

Beiträge zur Herstellung von acetonlöslichen Celluloseacetaten.

Von

G. Kita, K. Azami, J. Kato und R. Tomihisa.

(Eingegangen am 4. August 1923)

Ueber die Herstellung von acetonlöslichen Celluloseacetaten aus primären chloroformlöslichen sind verschiedene Methoden¹ vorgeschlagen worden. Doch scheint noch heute die zuerst von Miles² zu diesem Zwecke erfundene mit ihren Modifikationen die herrschende zu sein. In der Literatur finden sich sehr viele Mitteilungen über dieselbe, und zwar gewöhnlich in Verbindung mit Patenten, während man nach einer systematischen Prüfung der Methode, einige Arbeiten ausgenommen, vergebens sucht.

Seit Jahren haben wir mittelst dieser Methode systematisch geforscht und bereits einige Ergebnisse mitgeteilt.³ In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen den Mengen der als Katalysator verwendeten Schwefelsäure, der Temperatur und der Einwirkungsdauer festzustellen, was in der Praxis von Interesse sein dürfte.

Temperaturen der Acetylierung und des Hydratisierens sind von verschiedenen Forschern mitgeteilt worden. Alle Angaben sind aber verschieden. So liegt z. B. nach Miles bei der Acetylierung die Temperatur bei 60—70° und bei 50° für das Hydratisieren, während Ost bemerkt,

¹) Knoevenagel, *Angew. Chem.* **27**, 505 (1914).

Öst, *Angew. Chem.* **32**, 83 (1919).

Auch Handbücher von Worden und Schwalbe.

²) U. S. P. 838, 350 (1904).

³) *Journ. Soc. Chem. Ind. (Tokio)*, **26**, 854 (1923).

dass zur Erzielung von guten Resultaten viel niedrigere Temperaturen nötig seien. Unsere Versuche bestätigten Ost's Behauptung und haben uns gezeigt, dass die Qualität der Produkte stark von der Temperatur abhängt.

Bei der Untersuchung haben wir die die Fehlingsche Lösung reduzierende Kraft der Produkte neben ihrer Löslichkeit, den Essigsäuregehalt und die Viskosität etwas näher studiert, um den Zusammenhang zwischen Acetylierung, Hydratisieren und Acetolyse kennen zu lernen.

Ueber die Veränderung der Kupferzahl während der Acetylierung haben schon einige Forscher Verschiedenes mitgeteilt. So schreibt z. B. Schwalbe,¹ dass die Kupferzahl der Hydrocellulose bei der Acetylierung verschwindet und Knoevenagel² beobachtete, dass die acetonlösliche Acetylcellulose eine geringere Kupferzahl als die acetonunlösliche besitzt. Auch wir konnten bestätigen, dass die Kupferzahl ein Criterium darstellt, indem sich die Kupferzahl verringert oder beinahe unverändert bleibt, nämlich ohne merkliche Tendenz zur Vermehrung, wenn sich beim Hydratisieren der Acetylcellulose deren Viskosität vermehrt, während beim Fortschreiten der Acetolyse genau das Gegenteil der Fall ist.

Bestimmungsmethoden.

Der Essigsäuregehalt wurde durch alkalische Verseifung nach Knoevenagel³ bestimmt. Obwohl auf diese Weise, wie Ost behauptet, kein zuverlässiges Resultat erzielt wird, ist diese Methode doch, wie in unserem Falle, zwecks Vergleichung sehr geeignet.

Der Schwefelsäuregehalt wurde nicht berücksichtigt. Wahrscheinlich hat er im allgemeinen nicht über 0,5% betragen.

Die Viskosität wurde mit einem modifizierten Ostwald'schen Apparat bei $20 \pm 0,1^\circ$ bestimmt und mit der des Wassers verglichen. 0,5 g Probe wurde mit 25 ccm Aceton in einem Messrohr gut gemischt und 3—4 Tage ruhig stehen gelassen, sodass sich die unlöslichen Teilchen am

¹⁾ Angew. Chem. 24, 1256 (1911).

²⁾ Angew. Chem. 27, 505 (1914).

³⁾ Angew. Chem. 27, 506 (1914).

Boden absetzen konnten. Von der oberen klaren Lösung wurde die Viskosität bestimmt.

10 ccm der zur Bestimmung der Viskosität benutzten Lösung wurde verdunstet und die Löslichkeit berechnet.

Bei der Bestimmung der Kupferzahl erwies sich die folgende Methode als die zweckmässigste.

1 g fein gemahlener, auf Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Probe wurde zwecks Quellung eine halbe Stunde lang in 20 ccm Wasser gelassen, das sich in einem Kolben von 200 ccm befand. Darauf wurde 20 ccm Fehlingscher Lösung zugesetzt, mit einem Luftpühler im kochenden Wasserbad 30 Minuten erwärmt und das reduzierte Kupferoxydul mit den Fasern zusammen in der Centrifuge getrennt. Die reduzierte Kupfermenge wurde nach der Bertrand'schen Methode¹ bestimmt, d. h. sie wurde in Ferrisulfatlösung gelöst und die dabei entstandene Ferromenge mit Permanganatlösung titriert. Die Kupferzahl ist in mg Kupfer pro g Produkt ausgedrückt. Diese Methode gibt natürlich nicht dasselbe Resultat wie die von Schwalbe. Aber bei ihr sind keine grossen Mengen Lösung mit kolloiden Fasern zu filtrieren.

Bei dieser Methode ist es, wie Baar und Bircumshaw² mitteilen, zweckmässig, die Fehlingsche Lösung nach der oben angegebenen Weise zu erhitzen, um übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die Titrierung des Kupferoxyduls in Gegenwart der Faser mit Permanganatlösung ist zwar theoretisch nicht einwandfrei, praktisch aber gut brauchbar.

Durch Versuche mit Acetaten verschiedenen Ursprungs wurde festgestellt, dass durch das obige Verfahren gut miteinander übereinstimmende Resultate erzielbar sind und man aus diesen Resultaten den Depolymerisationsgrad der Produkte gut erkennen kann.

Rohmaterialien.

Cellulose : Das für die Celluloidfabrikation bestimmte, im Vakuum auf Schwefelsäure getrocknete Baumwollpapier.

¹) Bertrand et Thomas, Guide pour les manipulations de chimie biologique, 85 (1919)

²) Advisory committee for aeronautics, Report and memoranda, No. 303, Chem. Abst. 14, 837 (1920).

Essigsäureanhydrid: 96—97%.

Eisessig: 96% iger Eisessig wurde mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang unter Rückflusskondensator gekocht und dann destilliert, 99,0—99,8%.

Ausführungsmethoden.

Bei der Acetylierung wurden Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zusammen gemischt, worauf sorgfältig Baumwollpapier zugesetzt wurde, um es gleichmässig im Säuregemisch zu verteilen. Das Ganze wurde eine Zeitlang in Eiswasser aufbewahrt, um die sonst unvermeidliche Temperaturerhöhung zu verhindern. Darauf wurde das Gemisch in einen Thermostaten gebracht, wo am Anfang der Reaktion die Temperaturerhöhung genau beobachtet, und wenn nötig, mit Eiswasser abgekühlt wurde.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auch dem Hydratisieren gewidmet. Unter Abkühlung wurde die Essigsäure tropfenweise zugesetzt, was sehr langwierig war.

Das Ausfällen der Celluloseacetate wurde nach Ost¹ ausgeführt.

Die ausgewaschenen Acetate wurden zuerst im Luftstrom bei 40° und zuletzt im Vakuum auf Schwefelsäure fertig getrocknet.

Versuch 1.

Ansatz nach Ost,¹

Acetylierung: 50g Baumwollpapier, 120g Essigsäureanhydrid, 200g Eisessig,
7,5g Schwefelsäure 66° Bé. (15% der Cellulose)

Hydratisieren: 21 ccm eines Gemisches von 10,5g Eisessig, 9g Wasser
und 1g Schwefelsäure.

Temperaturen: A. $25,5 \pm 0,8^\circ$

B. $16,5 \pm 1,5^\circ$

C. $13,4 \pm 1,4^\circ$

Nach 24 stündiger Acetylierung wurde das Gemisch hydratisiert und alle 24 Stunden ein Teil herausgenommen, ausgefällt, ausgewaschen und

¹⁾ Angew. Chem. 32, 67 (1919).

getrocknet. In den folgenden Versuchen wurde auf dieselbe Weise verfahren, wenn nichts anderes bemerkt ist.

Reihe A.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkeit	Kupferzahl	Essigsäuregehalt
102	1	1.63	92.2	28	68.88
103	2	1.30	99.1	44	58.92
104	3	1.23	100.0	52	58.23
105	4	1.07	99.3	65	54.18
106	5	0.96	91.9	65	52.23
107	6	0.93	100.0	87	54.57
108	7	0.89	94.7	93	54.27

Reihe B.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkeit	Kupferzahl	Essigsäuregehalt
111	1	2.70	100.0	24	61.32
112	2	3.14	98.3	26	62.72
113	3	3.00	97.0	27	58.89
114	4	3.00	99.1	26	58.35
115	5	2.86	100.0	29	58.20
116	6	2.50	100.0	28	57.12
117	7	2.42	100.0	30	56.61
118	8	2.17	99.3	35	52.71

Reihe C.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkeit	Kupferzahl	Essigsäuregehalt
121	1	2.31	73.6	25	56.31
122	2	3.43	90.8	22	57.72
123	3	3.46	90.5	24	58.80
124	4	3.57	95.3	21	57.42
125	5	4.14	94.8	23	56.64
126	6	3.40	89.9	25	54.75
127	7	3.30	94.1	—	53.04
128	8	3.30	75.8	25	53.73

Versuch 2.

Anatz nach Ost,¹

Acetylierung: 50g Baumwollpapier, 250g Eisessig, 250g Essigsäureanhydrid, 5g Schwefelsäure. (10% der Cellulose)

Hydratisieren: 45g Eisessig, 45g Wasser.

Temperaturen: A. $27 \pm 1,5^\circ\text{C}$ B. $17 \pm 1,5^\circ$ C. $12 \pm 1,5^\circ$

Reihe A.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
131	1	1.14	74.3	39	64.80	231°
132	2	1.30	96.9	43	63.42	230°
133	3	1.29	95.1	49	62.43	230°
134	4	1.29	94.5	42	56.64	195°
135	5	1.29	95.9	41	57.42	202°
136	6	1.31	96.6	40	56.40	198°
137	7	1.43	94.5	38	55.71	212°
138	8	1.43	95.9	40	54.39	205°
139	9	1.21	86.7	44	52.86	207°
140	10	1.00	67.8	45	51.03	206°

¹⁾ Angew. Chem. 32, 69 (1919); Okada, Mitteilung aus der Kaiserl. Chem. Techn. Versuchsanstalt zu Osaka (Osaka Kogyo-Shikenjo-Hokoku) Vol. III. Nr. 1, (1922).

Reihe B.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt.
141	1	2.57	76.4	20	64.47	111°
142	2	3.46	92.7	20	63.24	—
143	3	3.43	89.9	27	63.24	—
144	4	3.86	97.2	16	62.76	—
145	5	3.86	94.8	22	60.60	—
146	6	3.00	79.1	19	60.06	—
147	7	3.43	90.9	21	59.76	—
148	8	3.86	98.4	21	59.76	—
149	9	4.00	100.0	21	59.13	—
150	10	3.86	100.0	21	58.56	120°

Reihe C.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt.
151	1	5.79	95.4	20	63.17	167°
152	2	4.43	83.2	18	58.17	165°
153	3	6.43	95.8	20	60.84	165°
154	4	7.14	88.4	18	57.24	165°
155	5	6.43	93.1	23	56.82	175°
156	6	7.43	95.0	15	59.46	176°
157	7	7.40	93.2	18	57.72	176°
158	8	7.14	95.2	20	59.96	178°
159	9	6.40	92.2	20	55.71	175°
160	10	5.81	91.3	20	58.68	180°

Aus beiden Versuchen kann man leicht den Einfluss der Temperatur ersehen. Bei Reihe A verringert sich die Viskosität oder vermehrt sich wenigstens nicht, während die Kupferzahl mit der Zeit zunimmt. Bei den Reihen B und C ist das Umgekehrte der Fall.

In den folgenden zwei Versuchen haben wir bei 20—25° bzw. 12,5—14°, acetyliert und den Einfluss dieser Temperaturen auf das der Acetylierung folgende Hydratisieren studiert.

Versuch 3.

Ansatz wie bei Versuch 2.

Temperaturen : Acetylierung : $22.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$ Hydratisieren : A. $23.5 \pm 3.5^\circ\text{C}$ B. $14.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ C. $10.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$

Reihe A.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 20	1	1.37	80.60	27	58.38
T. 21	2	1.86	84.85	30	58.51
T. 22	4	2.03	100.00	27	46.88
T. 23	8	2.20	100.00	28	46.44

Reihe B.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 24	1	0.91	41.40	22	59.31
T. 25	2	1.30	60.22	23	57.41
T. 26	4	1.46	79.00	27	58.77
T. 27	8	2.14	100.00	21	53.76

Reihe C.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 28	1	0.97	95.03	19	67.23
T. 29	2	1.37	96.10	18	60.66
T. 30	4	1.16	98.55	25	60.03
T. 31	8	2.17	100.00	26	56.28

Versuch 4.

Ansatz wie bei Versuch 2.

Temperaturen : Acetylierung : $12 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Hydratisieren : A. $13.75 \pm 1,75^\circ\text{C}$

B. $16.9 \pm 1,4^\circ\text{C}$

C. $25.65 \pm 0,75^\circ\text{C}$

Reihe A.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslicht.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 32	1	4.40	86.20	19	58.53
T. 33	2	5.48	82.75	17	57.25
T. 34	4	19.31	88.55	16	57.12
T. 35	8	25.03	96.40	14	54.99

Reihe B.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslicht.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 36	1	5.11	87.80	16	58.41
T. 37	2	8.03	83.58	16	57.25
T. 38	4	20.17	99.55	15	56.70
T. 39	8	16.49	100.00	14	54.57

Reihe C.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Stunden	Viskosität	Löslicht.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 40	20	5.29	78.35	15	57.64
T. 41	27	8.71	91.70	15	57.27
T. 42	44	16.51	100.00	15	56.43
T. 43	68	16.54	100.00	15	55.59

Diese Beispiele zeigen, dass die Temperatur bei der Acetylierung eine grosse Bedeutung hat. Ist einmal bei höherer Temperatur acetyliert worden, so erhält man ein minderwertiges Produkt, selbst wenn man später bei niedriger Temperatur hydratisiert, während eine niedrige Temperatur bei der Acetylierung ein Produkt gibt, welches selbst gut bleibt, falls man später bei höherer Temperatur hydratisiert.

Versuch 5.

Ansatz wie bei Versuch 2.

Nach 24 stündiger Acetylierung wurde das Gemisch hydratisiert, und in 2 Tagen wurden 6 Proben herausgenommen, um die Veränderungen bei der viel kürzeren Dauer näher zu studieren.

Temperatur: $14,3 \pm 2,2^\circ$

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Stunden	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 1	1.5	2.93	69.95	—	64.59	200°
T. 2	3.0	2.57	66.80	17	65.85	205°
T. 3	6.0	2.17	61.10	17	65.25	210°
T. 4	12,0	2.17	61.50	16	65.85	210°
T. 5	24.0	2.36	64.15	—	—	220°
T. 6	48.0	3.14	78.95	15	65.24	220°

Dieses Beispiel zeigt, dass sich Löslichkeit und Viskosität einmal verringern und dann vermehren.

Versuch 6.

Frühere Versuche zeigen, dass die Temperatur in der Nähe von 25° ein minderwertiges Produkt gibt. Hier haben wir versucht, ob das immer der Fall ist, selbst wenn man mit kleineren Mengen Katalysator arbeitet.

Die Temperatur wurde während der Versuche auf $25 \pm 0,1^\circ$ gehalten.

Ansatz: Acetylierung: 50g Baumwollpapier, 250g Eisessig,
250g Essigsäureanhydrid.

A. 2,5g Schwefelsäure (5% der Cellulose)

B. 1,25g „ (2,5% „ „)

C. 0,5g „ (1,0% „ „)

Hydratisieren : 45g Eisessig, 45g Wasser.

Reihe A.

(I) Dauer der Acetylierung : 1 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 44	0	0.86	30.80	14	61.35	243°
T. 45	1	0.83	26.20	24	60.93	240°
T. 46	3	1.46	67.65	16	59.07	235°
T. 47	7	3.71	93.95	22	55.83	231°

(II) Dauer der Acetylierung : 2 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 48	0	0.86	43.40	25	61.86	242°
T. 49	1	0.91	49.60	26	60.93	242°
T. 50	3	1.36	89.50	38	58.80	240°
T. 51	7	1.89	100.00	31	55.11	240°

(III) Dauer der Acetylierung : 3 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 52	0	0.89	60.70	28	62.19	240°
T. 53	1	0.89	60.90	35	61.11	240°
T. 54	3	0.89	63.15	44	60.48	240°
T. 55	7	1.29	100.00	45	58.08	240°

Reihe B.

(I) Dauer der Acetylierung : 1 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt.
T. 56	0	1.23	44.10	10	61.50	245°
T. 57	1	0.91	26.20	12	60.93	245°
T. 58	3	0.91	32.05	14	60.48	245°
T. 59	7	3.71	80.85	15	58.65	245°

(II) Dauer der Acetylierung : 2 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt.
T. 60	0	—	—	13	61.92	—
T. 61	1	0.93	48.15	21	61.50	—
T. 62	3	0.86	34.30	23	60.48	—
T. 63	7	1.34	74.80	25	57.75	—

(III) Dauer der Acetylierung : 3 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Stunden	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt.
T. 64	0	0.96	39.15	16	62.22	—
T. 65	1	0.88	34.25	17	60.71	—
T. 66	3	0.79	22.50	19	60.48	—
T. 67	7	0.90	43.70	22	58.08	—

Reihe C.

(I) Dauer der Acetylierung: 1 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 68	0	0.91	20.70	10	60.51	240°
T. 69	1	0.89	18.85	9	60.36	240°
T. 70	3	0.81	17.35	10	59.82	238°
T. 71	7	0.87	18.55	10	59.67	238°

(II) Dauer der Acetylierung: 2 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 72	0	1.00	26.80	10	60.60	242°
T. 73	1	0.80	16.80	11	60.66	242°
T. 74	3	0.81	18.60	7	60.51	237°
T. 75	7	0.80	16.50	10	59.67	235°

(III) Dauer der Acetylierung: 3 Tage.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 76	0	0.90	24.55	12	60.66	245°
T. 77	1	0.86	22.25	13	60.93	245°
T. 78	3	0.83	20.10	14	60.09	240°
T. 79	7	0.81	20.15	16	59.67	240°

Aus diesen Versuchen lässt sich Folgendes schliessen:

1. Es gibt eine Minimalquantität des Katalysators Schwefelsäure. Reihe C zeigt, dass mit einer viel geringeren Quantität Katalysator kein gutes acetonlösliches Produkt zu erzielen ist, selbst wenn man länger acetyliert.
2. Bei den Reihen A und B finden wir eine Beziehung zwischen der Acetylierungsdauer und der Viskosität der hydratisierten Produkte.

Je kürzer die Acetylierung dauert, um so viskoser wird das hydratisierte Produkt.

Auf Grund von zwei glauben wir annehmen zu dürfen, dass man bessere Resultate erzielen kann, wenn man bei sonst sich gleich bleibenden Bedingungen viel kürzere Zeit acetyliert.

Versuch 7.

Reihe A. 5,0g Schwefelsäure (10% der Cellulose)

(I) Dauer der Acetylierung: 12 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 80	0	1.07	41.50	14	59.37	200°
T. 81	1	1.53	63.70	19	57.93	237°
T. 82	3	4.54	100.00	22	54.90	247°
T. 83	7	4.71	100.00	—	—	220°

(II) Dauer der Acetylierung: 6 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt.
T. 96	0	3.37	88.65	21	55.83	—
T. 97	1	—	—	21	55.83	—
T. 98	3	6.49	100.00	20	52.86	—
T. 99	7	5.00	93.20	20	46.53	—

Reihe B. 2,5g Schwefelsäure. (5% der Cellulose)

(I) Dauer der Acetylierung: 12 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt. braun, fest bei
T. 84	0	1.26	38.40	11	59.25	220°
T. 85	1	1.00	30.75	12	58.98	240
T. 86	3	3.21	—	—	57.00	250°
T. 87	7	10.36	93.50	15	53.10	235°

(II) Dauer der Acetylierung: 6 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.	Schmpt.
T. 100	0	2.00	54.60	11	58.65	—
T. 101	1	1.43	42.35	11	57.25	—
T. 102	3	9.20	87.55	13	55.29	—
T. 103	7	17.34	100.00	—	—	—

Um den Zusammenhang zwischen Menge des Katalysators, Temperatur und Einwirkungsdauer weiter festzustellen, haben wir die gleichen Versuche mit weniger Katalysator in der Nähe von 35° gemacht.

Versuch 8.

Reihe A. 1,25g Schwefelsäure (2,5% der Cellulose)

(I) Dauer der Acetylierung: 24 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 92	0	0.86	34.00	16	60.39
T. 93	1	0.77	25.10	22	59.67
T. 94	3	2.06	90.80	26	57.27
T. 95	7	2.57	97.35	29	53.58

(II) Dauer der Acetylierung: 12 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 108	0	0.93	33.70	13	58.98
T. 109	1	0.77	22.65	15	58.72
T. 110	3	1.94	71.65	17	55.02
T. 111	7	6.14	99.50	20	53.58

(III) Dauer der Acetylierung: 6 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 104	0	0.89	25.15	10	58.17
T. 105	1	0.77	20.30	12	57.69
T. 106	3	3.00	70.10	15	55.83
T. 107	7	11.77	98.80	16	53.78

Reihe B. 0,5g Schwefelsäure. (1% der Cellulose)

Dauer der Acetylierung: 24 Stunden.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 88	0	0.86	26.60	11	60.60
T. 89	1	0.84	22.00	15	60.09
T. 90	3	0.86	27.80	15	58.98
T. 91	7	2.34	70.60	18	53.16

Versuch 9.

In diesem Versuch war der Ansatz der Acetylierung wie immer. Aber zum Hydratisieren wurden folgende drei Gemische ausgewählt, um den Einfluss der Säure festzutellen.

Acetylierung: 50g Baumwollpapier, 250g Eisessig, 250g Essigsäureanhydrid, 5g Schwefelsäure.

Hydratisieren: A. 45g Eisessig, 45g Wasser.

B. 45g „ 45g „ , 0,5g Schwefelsäure.

C. 45g „ 42,3g „ , 6,8g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{aq.}$

Temperaturen: Acetylierung: $12,0 \pm 2,6^\circ$

Hydratisieren: $14,0 \pm 2,0^\circ$

Reihe A.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 8	1	6.14	70.95	14	63.39
T. 9	2	8.11	75.90	16	62.19
T. 10	4	15.66	94.80	17	60.69
T. 11	8	18.22	100.00	15	52.53

Reihe B.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 12	1	4.43	68.65	15	62.79
T. 13	2	5.11	79.90	15	60.09
T. 14	4	14.77	97.20	17	60.99
T. 15	8	16.43	100.00	16	55.59

Reihe. C.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratis. in Tagen	Viskosität	Löslichkt.	Kupferz.	Essigsäureg.
T. 16	1	2.63	68.65	16	63.39
T. 17	2	3.43	77.20	16	62.49
T. 18	4	4.29	80.55	17	62.19
T. 19	8	4.86	83.85	16	59.86

Dies zeigt, dass Abstumpfung der Schwefelsäure beim Hydratisieren zwecklos ist,

Zusammenfassung.

1. Beim Hydratisieren bei etwas höherer nicht geeigneter Temperatur verringert sich die Viskosität des Produkts oder vermehrt sich wenigstens nicht, während die Kupferzahl mit der Zeit des Hydratisierens zunimmt. Bei niederen, geeigneten Temperaturen ist das Umgekehrte der Fall.

2. Der Einfluss der Temperatur ist deutlicher während der Acetylierung als während des Hydratisierens, d. h. ein bei höherer Temperatur acetyliertes Produkt ergibt ein minderwertiges acetonlösliches Produkt, selbst bei darauf folgendem Hydratisieren bei niederer Temperatur, während auf ein bei niederer Temperatur acetyliertes Produkt die Temperatur des Hydratisierens einen verhältnismässig geringeren Einfluss ausübt.

3. Die geeignete Temperatur hängt mit der Menge der Schwefelsäure als Katalysator ab. Bei höherer Temperatur ist eine geringere Menge Katalysator nötig. Es gibt aber eine Minimalquantität. Mit einer zu geringen Quantität ist kein gutes acetonlösliches Produkt erzielbar. Das kommt daher, dass Verlängerung der Acetylierung einen schädlichen Einfluss ausübt. So muss man die Menge Katalysator so wählen, dass die Acetylierung ohne Fortschreiten der Depolymerisation innerhalb einer gewissen Zeit vollendet ist.

Sind Katalysatormenge und Acetylierungsdauer bis zu einem gewissen Grade beschränkt, so kann man selbst bei etwas höherer Temperatur noch gute Resultate erzielen.

4. Abstumpfung der Schwefelsäure beim Hydratisieren ist zwecklos.

Fig. 1. Versuch 2.

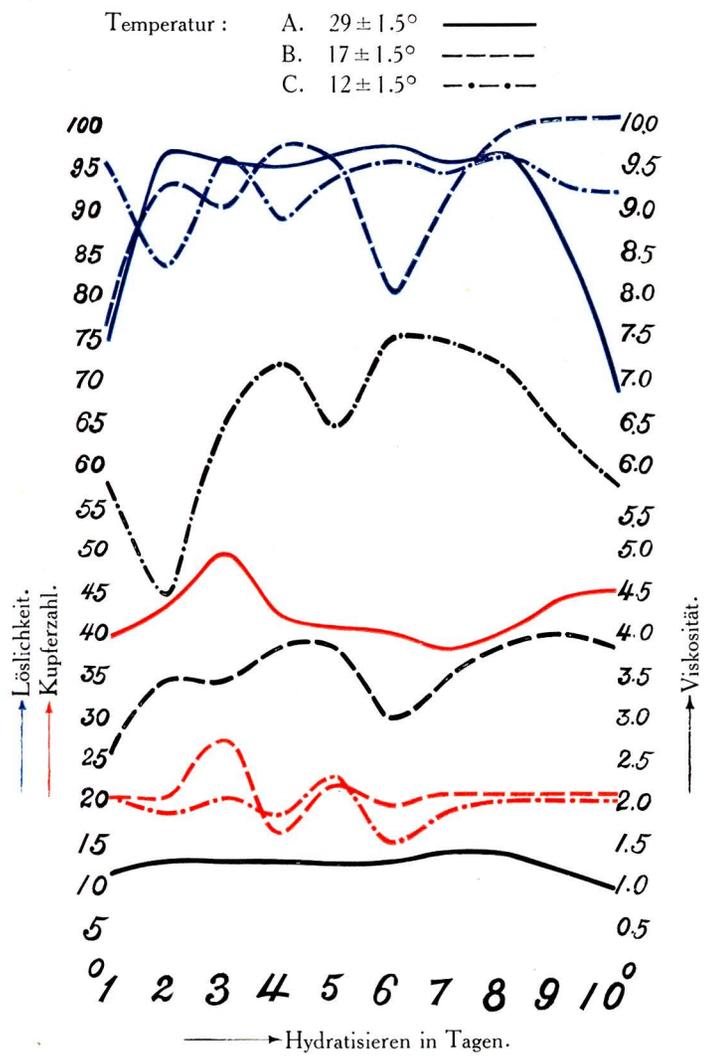


Fig. 2. Versuch 3.

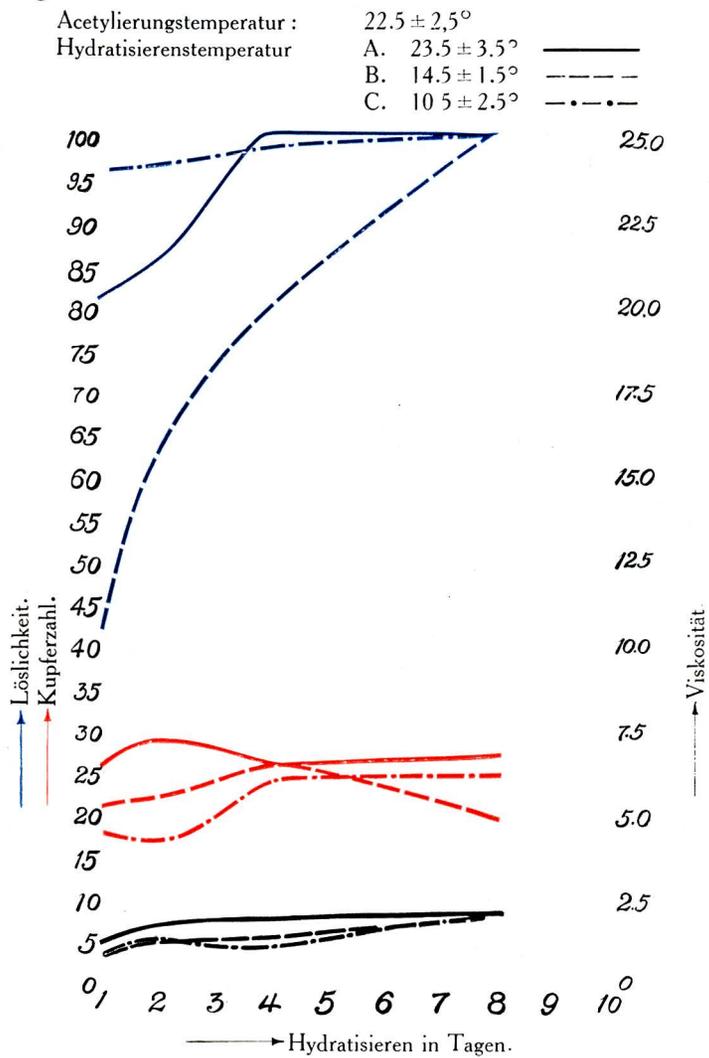


Fig. 6.

Temperatur : 25° Acetylierungsdauer : A. 24^h ———
 H₂SO₄ : 10% B. 12^h - - - -
 C. 6^h - · - · -

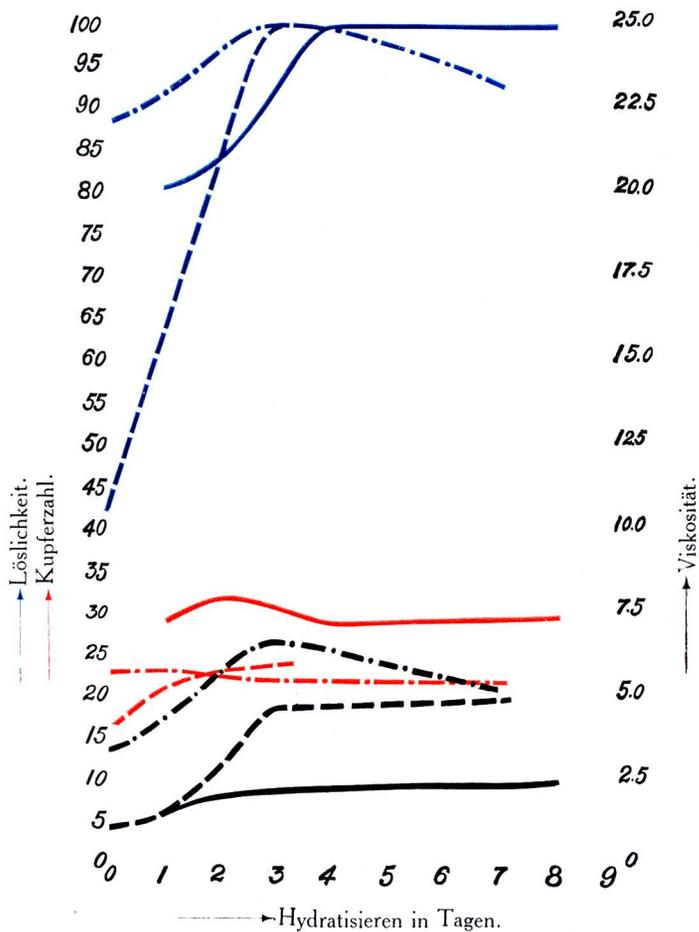


Fig. 7.

Temperatur : 25° Acetylierungsdauer : A. 24 ———
 H₂SO₄ : 5% B. 12^h - - - -
 C. 6^h - · - · -

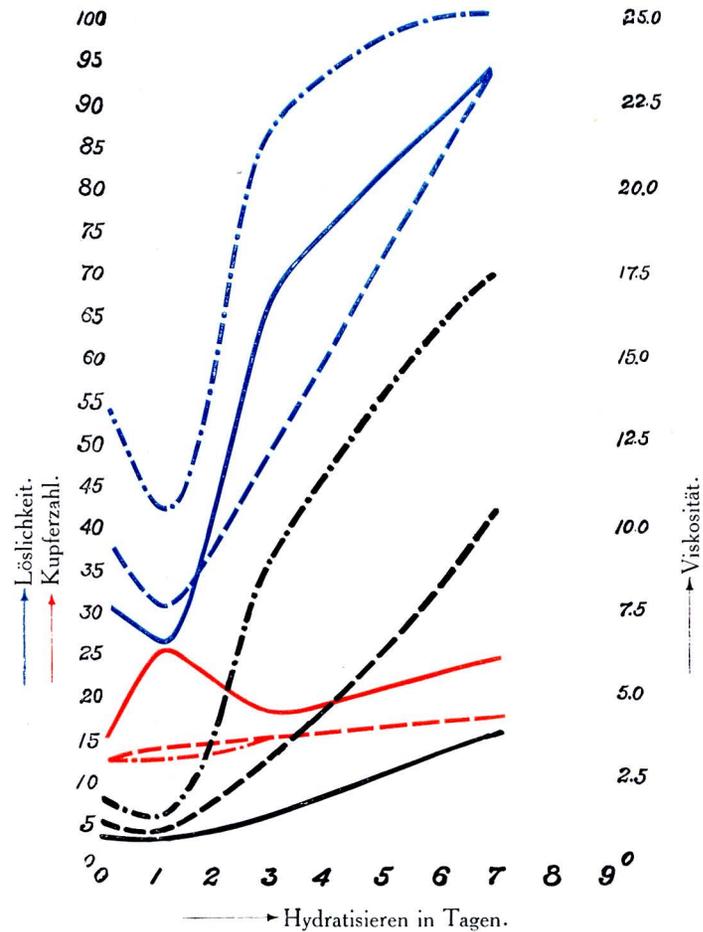


Fig. 8.

Temperatur: 35° Schwefelsäure 2.5% Acetylierungsdauer

- A. 24^h ———
- B. 12^h - - - - -
- C. 6^h ·····

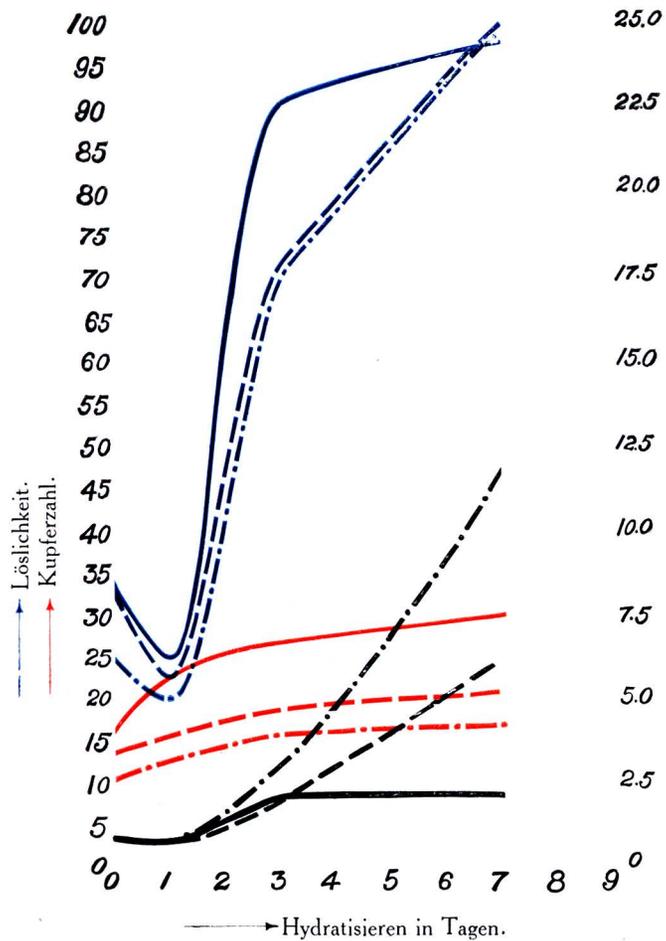


Fig. 9.

Versuch.

- Hydratisieren:
- A. Eisessig, Wasser ———
 - B. " " , Schwefelsäure - - - - -
 - C. " " , Natriumacetat ·····

