—

kann von trockenen Primäracetaten ausgehen oder auch von den fertigen Acetylverzeugsnissen, deren Essigsäure- und Essigsäureanhydrid durch Zusatz von verdünnter Essigsäure auf 90—95% eingestellt, und deren Schwefelsäurekatalysator durch essigsäures Natrium unwirksam gemacht wird. Das Primäracetat soll aufgelöst sein; die starke Essigsäure wirkt auch bei der hohen Temperatur nicht molekülverkleinernd. Über die chemischen Vorgänge bei der Umwandlung, insonderheit über eine etwaige Verseifung, welche die Anwesenheit von Wasser voraussetzt, gibt die Patentschrift keine Auskunft.

Zu meinen Versuchen diente ein großer Wassertrockenschrank mit gleichmäßiger Innentemperatur von 98°; die Umsetzung dauert bei 98° etwas länger als bei 100—110°, gestattet aber ihre Stufen besser zu verfolgen. Verschiedene Primäracetate verhalten sich nicht gleich, hochmolekulare lösen sich in 10—12 Teilen heißer Essigsäure nicht klar auf, verschleimen aber stark, so daß die Umwandlung dennoch eintritt. Zu 3—5 g trockenes Primäracetat wurden mit der 10—12fachen Menge Essigsäure und 1—2 g kristallisiertem Natriumacetat (zur Bindung abgespaltener H_2SO_4) bestimnte Zeiten erhitzt, mit Wasser gefällt, trocken mit reinem Handelsaceton erschöpfend ausgezogen und Acetfilm und Rückstand gewogen; analysiert wurden meist die dünnen völlig entwässerten Acetonfilme.

Versuche mit 95%iger Essigsäure gibt die Tabelle XI. Die ersten fünf Versuche Nr. 68 verfolgen die Umsetzung des vortrefflichen Triacetats Lederers Nr. 19, Tabelle II, mit 60,6% Essigsäure und 0,67% gebundener Schwefelsäure, im Verlaufe eines 12—96-tündigen Erhitzens. Nach 24 h ist das meiste, nach 36—96 h alles in Aceton löslich. Von Anfang an hat Verseifung eingesetzt; schon nach 12 h, wenn noch längst nicht alles sich in Aceton auflöst, ist der Essigsäuregehalt um 3% gesunken, volle Acetonlöslichkeit ist erst mit der Abspaltung von 4,4% Essigsäure erreicht und noch mit 51,2% Essigsäure vorhanden. Beweis, daß auch bei diesem Essigsäureverfahren die Acetonlöslichkeit an die Verseifung gebunden ist. Noch leichter spaltete das von mir hergestellte Triacetat Nr. 69 Essigsäure ab und wurde in Aceton und in Essigester löslich. Ein sehr essigsäurearmes und schwefelsäurefreies Primäracetat einer Fabrik, Nr. 70, war nach Abspaltung von nur 1% Essigsäure, nach 24 h, ganz acetonlöslich, was für eine bloße Umkagerung ohne wesentliche Verseifung sprechen könnte, wenn nicht schon das Primäracetat mit seinen nur 54,2% Essigsäure zur größeren Hälfte acetonlöslich wäre (Tabelle II, Nr. 13). Bei 50% Essigsäure scheint überall die untere Grenze der Acetonlöslichkeit zu liegen. Die volle Löslichkeit in Essigester wird nur selten, bei etwa 55% Essigsäuregehalt, erreicht. Sämtliche acetonlösliche Präparate geben hochviscose Lösungen und Filme erster Güte.

Weitere Versuche mit anderen trockenen Triacetaten, auch sulfoacetatreichen, haben keine neuen Gesichtspunkte ergeben, so daß sich ihre Aufzählung erübrigt; wenn sie gute Chloroformfilme bilden, so bilden auch die Verseifungsprodukte gute Acetonfilme.

zuweilen scheinen diese noch besser zu sein als jene (Nr. 69), jedenfalls sind sie nicht schlechter, so daß also eine Molekülverkleinerung durch das Erhitzen mit 95er Essigsäure nicht eintritt. Die Viscosität 4%iger Acetonlösungen schwankte zwischen 5—50, ausnahmsweise stieg sie bei Nr. 70 auf 67,5, und bei einem anderen Präparat aus einer Fabrik auf 152. Die Acetate aus Hydrocellulose (Tabelle VI) reagieren etwas leichter mit 95er Essigsäure, und die Viscositäten der acetonlöslichen Umwandlungsprodukte stehen denjenigen aus Celluloseacetaten etwas nach, jedoch wurden Viscositäten von 5,7 bis 7,8 erzielt.

Weniger gut wirkt nach meinen Erfahrungen 90%ige Essigsäure bei 98°, sie verseift etwas stärker als 95%ige, volle Acetonlöslichkeit wurde selten erreicht. Die Arbeit mit 95er Säure ist in der Sicherheit der Herstellung acetonlöslicher hochmolekularer Acetate dem Verfahren des D. R. P. 252 706 noch überlegen.

Acetonlöslichkeit durch Anilin. Schering & Loese setzen in ihrem englischen Patent 27 227 (1912) und dem entsprechenden französischen 452 374 essigsäurearme, in Aceton nur wenig lösliche, Primäracetate mit 55—59% Essigsäuregehalt durch mehrstündiges Erhitzen mit Anilin auf 190°, rascher unter Zusatz von Anilinsphosphat als Katalysator, in aceton- und essigätherlösliche Produkte um; und sie finden, daß dabei Essigsäure bis etwa zum Diacetat (48,8% Essigsäure) abgespalten wird. Meine Versuche bestätigen im allgemeinen diesen Befund, auch für essigsäurereiche normale Triacetate, die nach 60stündigem Erhitzen mit Anilin auf 98° schon bei 58,7—56% Essigsäuregehalt acetonlöslich wurden, also bei einem Essigsäuregehalt des acetonunlöslichen Primäracetates der Schering-Looseschen Patente, aber sie lösten sich nicht in Essigäther. Die Verseifung setzt schon ein, die volle Acetonlöslichkeit erreicht ist; sie vollzieht sich auch bei völligem Ausschluß von Wasser durch Bildung von Acetanilid: $R(OC_2H_5)_3 + C_6H_5 \cdot NH_2 = ROH + C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5O)$, welches aus den Waschlösungen der Umwandlungsprodukte durch Ausschütteln mit Äther leicht isoliert werden kann. Anilin löst Celluloseacetate leichter als 95er Essigsäure, wirkt aber langsamer, auch mit Katalysator; HCl-Anilin beschleunigt besser als Anilinsphosphat.

Je 3—4 g Primäracetat wurden mit der 10fachen Menge frisch destilliertem Anilin, die zur Lösung stets ausreichte, auf 98° erhitzt; bei den ersten vier Versuchen der Tabelle XII war das Acetat im Vakuum entwässert und erhielt einen Zusatz von 0,3 g HCl-Anilin; die Probe Nr. 73 war nur lufttrocken und erhielt keinen Katalysator. Nach dem Erhitzen wurde das Produkt mit Alkohol gefällt und von anhängenden Anilinderesten sorgfältig getrennt. Das gute Chlorzinktriacetat Nr. 71 hat nach 40stündigem Erhitzen 3,4% Essigsäure, bei 85% Acetonlöslichkeit, abgegeben, und nach 62 h 4,8% bei fast voller Löslichkeit. Das leichter reagierende Schwefelsäureacetat Nr. 72 mit 0,73% gebundener H_2SO_4 ist nach 40 h fast, nach 60 h ganz löslich unter Verlust von 3,7 und 5,6% Essigsäure und aller Schwefelsäure. Das Präparat Nr. 73 hat nach 36 h, bei nicht völligem Abschluß des Wassers und ohne Katalysator, nur 0,9% Essigsäure

Tabelle XII.
Primäracetat und Anilin.

Nr. (Tab.)	Primäracetat			Dauer des Erhitzens	Löslichkeit		Acetonfilm (r.)			Film	Viscosität (4% in Aceton)
	Essigsäure	H_2SO_4	Film		$CHCl_3$	in Aceton	Essigsäure	Polar. [α] D	Erhitzt		
71 (3 d. Tab. I)	62,4	0	1	40 ^h	—	85% löslich (echt)	59,0%	—	bei 250° fest	1	—
"	"	"	"	62 ^h	löslich	fast ganz löslich (echt)	57,6%	—	"	1	170
72 (16 d. Tab. II)	61,3	0,73	1—2	40 ^h	"	"	50,5%	—	Schmelz- punkt 238/42°	1	—
"	"	"	"	60 ^h	"	ganz löslich (echt)	56,3%	— 11°	Schmelz- punkt 225/35°	1	13,9
73 (19 d. Tab. II)	60,6	0,67	1	36 ^h (ohne Ka- talyator)	"	45% löslich (echt)	50,7%	—	—	2—3	—
"	"	"	"	60 ^h (ohne Ka- talyator)	"	ganz löslich (echt)	58,7%	—	—	1—2	—

verloren und enthält 45% Acetonlösliches, aber im Gegensatz zum Primäracetat in echt löslicher Form, vgl. Tabelle VIII, Nr. 19; nach 60 h löst es sich ganz. Die Acetonfilme der ersten vier Versuche der Tabelle XII sind erster Güte, und die Viscositäten der 4%igen Acetonlösungen erreichen in einem Falle den ungewöhnlich hohen Wert 170.

Die Knollpatente. Der Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen sind durch D. R. P. 297 504 und vier Zusatzpatente (1912) mehrere Verfahren geschützt, acetonunlösliche Primäracetate löslich zu machen. Das Hauptpatent D. R. P. 297 504 erhebt ein rohes Acetylierungs-

gemisch mit wenig Wasser und schwach hydrolysierenden Sulfaten als Katalysatoren; das Wasser hat wie immer das überschüssige Anhydrid unschädlich zu machen. Hat man das Primäracetat mit Hilfe freier Schwefelsäure hergestellt, so wird sie vor der Hydrolyse (Verseifung) mit Kalium- oder Natriumacetat zu Bisulfat, nicht zu K_2SO_4 oder Na_2SO_4 , oder mit schwachen organischen Basen wie Methylamin zu Neutralsulfat gebunden. Das Patent sieht in der Abwesenheit freier H_2SO_4 bei der Hydrolyse eine wesentliche Verbesserung der älteren Arbeit Miles', weil die Sulfate das Acetatmolekül weniger aufspalten als die starke freie Säure. Statt vom

Tabelle XIII.
Hydrolyse mit schwachen Katalysatoren nach D. R. P. 297 504 (Kade & Co.)
R = Rohprodukt, F = Acetonfilm.

Nr. (Journ.- Nr.)	Behandlung, je 5 g Cellulose	Dauer des		Löslichkeit in		Essigsäure	Schwefel- säure	Polari- meter	Acetonfilm		
		Aceto- lysiereus	Hydro- lysiereus	CHCl ₃ (Filmgüte)	Aceton				Güte	Viscosität 1% in Aceton	Schmelz- punkt
74 (337 u. 338)	Acetylierung: 20g Anhydrid, 20g Eis- essig (98/100), 0,17 g H_2SO_4 bei 20/25° Hydrolyse: Rohmischung mit 3,5 g Wasser, 3,5 g Eisessig u. alle H_2SO_4 mit Natrium- acetat zu Na_2SO_4 gebunden, bei 65/70°	6h	—	ver- schleimt	größtenteils löslich, unecht	59,7 (R)	1,68%	—	3—4	—	—
		3h	6h	löslich (1)	..	59,4 (R)	1,22%	— 18°	2—3	—	175/80°
		3h	20h	nicht ganz löslich	90% löslich, unecht	57,6 (R)	—	—	3—4	—	—
		3h	44h	löslich	85% löslich, fast echt	—	—	—	3—4	—	—
		3h	92h	nicht ganz löslich	95% löslich, fast echt	—	—	—	3	—	—
75 (339)	Acetylierung: 18g Anhydrid, 20g Eis- essig (98/100), 0,17 g H_2SO_4 bei 16/20° Hydrolyse: wie oben, jedoch die H_2SO_4 mit Natrium- acetat zu Bisulfat, 0,20 g $NaHSO_4$ ge- bunden, bei 65/70°	24h	24h	löslich (1)	wenig löslich, unecht	160,1 (R) 59,2 (F)	1,42%	— 20°	2—3	—	—
		24h	48h	löslich	85% löslich, fast echt	57,9 (R) 56,7 (F)	0,08%	16°	1—2	39	250 gesamt.
		24h	3 Tage	löslich (1)	löslich, echt	56,9 (R) 55,3 (F)	—	— 13° (F)	1—2	45	250° fest
		24h	5 "	löslich (1)	" "	56,5 (R) 54,5 (F)	—	— 9° (F)	1	37	250° "
		1 Tag bei 18/20° 1 " " 65/70° mit Wassermischung ohne Acetat	1 Tag 1 Tag	dünn wie Wasser, durch Wasser gefällt							
76 (345)	Acetylierung: 20g Anhydrid, 25g Eis- essig (98/100), 0,5 g H_2SO_4 bei 18/20° Hydrolyse: 3,5 g Wasser + 3,5 g Eisessig + Natrium- acetat, so daß neben Na_2SO_4 0,24 g Bi- sulfat $NaHSO_4$ ver- bleiben, bei 65/70°	1 Tag 18/20	1 Tag	löslich (1)	größtenteils löslich, fast echt	58,4 (R) 57,5 (F)	0,20%	— 21° (F)	1—2	34	250° gesamt
		1 Tag	3 Tage	löslich (1)	löslich, echt	57,4 (R) 54,2 (F)	—	— 21° (F)	1	20	225/30°
		1 "	5 "	löslich (1)	" "	57,1 (R) 55,8 (F)	—	— 13° (F)	1	24	250° schmelz
		6 Tage	—	unlöslich	unlöslich	36,8%	7,1%	—	—	—	140/45°
77 (290)	Acetylierung: 25g Anhydrid, 20g Eis- essig (98/100), 1g Me- thylaminsulfat, bei 35/40° Hydrolyse: Roh- mischung mit 4 g Was- ser, bei 35/40°	6 "	6 Tage	löslich (1)	löslich echt	54,5%	0,76%	—	1	—	175/80°
		12 Tage	—	nicht ganz löslich	nicht ganz löslich	48,7%	4,22%	—	4	—	180/35°
78 (288)	Acetylierung: wie 77, jedoch 5 g Diäthylaminsulfat, 35/40° Hydrolyse: wie 77	12 "	16h	löslich (1)	fast löslich (unecht)	56,5%	1,51%	—	4	—	165/70°
		—	22h	—	nicht ganz lös- lich (unecht)	54,3%	—	—	4	—	220/25°
79 (294)	2 1/2 g trockenes Methyl- aminsulfat (58,5% Essigs., 1,22% H_2SO_4) mit 50 g Eisessig, 1 g Wasser und 0,5 g Me- thylaminsulfat, bei 35 bis 40°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80 (293)	Ein ähnliches Methyl- aminsulfat (55,7% Essigs., 1,9% H_2SO_4) ebenso, jedoch 2 g Wasser	—	45h	löslich	..	51,3%	—	—	3—4	—	235/40°

rohen Acetylierungsgemisch kann man auch von den ausgefallenen trockenen Primäracetaten ausgehen, diese in Eisessig lösen (oder mit anderen Flüssigkeiten nur aufquellen, und dann Wasser und einen schwach wirkenden Katalysator zusetzen. Die Erfinder geben an, daß hier die Acetonlöslichkeit ohne nennenswerte Verseifung, nur durch „Umlagerung“ zustande komme, und dieser Angabe wohl verdankt das Patent seinen weiten Geltungsbereich, der oft schwer gegen andere Patente abzugrenzen ist.

In der Tabelle XIII sind einige meiner Versuche nach dem Knollpatent mitgeteilt. Nr. 74 wurde mit der geringst möglichen Schwefelsäuremenge, 3,5% auf 100 Cellulose, acetyliert, und dann die gesamte Säure mit essigsaurem Natrium zu neutralem Sulfat gebunden, also ohne Katalysator hydrolysiert; in 6—92^h bei 65—70° trat bei geringer Verseifung keine echte Acetonlöslichkeit ein. In Nr. 75 wurde bei sonst gleicher Arbeit die Schwefelsäure nur in Bisulfat übergeführt; die Hydrolyse mit 0,20 g NaHSO₄ ergab nach 3—5tägiger Behandlung bei 65—70° volle und echte Acetonlöslichkeit. Da die Acetylierung mit der geringen Schwefelsäuremenge trübe, wenn auch faserfreie Pasten lieferte, erhöhte ich bei Nr. 76 die Säure auf 10%, erzielte klare Lösung und neutralisierte zur Hydrolyse so weit mit essigsaurem Natrium, daß 0,24 g Natriumbisulfat verblieben; das Ergebnis war echte Acetonlöslichkeit nach 3—5tägiger Hydrolyse bei 65—70°. Die Angaben der Patentschrift konnten noch darin bestätigt werden, daß Natriumbisulfat gemäßigter hydrolysiert als freie Schwefelsäure und noch weniger molekülsplattend wirkt, denn das acetonlösliche Acetat besitzt durchweg höhere Viscositäten als dasjenige nach Miles, selbst wenn letzteres bei niedriger Temperatur hergestellt wird, nach Tabelle IX, S. 83. Nur hinsichtlich der Verseifung weiche ich von Patent 297 504 ab, die Acetonlöslichkeit ist, wie immer, auch hier mit einer Abgabe von 2—4% Essigsäure des Primäracetats verbunden; der Grad der Verseifung ist etwas geringer als mit freier Schwefelsäure. Die Abgabe von Essigsäure ist aber durch Parallelanalysen völlig sichergestellt. Entsprechend der geringeren Verseifung sinkt auch die Drehung weniger, nur bis -10°, und selbst mit $[\alpha]_D^{20} = -21^\circ$, bei etwa 56% Essigsäuregehalt ist ein tadelloses Präparat erzielt worden (Nr. 76).

Weniger glücklich waren meine mehrfach abgeänderten Versuche mit Methylamin- und Diäthylaminsulfat als Katalysatoren, von denen die Tabelle XIII in den Nr. 77—80 nur einige wiedergibt. Mit dem Ansatz: 25 g Anhydrid, 20 g Eisessig und 1 g Methylaminsulfat auf 5 g Cellulose entstand durch Fällung mit Wasser (vermutlich nicht unverändert) ein Primäracetat mit nur 36,8% Essigsäure und 7,1% (!) gebundener Schwefelsäure, und daraus durch Hydrolysieren mit 4 g Wasser ein tadelloses acetonlösliches Sekundärprodukt mit 54,5% Essigsäure und 0,76% H₂SO₄, die Erhöhung des Essigsäuregehalt hat in der Verminderung des Sulfacetats ihre Ursache. Diäthylaminsulfat wirkt träger als Methylaminsulfat. Bei den meisten anderen Versuchen blieb aber die volle Acetonlöslichkeit aus, und fast immer dann, wenn von trockenen Primäracetaten ausgegangen wurde; das unecht Acetonlösliche gab schlechte Filme.

Das Zusatzpatent 305 348 erhitzt trockene Primäracetate mit 9 Teilen etwa 94%iger Essigsäure usw., ohne Katalysatoren, oder auch die rohen Acetylierungsgemische, deren Anhydrid durch Wasser zerstört und deren freie Schwefelsäure durch Natriumacetat in Na₂SO₄ umgewandelt ist. Das Verfahren stimmt im wesentlichen mit dem bereits beschriebenen „Essigsäureverfahren“ überein; es erzielt die Acetonlöslichkeit, entgegen den Angaben der Patentschrift, nur unter teilweiser Verseifung.

Das Zusatzpatent 306 131 (vom 2./8. 1912) erstrebt Acetonlöslichkeit bei völligem Ausschluß von Wasser, durch Erhitzen trockener oder im Acetylierungsgemisch gelöster Primäracetate mit

Eisessig, Alkohol, Glycerin usw. mit und ohne schwache Katalysatoren, ähnlich wie es Schering & Loose mit wasserfreiem Anilin ausführen (s. oben). Da hier bei Ausschluß von Wasser eine Verseifung des Primäracetats kaum möglich erscheint, habe ich diese Patentschrift sehr eingehend nachgeprüft. Mit Eisessig, ohne Wasser. Die trockenen Primäracetate wurden im Vakuum über Schwefelsäure entwässert und mit absolutem chemisch reinem Eisessig auf 98° erhitzt; der Eisessig war von der Firma Kahlbaum besonders hergestellt und zeigte beim Titrieren den Gehalt von 99,9% an.

Nach 62stündigem Erhitzen enthielten die Produkte nur 15—30% in Aceton lösliche Anteile, weniger als vor dieser Behandlung; die Essigsäuregehalte sind bei Nr. 82 und 83 infolge Abgabe an H₂SO₄, ein wenig gestiegen, bei Nr. 81 und 84 etwas gesunken, das Drehungsvermögen ist (Nr. 81) unverändert, die Schmelzpunkte liegen über 250°, wie bei den betr. Primäracetaten. Von entscheidender Wichtigkeit ist die Beschaffenheit der geringen acetonlöslichen Anteile, die Filme sind sehr brüchig, von Güte 4, sie lösen sich nur zum kleinsten Teile wieder in Aceton, sie sind nur unecht löslich, während 95%ige Essigsäure bei gleicher Behandlung die wertvollen echt acetonlöslichen verseiften Umwandlungsprodukte liefert. Meine Versuche beweisen, daß das Knollpatent 306 131 sich hinsichtlich der Wirkung von Eisessig bei vollständigem Ausschluß des Wassers auf Acetonlöslichkeit, Verseifung und Umlagerung im Irrtum befindet.

Mit Phenol. Phenol ist, wie Anilin, ein vortreffliches Lösungsmittel für Celluloseacetate; 10 Teile heißes Phenol lösen 1 Teil Acetat jeder Art leicht auf. Je 4 g Triacetat verschiedener Herkunft wurden mit 40 g frisch destilliertem reinem Phenol längere Zeit auf 98° erhitzt, in zwei Versuchsreihen; einmal die vakuumtrockenen Acetate bei völligem Abschluß von Wasser, nach Tabelle XVa; und in Parallelversuchen nach Tabelle XVb unter Zusatz von 10% Wasser auf 100 Phenol; in beiden Fällen kam noch wie beim Anilin und Eisessig je 1 g wasserfreies Natriumacetat zur Bindung abgespaltener Schwefelsäure hinzu. Bei Ausschluß von Wasser hat eine merkliche Verseifung stattgefunden, die Primäracetate haben 2—3% Essigsäure abgegeben; es entsteht anscheinend Phenolacetat, aber diese Verseifung geht sehr träge voran. Trotz dieser Verseifung ist in keinem Falle volle Acetonlöslichkeit erreicht worden, die acetonlöslichen Anteile sind unecht löslich und geben schlechte Filme. Besonders lehrreich ist das Verhalten der Nr. 88; nach 70-, 100- und 140stündigem Erhitzen ist der Essigsäuregehalt von 60,6% auf 58,5% und 58,3% gesunken und die unechte Löslichkeit auf 70%, 80% und 80% gestiegen; die Güte der Acetonfilme, welche sonst bei 3—4 liegt, steigt hier auf 2—1. — Die Versuche mit wasserhaltigem Phenol nach Tabelle XVb, zum Teil mit denselben Primäracetaten angestellt, gestatten den unmittelbaren Vergleich mit Tabelle XVa. Bei den Nr. 89, 90 und 91 ist nach 92stündigem Erhitzen volle und echte Acetonlöslichkeit erreicht unter Abspaltung von 5—8% Essigsäure; die Acetonfilme sind erster Güte, die Viscosität der 4%igen Acetonlösungen ist hoch, bis 187; die Polarisationen betragen -9° bis -11° und die Schmelzpunkte sinken bis 200° herab, alles in Übereinstimmung mit dem bewährten Verfahren D. R. P. 252 706 und dem „Essigsäureverfahren“. Nur das Präparat Nr. 92 ist aus der Rolle gefallen.

Mit Amylalkohol und Glycerin. Nach D. R. P. 305 348 ist es zur Umwandlung nicht erforderlich, daß sich das Primäracetat in Lösung befindet, doch werde sie erschwert. Zur Nachprüfung wurden Amylalkohol und Glycerin gewählt, welche Triacetate nicht lösen, auch nur wenig aufquellen. Verschiedene Triacetate wurden mit 10 Teilen Isoamylalkohol (Kahlbaum) pyridinfrei und frisch über Ätzalkali destilliert, teils ohne, teils mit 6% Wasser und etwas Natriumacetat 90—175^h auf 98° erhitzt, ebenso mit 10% Wasser enthaltendem Glycerin. Wasserfreier Amylalkohol veränderte die Tri-

Tabelle XIV

mit Eisessig, ohne Wasser. 1 Teil trockenes Acetat mit 12 Teilen Eisessig und Natriumacetat.

Nr. (Tab.)	Katalysator	Primäracetate		Filmgüte	Dauer des Erhitzens	Löslichkeit in		Essigsäure	Pol $[\alpha]_D$	Filmgüte	Schmelz- punkt
		Essigsäure	H ₂ SO ₄			CHCl ₃	Aceton				
81 (I, 3)	ZnCl ₂	62,4%	0	1	62 ^h	wenig löslich	15% löslich (unecht)	60,77	-21°	4 (Acet.) 1 (CHCl ₃)	bei 250° fest
82 (IV, 31)	H ₂ SO ₄	60,8%	1,27%	1	62 ^h	löslich	25% löslich unecht	61,1% (0,06H ₂ SO ₄)	—	4 (Acet.) 1 (CHCl ₃)	—
83	Methylamin- sulfat	60,7%	0,77%	1	62 ^h	nur teilweise löslich	18% löslich (unecht)	61,2%	—	4 (Acet.) 1—2 (CHCl ₃)	—
84 (VI, 42)	aus Hydrocell. mit H ₂ SO ₄	62,4%	0,45%	1—2	62 ^h	löslich	30% löslich (unecht)	61,4% (0,04H ₂ SO ₄)	—	4 (Acet.) 1 (CHCl ₃)	—

Tabelle XVa

mit Phenol, ohne Wasser. 1 Teil wasserfreies Acetat mit 10 Teilen Phenol und Natriumacetat auf 98° erhitzt.

Nr. (Tab.)	Primäracetat			Filmgüte	Dauer des Erhitzens	Löslichkeit in		Essigsäure	Pol. [α] _D	Filmgüte	Viscosität (4% in Aceton)	Schmelz- punkt
	Katalysator	Essigsäure	H ₂ SO ₄			CHCl ₃	Aceton					
85	ZnCl ₂	62,2%	0	1	72 ^h	löslich	30% lösl. (unecht)	60,8%	— 15°	3 Acet. 1 CHCl ₃	—	bei 250° fest
86 (II, 16)	H ₂ SO ₄	61,3%	0,73	1—2	72 ^h	"	25—60% löslich (unecht)	58,8%	— 13°	4 Acet. 1 CHCl ₃	—	"
87 (aus Hydro- cellulose)	"	60,8%	0,91	1	72 ^h	"	35% lösl. (unecht)	58,3%	— 16°	3 Acet.	—	bei 250° gesint.
88a (II, 19)	"	60,6%	0,67	"	70 ^h	"	70% lösl. (unecht)	58,9%	— 19°	2—3 Acet. 1 CHCl ₃	—	230/40°
88b (II, 19)	"	"	"	"	100 ^h	"	80% lösl. (unecht)	58,5%	—	1—2 Acet.	—	225/40°
88c (II, 19)	"	"	"	"	140 ^h	"	80% lösl. (unecht)	56,0%	— 17°	2 Acet. 1 CHCl ₃	—	225/40°

Tabelle XVb

mit wasserhaltigem Phenol. Acetat mit 10 Teilen Phenol, 1 Teil Wasser und Natriumacetat auf 98° erhitzt.

89 (XVa 86)	ZnCl ₂	63,2%	0	1	92 ^h	löslich	ganz lösl. (echt)	57,5%	— 9°	1	187	bei 250° fest
90 (XVa 87)	H ₂ SO ₄	61,3%	0,73%	1—2	92 ^h	"	"	55,8%	— 11°	1	21,8	210/15°
91 (XVa 88)	"	60,8%	0,91%	1	92 ^h	"	"	52,0%	— 9°	1	17,2	200,05°
92 (III, 22)	Methyl- aminsulfat	60,8%	0,99%	"	92 ^h	unvollst. löslich	50% löslich	53,0%	— 10°	3—4 Acet.	—	240,5°

acetate nicht, Essigsäuregehalt und Drehung nahmen gar nicht ab. die ursprünglich unechte Löslichkeit war nicht verstärkt, die Chloroformlöslichkeit geblieben, die Filmgüte etwas verschlechtert; und nicht wesentlich anders fielen die Versuche mit wasserhaltigem Amylalkohol und mit Glyocerin aus. Auf eine Wiedergabe der einzelnen Versuche kann verzichtet werden. Es folgt aus diesen Versuchen, daß trockene Triacetate durch Erhitzen mit nicht lösenden Flüssigkeiten weder verseift noch durch Umlagerung in acetoniösliche Reduktionsacetate umgesetzt werden.

Mit wasserfreiem Äthylalkohol will das D. R. P. 306 131 acetoniösliche Acetate acetoniöslich machen, und zwar mit wenig Alkohol, 1½—2 Teilen auf 1 Teil Acetat, der im wesentlichen nur die Aufgabe habe, das überschüssige Essigsäureanhydrid des Acetylierungsgemisches fortzuschaffen: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ im Gegensatz zu der französischen Patentschrift 428 554, welche durch den Alkohol mit dem Eisessig Wasser bildet: $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Auch trockene Triacetate sollen mit 1—2 Teilen absolutem Alkohol, statt mit Eisessig erhitzt, acetoniöslich werden. Meine Versuche hatten merkwürdige Ergebnisse, über die ich später berichten werde.

Mineralsäuren verseifen Celluloseacetate, nicht bloß schwefelsäurehaltige, ziemlich leicht, und schon 1905 haben Bayer & Co. ein Zusatzpatent zu D. R. P. 252 706 angemeldet, durch mehrstündiges Stehenlassen von trockenen Schwefelsäure-Triacetaten mit 10%igen Mineralsäuren bei Zimmertemperatur acetoniösliche Acetate herzustellen. Ich bin mit solchen Versuchen nicht erfolgreich gewesen, die Acetate hatten zwar wenig oder viel Essigsäure verloren, aber keins dieser Verseifungsprodukte, auch solcher mit 10%iger H₂SO₄, war acetoniöslich.

In der Tabelle XVI sind die besten acetoniöslichen Sekundäracetate, nach ihrem Herstellungsverfahren und nach Essigsäuregehalt geordnet, zusammengestellt. Danach bewegen sich die Essigsäuregehalte in den weiten Grenzen von 57,6—50,8%, am meisten sinken sie bei den Reihen 1 (Verfahren D. R. P. 252 706) und 3 (Essigsäureverfahren), während sie bei den Reihen 2 (D. R. P. 297 504) und 4 (Anilinverfahren) hoch bleiben und weniger schwanken. Die Drehungen sinken im allgemeinen mit der Essigsäure, sie gehen in Reihe 1 von —21° des Primäracetats über 0 bis + 9° zurück, in Reihe 3 bis + 2°, aber beim Vergleich unserer Reihen finden sich bei gleichen Essigsäuregehalten große Unstimmigkeiten, die auch bestehen bleiben, wenn man die Unsicherheit der Polarisation in Betracht zieht; namentlich in Reihe 2 sind die Drehungen wesentlich höher als in den übrigen. Die Schmelzpunkte liegen niedriger als bei

den schwefelsäurearmen Primäracetaten, sie sinken in Reihe 1 und 5 bis 200°, während die Acetate der Reihen 3 und 2 bei 250° noch ungeschmolzen und kaum gesintert sind. Die größten Verschiedenheiten weisen die Viscositäten der 4%igen Acetonlösungen auf, vor 4,7—44, ja bis 187, alles bei erster Filmgüte, Beweis daß es unmöglich ist, diese hochmolekularen Stoffe unter einfache Regeln zu bringen. Jedenfalls sind die nach verschiedenen Verfahren hergestellten acetoniöslichen Sekundäracetate von gleicher analytischer Zusammensetzung nicht identisch, nur darin besteht Übereinstimmung bei allen 23 Nummern der Tabelle XVI, daß sie durch teilweise Ver-

Tabelle XVI.

Die besten acetoniöslichen Sekundäracetate.

Tab. Nr.	Verfahren	Essigsäure	Pol.	Schmelzpkt.	Viscosität
Reihe 1	nach D.R.Pat.				
IX 53	252 706	57,2%	— 9°	205/10°	4,1
" 63	"	56,6 "	— 4°	215/20°	12,3
" 61	"	55,8 "	— 10°	215/18°	21,6
" 60	"	55,4 "	— 11°	200/05°	38,7
" 64	"	55,2 "	— 5°	210/15°	13,8
" 54	"	54,6 "	+ 0°	205/10°	—
" 62	"	54,4 "	— 2°	215/20°	18,6
" 55	"	50,9 "	+ 9°	210/15°	—
Reihe 2	nach D.R.Pat.				
XIII 76d	297 504	55,8%	— 13°	250° schm.	23,5
" 75c	"	55,3 "	— 13°	b. 250° fest	44,5
" 75d	"	54,5 "	— 9°	"	37
" 76c	"	54,2 "	— 21°	225/30°	20,4
Reihe 3	Essigsäure- verfahren				
XI 68	"	56,2%	— 12°	b. 250° fest	38,4
" 69	"	55,3 "	— 1°	"	—
" 68	"	54,4 "	— 9°	"	—
" 70	"	53,0 "	— 8°	"	—
" 68	"	51,2 "	+ 2°	"	—
" 70	"	50,8 "	+ 2°	"	—
Reihe 4	Anilin- verfahren				
XII 71	"	57,6%	—	b. 250° fest	170
" 72	"	56,3 "	— 11°	225/30°	13,9
Reihe 5	Phenol- verfahren				
XV 89	"	57,5%	— 9°	b. 250° fest	187
" 90	"	55,8 "	— 11°	210/15°	21,8
" 92	"	52,0 "	— 9°	200/05°	17,2

seifung aus ihren Mutteracetaten hervorgegangen sind. Die Verseifung ist Voraussetzung der Acetonlöslichkeit, wie namentlich die stufenweisen Verseifungen der Tabellen XI, XII und XIII beweisen; nach Tabelle XI ist z. B. ein Sekundäracetat mit 57% Essigsäure noch unvollständig, mit 54,4–51,2% vollständig in Aceton löslich; und mit dem Sinken der Essigsäure auf weniger als 50% tritt wieder Unlöslichkeit in Aceton ein, während die Löslichkeit in Chloroform noch besteht. Aber durchaus nicht jede Verseifung hat Acetonlöslichkeit zur Folge, sie muß in bestimmten Richtungen verlaufen. Es liegt auf der Hand, daß das hochmolekulare Triacetat, wenn darin 3 n. Acetylgruppen gebunden sind, davon aus verschiedenen Stellungen abgehen kann, und daß auf diese Weise eine unendlich große Anzahl ungesättigter saurer Ester möglich ist, abgesehen von Polymerieen durch Molekularverkleinerung. Die gewöhnliche Verseifung durch wässrige Mineralsäuren führt zu acetonunlöslichen Produkten, und nur unter bestimmten Bedingungen erhält man lösliche, essigsäurereiche und -ärmere, und bei gleichen Essigsäuregehalten nach verschiedenen Methoden lösliche Isomere. Die Richtung, welche die Verseifung nehmen muß, ist einer näheren Erforschung noch nicht zugänglich, solange man über den Aufbau des Cellulosemoleküls und die Stellung der Hydroxylgruppen nichts Sicheres weiß. Nicht anders als bei den Cellulosenitraten; unter ihrer unendlichen Zahl gibt es ungesättigte, sogenannte Dinirate, und Zwischenstufen zwischen diesen und Trinitrat, welche in Alkohol-Äther unlöslich sind, und unter den unlöslichen Dinitraten bestehen isomere mit großen Verschiedenheiten. Einstweilen haben wir uns auf die empirische Feststellung der Tatsachen zu beschränken und müssen uns bescheiden.

Zusammenfassung.

Die guten hochmolekularen Primäracetate von technischer Brauchbarkeit sind in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften außerordentlich verschieden. Das ideale Endprodukt der Acetylierung, das reine Triacetat mit dem aus der Formel berechneten Essigsäuregehalte von 62,5% Essigsäure, erhält man mit Chlorzink als Katalysator aus 100 Teilen Cellulose mit 400 Teilen Essigsäureanhydrid und 400–500 Teilen Eisessig; mit 100% $ZnCl_2$ bei 20° in einigen Wochen, bei 10–12° in einigen Monaten; Abkürzung der Veresterung bei höheren Temperaturen führt leicht zu Molekülverkleinerung durch Acetolyse. Das gute Triacetat löst sich in reinem, leichter in alkoholhaltigem Chloroform zu hochviscosen Lösungen, nicht in Aceton. Cellulose kann also vollständig zu Triacetat verestert werden, während eine vollständige Nitrierung bis zum Triacetat auch im kleinen nicht möglich ist. Mit Schwefelsäure bleibt, wie beim Nitrieren, auch die Acetylierung unvollständig; die Essigsäuregehalte erreichen, wenn stärkere Molekülsplaltung vermieden wird, nur 59–61,5%, und gleichzeitig sind einige Zehntel Prozente, bei Gegenwart von reichlichem Schwefelsäurekatalysator ganze Prozente Schwefelsäure als Sulfoacetate in die Zusammensetzung des Esters eingetreten; die Summe beider, nach Umrechnung der H_2SO_4 in Essigsäure, bleibt um $1\frac{1}{2}$ –3% hinter dem Betrage von 62,5% zurück, weil das Acetylieren wie das Nitrieren bis zu einem bestimmten Punkte umkehrbar ist. Reine hochmolekulare Acetate frei von Sulfoacetaten sind mit Schwefelsäure nicht herstellbar; niedrige Temperatur, z. B. 4tägiges Acetylieren bei 10° mit 5–10% H_2SO_4 führen am besten zum Ziel, mit der Acetylierungszeit steigt der Gehalt an Essigsäure und sinkt der an gebundener Schwefelsäure; aber bei Verlängerung der Zeit und noch mehr bei Erhöhung der Temperatur bewirkt Schwefelsäure einen weit stärkeren acetolytischen Abbau als Chlorzink. Weit gemäßigter als mit freier Schwefelsäure verlaufen Veresterung und Acetolyse mit der an schwache Basen gebundenen Säure, z. B. mit Methylaminsulfat; man kann bei 35–50° arbeiten, braucht mit 5–10% Methylaminsulfat bei 35° einige Tage und ist der Gefahr einer unliebsamen Molekülverkleinerung weniger ausgesetzt; groß aber wird auch hier diese Gefahr bei Erhöhung der Temperatur auf 65–70°, welche endlich die Acetylierung auf Stunden abkürzt. Die Zusammensetzung der Methylaminsulfat-Acetate gleicht derjenigen der Schwefelsäure-Acetate, sie pflegen noch reicher an Sulfoacetat zu sein als diese. Dieser nie fehlende Sulfoacetatgehalt der mit schwefelsäurehaltigen Katalysatoren hergestellten Triacetate ist bisher in der Literatur nicht bekannt geworden.

Essigsäurearme reine Acetate sind als Primäracetate schwer erhältlich; mit unzureichendem Essigsäureanhydrid und Chlorzink bleibt ein Teil der Cellulose unangegriffen, und der veresterte Anteil nähert sich in der Zusammensetzung dem Triacetat; ebenso bei ungenügender Acetylierungszeit. Leicht entstehen aber ungesättigte

Ester mit wenig, auch mit viel Essigsäureanhydrid bei reichlichem Schwefelsäure- oder Methylaminsulfatkatalysator; die Essigsäure sinkt bis zum Gehalt des Diacetats (48,8%), selbst unter 40%, aber bei gleichzeitig gebundener Schwefelsäure von 2,3, ja bis 7%. Diese gemischten Ester von schleimiger Beschaffenheit können beim Ausfällen mit Wasser eine teilweise Verseifung erleiden, sie lösen sich nur zum Teil oder nicht in Chloroform, quellen damit stark auf, lösen sich aber mit steigendem Schwefelsäuregehalt in Alkohol und schließlich in Wasser. Während reine Cellulosetriacetate in Pulver- oder Filmform jahrelang haltbar sind und von kochendem Wasser nicht angegriffen werden, was auch für solche mit sehr wenig gebundener Schwefelsäure zutrifft, spalten die sulfoacethaltigen sämtlich mit kochendem Wasser Schwefelsäure ab, und die daran reichen verseifen sich auch beim trockenen Aufbewahren unter allmählichem Verlust von Essigsäure.

Alle primären Celluloseacetate geben an reines Aceton lösliche Anteile ab, am wenigsten die Chlorzink-Triacetate, viel die mit Methylaminsulfat hergestellten Präparate, oft 50 bis über 80% ihres Gewichts, ohne erkennbare Regeln. Aber bei allen von mir geprüften Primäracetaten ist die Acetonlöslichkeit keine bleibende „echte“, die Acetonfilme werden von Aceton zum zweiten- und drittentmal nur unvollständig wieder aufgenommen, und umgekehrt können die acetonunlöslichen Anteile als Chloroformfilme wieder teilweise löslich werden. Umlagerungen sind dabei nicht im Spiele. Die Acetate erinnern hier an die löslichen Stärken. Die Chloroformlöslichkeit bleibt, soweit vorhanden, überall bestehen.

Alle hochmolekularen Celluloseacetate sind als Ester schwach abgebauter Hydrocellulosen aufzufassen. Aus Hydrocellulose selbst bilden sich die Ester etwas leichter als aus Cellulose, sie geben Filme erster Güte, stehen in ihrer Viscosität ihrer Lösungen den Chlorzink- und Methylaminsulfat-Celluloseacetaten etwas nach, aber nicht den mit Schwefelsäure als Katalysator bereiteten Celluloseacetaten.

Kein Primäracetat ist acetonlöslich, sondern nur einzelne stimmte Sekundäracetate, welche stets durch teilweise Verseifung jener entstehen und ärmer an Essigsäure und fast frei von Schwefelsäure sind. Leicht verseifen 10%ige wässrige Mineralsäuren bei 20°, 1%ige bei 100°, aber in keinem Falle erhielt ich acetonlösliche Produkte auf diesem Wege. Echte und bleibende Acetonlöslichkeit ist zuerst von Miles und dem D. R. P. 252 706 erzielt worden, durch teilweise Verseifung („Hydratisieren“) essigsäurearmer und schwefelsäurereicher Primäracetate mit wenig säurehaltigem Wasser, das man in den fertigen Acetylierungssirup einführte. Das D. R. P. 297 504 verwendet mit Erfolg neben Wasser, statt der freien Schwefelsäure, Bisulfat oder an schwache Basen gebundene Säure wie Methylaminsulfat, welche weniger stark verseifen und das Molekül nicht so leicht aufspalten wie die freie Säure. Ausgezeichnete acetonlösliche Acetate lassen sich aus allen, auch aus Chlorzinkacetaten sicher herstellen durch längeres Erhitzen mit 95%iger Essigsäure; auch Erhitzen mit Anilin und mit Phenol, mit oder ohne Wasser, gibt treffliche Produkte. Die Acetonlöslichkeit ist an keinen bestimmten Verseifungsgrad gebunden, die Grenzen der Essigsäuregehalte schwanken zwischen 57,6 und 50,9%. Die Annahme Kneevenagels und der Knollpatente, Acetonlöslichkeit komme ohne Verseifung, durch eine Umlagerung zustande, ist irrtümlich und fußt auf unrichtigen Essigsäurebestimmungen. Beim Triacetat ist auch eine Umlagerung schwer verständlich. [A. 6.]

Untersuchungen des Elbwassers bei Magdeburg und Hamburg.

Von Dr. OTTO WENDEL.

Chemisches Laboratorium Dr. Hugo Schulz, Magdeburg.

(Eingeg. 8.2.1919).

Die seit 1904 begonnenen und alljährlich erweiterten Untersuchungen des Magdeburger Leitungswassers, des Hamburger Elbrohewassers bei Zollenspieker und des Hamburger Leitungswassers habe ich auch im vergangenen Jahre 1918 weitergeführt und erstatte nachstehend Bericht über die Resultate.

Meine diesbezüglichen Arbeiten siehe diese Zeitschrift¹⁾; gleichbleibende Erläuterungen sind daher nicht wiederholt, — der Bericht ist nach Möglichkeit gekürzt.

¹⁾ *Angew. Chem.* 25, 276–280, 1382 [1912]; 26, I, 171–172 [1913]; 27, I, 119–120 [1914]; 28, I, 91–92 [1915]; 29, I, 123–124 [1916]; 30, I, 89–93 [1917]; 31, I, 81–83, 85–88 [1918].