

VORWORT

Anlässlich des 10 jährigen Jubiläums des Instituts für Chemische Forschung an der Kaiserlichen Universität Kyoto wird hier durch Ausgabe des vorliegenden Festbandes versucht, ein richtiges Bild des Instituts zu geben, um in zutreffender Weise sichtbar zu machen, wie und in welchem Umfange es in seinen einzelnen Laboratorien seit der Gründung für den Fortschritt und die praktische Verwendbarkeit der Chemie in unserem Vaterlande gewirkt hat und in welcher Richtung die Leistungen geschehen werden, die von ihm in der nächsten Zukunft zu erwarten sind.

Zunächst sei an dieser Stelle eine geschichtliche Uebersicht über die Entwicklung des Instituts für Chemische Forschung gegeben. Diese wurde Oktober 1926 (15tes Jahr Taishô) von der Regierung gegründet und der Kaiserlichen Universität Kyoto angegliedert, da das Bedürfnis nach einem solchen Forschungsinstitut allseits sehr dringend geworden war. Die Hauptaufgabe des Instituts besteht einerseits in der Förderung der wissenschaftlichen Forschung auf dem umfangreichen chemischen Gebiete wie anderseits in der Ausnutzung und Verwendung der gemachten chemischen Erfindungen.

Februar 1927 wurde Prof. Dr. M. Chikashige als erster Direktor des Instituts berufen. Dieses besteht zur Zeit aus neun Laboratorien: Chikashige-Laboratorium (Vorstand: Dr. Masumi Chikashige, Direktor des Instituts und Professor für Metallographie, Wissenschaftliche Fakultät), Kita-Laboratorium (Vorstand: Dr. Gen-itsu Kita, Professor für organische Chemie, Technische Fakultät), Ôsugi-Laboratorium (Vorstand: Dr. Ôsugi, Professor für Bodenkunde, Landwirtschaftliche Fakultät). Das Ôsugi-Laboratorium wurde schon Oktober desselben Jahres geschlossen und als Suzuki-Laboratorium von neuem eröffnet (Vorstand: Dr. Bunsuke Suzuki, Professor für Biochemie, Landwirtschaftliche Fakultät), Mayeda-Laboratorium (Vorstand: Dr. Kanae Mayeda, Professor für medizinische Chemie, Medizinische Fakultät), Horiba-Laboratorium (Vorstand: Dr. Shinkichi Horiba, Professor für physikalische Chemie, Wissenschaftliche Fakultät), Watanabe-Laboratorium (Vorstand: Dr. Toshio Watanabe, Professor für Metallurgie, Technische Fakultät), Kondo-Laboratorium (Vorstand: Dr. Kinsuke Kondo, Professor für Ernährungchemie), Shikata-Laboratorium (Vorstand: Dr. Masuzô Shikata, Professor für Chemie der

Forstprodukte, Landwirtschaftliche Fakultät) und Matsumiya-Laboratorium (Vorstand: a.o. Professor Dr. Kaoru Matsumiya.)

Oktober 1927 hat das Institut einen Bauplatz von 1.5 Hektar in der Stadt Takatsuki-chô (Osaka-Präfektur) gekauft. Schon 1929 wurde dann der Aufbau der vierstöckigen Hauptgebäude des Instituts vollendet und einige Laboratorien wurden hierhin überführt.

Als Prof. S. Chikashige mit seiner Emeritierung an der Kaiserlichen Universität nach Vollendung des 60. Lebensjahres am 25. September 1930 von der Direktion des Instituts sowie der Leitung des Laboratoriums zurückgetreten und das Chikashige-Laboratorium geschlossen worden war, wurde Prof. G. Kita zum Direktor des Instituts ernannt und Prof. Uno, als Nachfolger von Prof. Chikashige, eröffnete von neuem das Uno-Laboratorium (Vorstand: Dr. Denzô Uno, Professor für Metallographie, Wissenschaftliche Fakultät).

Gegenwärtig stehen sonst mit dem Institut in Beziehung das Matsumoto-Laboratorium (Vorstand: Dr. Shin-ichi Matsumoto, Professor für Dermato-Syphilidologie, Medizinische Fakultät) und das Utzino-Laboratorium (Vorstand: Prof. Dr. Senji Utzino), welches von neuem nach der Schliessung des Matsumiya-Laboratoriums eröffnet wurde.

Im Laufe der letzten 10 Jahre hat sich das Institut jedoch nicht ohne Schwierigkeiten entwickelt, da man viel wesensfremde Aufgaben zu Anfang der Institutsarbeit durchmachen musste und auch die finanzielle Fundierung der Laboratorien nicht immer eine günstige war. Trotz dieser erschwerenden Umstände konnte sich das Institut in steigendem Masse mit neu auftauchenden Fragen und mit der Erweiterung seines Arbeitsgebietes beschäftigen und hat schliesslich einen gewaltigen Aufschwung im Betrieb der chemischen Forschung sowie in ihrer Verwendung gezeigt.

Gross bleibt aber immer noch das Gebiet, das der Bearbeitung wartet, und zahlreich sind die Aufgaben, die das Institut zu bewältigen hat.

Möge es ihm vergönnt sein, unter dem Vertrauen von Staat und Volk, die grossen, ideellen wie praktischen Ziele der chemischen Forschung vor Augen, fortzuarbeiten und fortzuschreiten zum Wohle Japans und der Menschheit.

Kyoto, im Oktober 1936.

Der Herausgeber.

KITA-LABORATORIUM.

Vorstand: Dr. Genitsu Kita, Professor für Chemische
Technologie an der Technischen Fakultät der
Kaiserlichen Universität Kyoto.

In dieser Abteilung werden drei Forschungs-Reihen ausgeführt, nämlich 1. Forschungen über Cellulose und ihre Anwendung, 2. Forschungen über Fettchemie und 3. Forschungen über Silikate. Die beiden ersten Reihen werden von Prof. Kita geleitet, während die letzte Reihe von Prof. Sawai unabhängig geleitet wird.

1. Forschungen über Cellulose und ihre Anwendung.

Diesbezügliche Forschungen sind auch aus der Abteilung von Prof. Kita des „Institute of Physical and Chemical Research“ hervorgegangen. Mit diesen zusammen bilden diese Forschungen ein vollkommenes Gebiet.

1. Dielektrische Untersuchungen über die Cellulosederivate in organischen Flüssigkeiten.

Von S. Lee.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 755, 761, 331B (1934).

I. Das Dipolmoment und die Solvation von Glukosepentacetat und Cellobioseoktacetat.

1. Einleitung.

Es wurde von I. Sakurada gezeigt, dass bei der Quellung und Auflösung von Cellulosederivaten (Nitro- bzw. Acetylcellulose) die Anziehung zwischen der Dipolen von Cellulosederivate- und Flüssigkeits-Molekülen die Hauptrolle spielt (*Kolloid-Ztschr.*, **48**, 277 (1929), *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **34**, 490 B (1931); **35**, 500 B (1932)). Ferner haben M. Taniguchi und I. Sakurada aus Viskositätsdaten festgestellt, dass 1 ccm Glukosepentacetat oder Cellobioseoktacetat zwischen 0 und 0.30 ccm Flüssigkeit bindet (*Kolloid-Ztschr.*, **63**, 169 (1933); *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **36**, 495 B (1933)). Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass Glukosepentacetat bei 25°C in dipollosen Flüssigkeiten fast gar nicht solvatisiert

ist. Anschliessend an diesen Versuchen wurde zunächst die dielektrische Untersuchungen der Glukosepentacetat- und Cellobioseoktacetat-Lösung unternommen.

2. Molekularpolarisation und Dipolmoment von Glukosepentacetat. β -Glukosepentacetat wurde in Benzol gelöst und seine Molekularpolarisation P_2 wurde auf übliche Weise aus D.K. und Dichte der Lösung berechnet.

Tabelle 1.

Molenbruch des Glukosepentacetates c_2	Dielektrizitätskonstante ϵ	Dichte $d_{1,2}$	$P_{1,2}$	P_2
0	2.283	0.8775	26.60	(221.8)
0.00326	2.310	0.8810	27.32	221.6
0.00604	2.331	0.8842	27.78	217.9
0.01207	2.382	0.8919	28.93	217.6
0.02624	2.496	0.9087	31.58	215.4

Aus Tabelle 1 ergibt sich für die Molekularpolarisation des Glukosepentacetates 221.8. Weil man annehmen kann, dass die Elektronenpolarisation P_E ungefähr gleich zu Molekularrefraktion $(n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 2) \cdot M/d$ ist, wurde diese ebenfalls aus der Molekularrefraktion der Lösung berechnet. Sie beträgt 93.19. Es ergibt sich hieraus als die Orientierungspolarisation P_0 des Glukosepentacetates $221.8 - 93.16 = 128.6$. Aus der Orientierungspolarisation lässt sich das Dipolmoment μ leicht berechnen und es beträgt 2.43×10^{-18} e.s.E. Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem von O. Hassel u. E. Naeshagen 2.58×10^{-18} (vgl. Smyth, Dielectric Const. and Molec. Struct. New York, 1931, s. 205) überein.

3. Dielektrisches Verhalten von Glukosepentacetat und Cellobioseoktacetat in Chloroform.

Glukosepentacetat bzw. Cellobioseoktacetat wurde in Chloroform gelöst und die Dichte und Dielektrizitätskonstante der Lösung gemessen.

Tabelle 2.

Molenbruch des Glukosepentacetates	ϵ	Dichte	$P_{1,2}$	P_2	P_2'
0.0000	4.801	1.4912	44.75	—	—
0.0081	4.830	1.4819	46.00	198.4	177.03
0.0102	4.838	1.4803	46.30	197.8	175.08
0.0201	4.885	1.4725	47.83	198.0	177.10
0.0299	4.930	1.4647	49.36	199.0	178.41
0.0413	4.976	1.4571	51.07	197.8	177.84
0.0488	5.015	1.4522	52.25	198.4	179.28
			Mit. Wert	198.2	177.5

P_2 in Tabelle 2 bzw. 3 bedeutet die Molekularpolarisation des Glukosepenta- bzw. Cellobioseoktacetates, die unter der Annahme, dass die Molekularpolarisation des Chloroforms unverändert bleibt berechnet worden ist, während bei der Berechnung von P_2' die Assoziation der Chloroform-Moleküle berücksichtigt worden ist. Es wurde dabei angenommen, dass die Veränderung der

Tabelle 3.

Molenbruch des Cellobioseoktacetates	ε	Dichte	$P_{1,2}$	P_2	P_2'
0.00000	4.780	1.4870	44.75	—	—
0.00548	4.798	1.4815	46.18	305.45	267.47
0.01488	4.831	1.4721	48.69	309.57	273.72
0.01744	4.835	1.4688	49.33	307.95	271.71
0.01953	4.846	1.4675	49.87	307.15	271.69
0.02322	4.861	1.4638	50.88	309.15	274.11
0.02379	4.860	1.4632	51.02	309.05	274.13
			Mit. Wert	308.05	272.30

Molekularpolarisation P_1 des Chloroforms durch die gelöste Substanz, so weit die Konzentration dieselbe ist, unabhängig von der Substanz ist, und bei der Berechnung wurde der mittlere Wert der Molekularpolarisation des Chloroforms in Systemen Chloroform-Benzol und Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff benutzt. Die Molekularrefraktion P_R des Cellobioseoktacetates wurde aus der Molekularrefraktion der Chloroformlösung rechnerisch ermittelt. Aus den Polarisationswerten wurde das Dipolmoment beider Substanzen berechnet.

Ohne Berücksichtigung der Assoziation des Chloroforms.

Glukosepentacetat $\mu \times 10^{18} = 2.23$

Cellobioseoktacetat $\mu \times 10^{18} = 2.75$

Unter Berücksichtigung der Assoziation des Chloroforms.

Glukosepentacetat $\mu \times 10^{18} = 1.99$

Cellobioseoktacetat $\mu \times 10^{18} = 2.40$

Das in Chloroformlösung gefundene Dipolmoment von Glukosepentacetat ist etwa 10~20% kleiner als das in Benzollösung ermittelte. Dies muss, wie unten näher behandelt wird, zur Wechselwirkung zwischen Chloroform und Glukosepentacetat zurückzuführen sein.

Fig. 1.

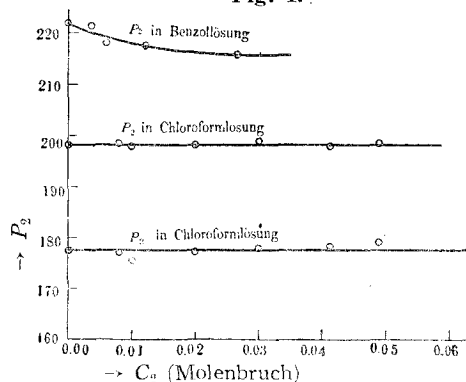
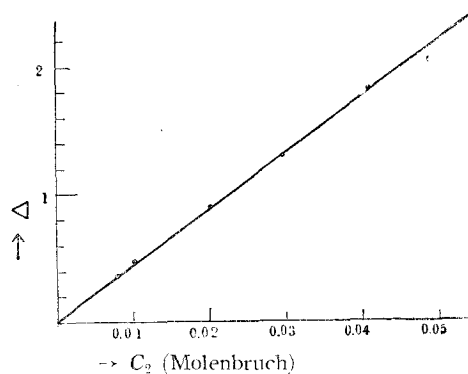


Fig. 2.



4. Dielektrische Solvatation des Glukosepentacetates.

Wie aus Tabelle 1, 2 und Fig. 1 hervorgeht, ist die Molekularpolarisation

des Glukosepentacetates in Chloroformlösung kleiner als die in Benzollösung. Dieser dielektrische Verlust kommt, dadurch im Stande, dass durch Wechselwirkung zweier Dipolen die Orientierungspolarisation geringer wird. Wie Fig. 2 zeigt, ist der dielektrische Verlust proportional der Konzentration. Es wurde dann unter den folgenden zweierlei Annahmen die gebundene Flüssigkeitsmenge abgeschätzt: 1. die Orientierungspolarisation von gebundenem Chloroform allein verschwindet und die von Glukosepentacetat bleibt unverändert, 2. nicht nur die Orientierungspolarisation von gebundenem Chloroform, sondern in gleichen Massen auch die von Glukosepentacetat verschwindet. Tabelle 4 zeigt die Resultate der Berechnung.

Tabelle 4. Die gebundene Flüssigkeitsmenge und die Konzentration der Lösung.

Molenbrüche (Glukosepentacetat)	0.0081	0.0102	0.0201	0.0299	0.0413	0.0488
unter der ersten Annahme						
Mol CHCl_3 /Mol Gluk.	1.48	1.51	1.41	1.35	1.36	1.32
g CHCl_3 /g Gluk.	0.45	0.46	0.43	0.41	0.41	0.41
unter der zweiten Annahme						
Mol CHCl_3 /Mol Gluk.	0.74	0.75	0.70	0.67	0.68	0.66
g CHCl_3 /g Gluk.	0.23	0.23	0.22	0.21	0.21	0.20

Die gebundene Flüssigkeitsmenge nimmt mit der Konzentration ein wenig ab. Es ist sehr interessant, dass die unter der zweiten Annahme berechnete gebundene Flüssigkeitsmenge 0.23 g/1 g Glukosepentacetat annähernd mit dem Wert übereinstimmt, der von I. Sakurada u. M. Taniguchi (*loc. cit.*) durch viscosimetrische Untersuchung erhalten worden ist und 0.15 ccm/1 ccm oder 0.16 g/1 g beträgt.

II. Das Dipolmoment des Celluloseacetates und seine Solvation.

1. Theoretisches.

Da das Molekulargewicht der Cellulose und ihrer Derivate noch unbekannt ist, ist es unmöglich im strengen Sinne von Molekularpolarisation und Dipolmoment der Cellulosederivate zu sprechen. Daher wurde zunächst von spezifischer Polarisation Gebrauch gemacht, um die dielektrische Daten zu verwerten. Die Grösse der spezifischen Polarisation P ergibt sich aus der Dielektrizitätskonstante ϵ und Dichten d nach der Gleichung von Clausius Mossoti:

$$P = \frac{\epsilon + 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (1).$$

Für die Gesamtpolarisation einer Lösung z.B. Acetylcellulose-Chloroform-Lösung erhält man nach der Mischungsregel:

$$P = P_L \cdot C_L + P_{AZ} \cdot C_{AZ} - \Delta \quad (2),$$

wo P die Gesamtpolarisation, P_L die spez. Polarisation des Lösungsmittels, P_{AZ} die der gelösten Substanz, C_L die gesamte Konzentration des Lösungsmittels, C_{AZ} die der gelösten Substanz, und Δ den Polarisationsverlust bedeutet. Die Gesamtpolarisation kann man durch Gleichung (1) experimentell finden, und

P_L ist gewöhnlich für nonpolares Lösungsmittel wie z.B. für Benzol bekannt und unabhängig von der Konzentration. Es ist ferner bei nonpolarem Lösungsmittel $\wedge=0$, weil hier keine dielektrische Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz vorliegt. Bei polaren Flüssigkeiten ist P_L gewöhnlich konzentrationsabhängig und lässt sich nicht einfach experimentell ausfinden, wenn die gelöste Substanz wie in vorliegendem Falle auch polar ist. Bei der Auswertung der experimentellen Daten wurde angenommen, dass die Grösse P_L bei gleicher Substanzkonzentration (C_{AZ}) von der gelösten Substanz unabhängig ist, und der mittlere Werte der Polarisation des Chloroforms in den bekannten Systemen von Chloroform-Benzol und Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff benutzt (vgl. I. Mitteilung). So kann man die Grösse $P_{AZ} - \wedge / C_{AZ}$ ausrechnen und bei verschiedenen Acetylcellulosen und Cellobiose- bzw. Glukoseacetaten vergleichen. Wenn bei verschiedenen viskosen Acetylcellulosen entsprechend der Viskosität verschiedene Flüssigkeitsmenge wirklich dielektrisch gebunden wäre, dann muss die Grösse $P_{AZ} - \wedge / C$ auch mehr oder weniger stark verschieden sein, weil der dielektrische Verlust je nach der Menge gebundener, d.h. nicht freibeweglicher Lösungsmittel-Moleküle verschieden ist. Es wurde ferner das Dipolmoment in Bezug auf das Grundmolekül der C_6 -Einheit berechnet und verglichen.

2. Acetylcellulose.

Zwei verschieden viskose Acetylcellulosen wurden für die Untersuchung herangezogen. Acetylcellulose 1 wurde auf übliche Weise nach Ost mit H_2SO_4 als Katalysator hergestellt und enthält 61.2% Essigsäure (Theor. 62.5%). Acetylcellulose 2, die dem Biosanacetat von Hess u. Frise (*A.*, **450**, 40 (1926)) entspricht, enthält 62.8% Essigsäure. Acetylcellulose 2 ist sehr niederviskos. Die Viskositätsdaten sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Viskosität der zwei verschiedenen Acetylcellulose in Chloroform bei 20°C.

Acetylcellulose 1.				
Konz. C (g/100 ccm)	0.533	1.96	2.70	3.92
Viskosität η_c/η_0	1.191	1.810	2.336	3.285
Acetylcellulose 2.				
Konz. C (g/100 ccm)	0.300	0.83	1.14	
Viskosität η_c/η_0	1.023	1.091	1.156	

Aus den obigen Viskositätsdaten wurden nach der Methode von I. Sakurada (*Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **36**, 619 B (1933); *Kolloid-Ztschr.*, **64**, 195 (1933)) das spezifische Volumen des Kolloidteilchens φ und der Form- und Ladungsfaktor a berechnet.

	a	φ	g Flüssigkeit pro 1 g Acetylcellulose
Acetylcell. 1	3.12	14.3	19.8
Acetylcell. 2	1.54	4.4	5.5

Das spezifische Volumen φ bedeutet das Volumen in ccm von 1 g Acetyl-

cellulose in Lösung; aus diesem Wert wurde die fixierte Flüssigkeitsmenge pro 1 g Acetylcellulose gerechnet und in der vierten Spalte angegeben. Acetylcellulose 1 fixiert etwa 4 mal so viele Flüssigkeit als Acetylcellulose 2.

3. Dielektrische Messung.

Dielektrische Messung wurde wie in der ersten Mitteilung durchgeführt. Die Messergebnisse sind in den folgenden Tabellen angegeben. Im direkten Vergleich dazu wurde die Daten mit Glukosepentacetat und Cellobioseoktacetat umgerechnet und gleichfalls in den Tabellen angegeben.

Tabelle 2. Glukosepentacetat~Benzol.

Konz. des Glukosepentacetates in % C_{AZ}	0	1.7557	2.9484	5.7574	11.870
Spez. Polarisation der Lösung P	0.34116	0.34506	0.34753	0.35359	0.36619
Spez. Polarisation des Glukosepentacetates P_{AZ}	(0.5681)	0.5679	0.5585	0.5577	0.5520

Tabelle 3. Glukosepentacetat~Chloroform.

Konz. des Glukosepentacetates (%) C_{AZ}	0	2.611	3.247	6.285	9.146	12.339	14.361
Spez. Polarisation der Lösung P	0.3747	0.3784	0.3792	0.3832	0.3872	0.3911	0.3941
$P_{AZ} - \Delta/C_{AZ}$	(0.454)	0.454	0.450	0.454	0.457	0.456	0.459

Tabelle 4. Cellobioseoktacetat~Chloroform.

Konz. des Cello. okta. (%) C_{AZ}	0	3.037	7.903	9.166	10.168	11.906	12.163
Spez. Polar. der Lösung P	0.3747	0.3772	0.3810	0.3820	0.3828	0.3844	0.3846
$P_{AZ} - \Delta/C_{AZ}$	(0.402)	0.395	0.404	0.401	0.401	0.405	0.405

Tabelle 5. Acetylcellulose 2~Chloroform.

Konz. des Acetates (%) C_{AZ}	0	0.899	1.703	2.901	4.078	6.746
D.K. der Lösung ε	4.780	4.788	4.795	4.804	4.817	4.840
Dichte der Lösung d	1.4868	1.4856	1.4845	1.4825	1.4807	1.4767
Spez. Polar. der Lösung P	0.3747	0.3756	0.3762	0.3771	0.3781	0.3802
$P_{AZ} - \Delta/C_{AZ}$	0.399	0.404	0.398	0.398	0.399	0.398

Tabelle 6. Acetylcellulose 1~Chloroform.

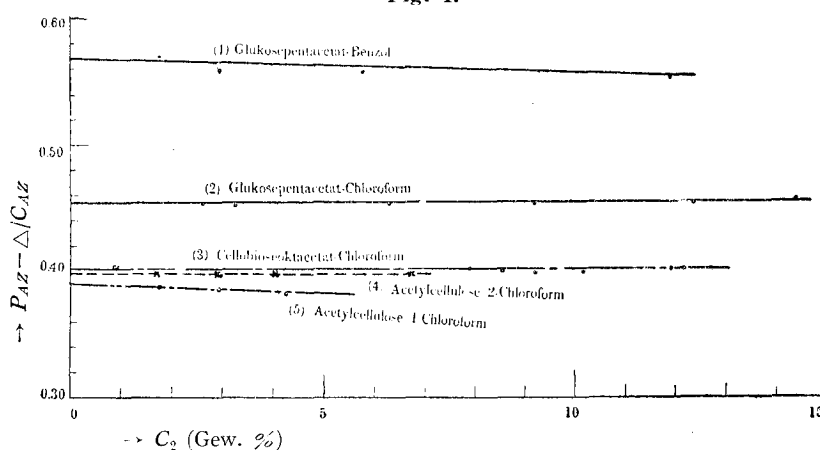
Konz. des Acetates (%) C_{AZ}	0	0.8469	1.792	2.966	4.233
D.K. der Lösung ε	4.780	4.793	4.793	4.800	4.804
Dichte der Lösung d	1.4868	1.4857	1.4845	1.4830	1.4813
Spez. Polar. der Lösung P	0.3747	0.3756	0.3761	0.3768	0.3778
$P_{AZ} - \Delta/C_{AZ}$	(0.390)	0.405	0.388	0.385	0.380

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind graphisch in Fig. 1 angegeben, in der $P_{AZ} - \Delta/C_{AZ}$ als Ordinate und die Konzentration C_{AZ} als Abszisse aufgetragen worden sind. Es fällt zunächst auf, dass die Grösse $P_{AZ} - \Delta/C_{AZ}$ sehr wenig von der Konzentration abhängt. Die Differenz zwischen Kurve 1 und 2 entspricht dem Polarisationsverlust Δ/C_{AZ} des Glukosepentacetates. Es ist sehr wichtig, dass die Grösse $P_{AZ} - \Delta/C_{AZ}$ bei Cellobioseoktacetat und zwei Acetylcellulosen fast dieselbe ist. Dies spricht sehr deutlich dafür, dass die dielektrischen Eigenschaften der Substanzen auch von einander nicht stark verschieden sein kann.

Aus Viskositätsdaten kamen M. Taniguchi u. I. Sakurada zur Folgerung, dass 1 ccm Glukosepentacetat bzw. Cellobioseoktacetat in organischen Flüssigkeiten zwischen 0~0.3 ccm Lösungsmittel bindet, und diese Folgerung wurde in der ersten Mitteilung bestätigt. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass Acetylcellulose auch ungefähr so viel Flüssigkeit dielektrisch bindet wie Glukosepentacetat und Cellobioseoktacetat. Ein sehr grosses Solvatationsvolumen, das von den Viskositätsdaten herauskommt, muss zur rein mechanischen Immobilisierung der Flüssigkeit zurückzuführen sein.

Fig. 1.



Unter der plausibelen Annahme, dass der Polarisationsverlust bei Cellobioseoktacetat und Acetylcellulose derselbe ist wie bei Glukosepentacetat, wurde die Molekularpolarisation und das Dipolmoment der Substanz berechnet.

Tabelle 7. Molekularpolarisation und Dipolmoment von Glukosepentacetat, Cellobioseoktacetat und zwei verschiedenen Acetylcellulosen in Bezug auf C_6 -Grundmolekül.

Substanz	Molekularpolarisation P_{200}	Molekularrefraktion P_E	Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$
Glukosepentacetat	221.8	93.2	2.43
Cellobioseoktacetat	175.0	74.0	2.19
Acetylcellulose 2	147.7	65.5	1.98
Acetylcellulose 1	145.1	64.8	1.95

Es ist sehr bemerkenswert, dass kolloidlösliche Acetylcellulose fast dasselbe Dipolmoment besitzt wie niedermolekulares Glukosepentacetat und Cellobioseoktacetat.

2. Dielektrische Untersuchungen ueber die Cellulosederivate in organischen Flüssigkeiten. III und IV.

Von S. Lee.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **38**, 37, 18 B (1935);

Kolloid.-Ztschr., **71**, 95 (1935).

1. Thixotropische Sol-Gel-Umwandlung.

Bei der thixotropische Sol-Gel-Umwandlung der Lösung von Triacetylcellulosen bzw. Cellulosedextrinacetat in dem Gemische von Chloroform-Benzol bleibt DK und Polarisation fast unverändert. Es findet daher bei der Sol-Gel-Umwandlung weder Ab- noch Zunahme der Absorptions-Solvation statt und Orientierbarkeit bzw. Drehbarkeit der Acetylcellulose bleibt fast unverändert.

2. Quellung.

Gequollene Triacetylcellulose in Benzol-Chloroform besitzt auch Orientierungspolarisation, die etwas kleiner ist als die der gelöste. Triacetylcellulosemoleküle in gequollenem Zustand ist daher leicht deformierbar.

3. Dielektrische Untersuchungen ueber die Cellulosederivate in organischen Flüssigkeiten. V~VII.

Von S. Lee.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **38**, 889, 389 B (1935);

Kolloid.-Ztschr., **72**, 320 (1935).

1. Es wurden DK-Messungen an Benzollösungen der Aethyl- und Benzylcellulose bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

2. Die Molekularpolarisation ist besonders bei Aethylcellulose wegen der "Assoziation" stark konzentrationsabhängig. Aethylcellulose scheint sich wie niedermolekulare Substanzen so zu assoziieren, dass dadurch ein dipolloser Komplex gebildet wird. Das Massenwirkungsgesetz hat dabei scheinbar Gültigkeit. Im Vergleich zu anderen organischen, niedermolekularen Substanzen ist der Assoziationsgrad der Aethylcellulose ausserordentlich hoch.

3. Das Dipolmoment wurde in Bezug auf das C_6 -Grundmolekül berechnet. Die Grösse des Dipolmoments ist besonders bei Aethylcellulose ziemlich stark temperaturabhängig. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass die Drehbarkeit der Dipolgruppen mit steigender Temperatur zunimmt.

4. Die Grösse des Dipolmoments eines langen, starren Moleküls wurde theoretisch diskutiert. Es ist möglich, dass die Grösse des bei einer bestimmten Wellenlänge ermittelten Dipolmoments in Bezug auf das C_6 -Grundmolekül mit steigendem Molekulargewicht ein Maximum durchläuft.

5. Von den drei Cellulosederivaten, nämlich Aethylcellulose, Benzylcellulose und Triacetylcellulose hat die erste die beste Löslichkeit und das grösste Dipolmoment.

4. Zusammensetzung von *Cassia siamea* Lamk.

Von Yoshizo Shinoda.

Cellulose Industry Japan, 6, 155, Abstract 27 (1930).

Das Holz wurde mit der Feile gemahlen. Der Wassergehalt des luftgetrockneten Holzmehles war 11.2%. Es wurde mit Alkohol-Benzolgemisch längere Zeit hindurch ausgezogen. Der Extrakt betrug 18.2% auf dem wasserfreien Mehl. Der Ligningehalt wurde nach König als 37.3% auf dem ausgezogenen getrockneten Mehl bestimmt und die Asche betrug 0.3%.

Cellulose wurde nach Cross und Bevan etwas modifiziert bestimmt. Die Ausbeute war 40.3%. Aber ihre Reinheit war nicht genügend. Nach dem Ergebnis der Hydrolyse nach Ost war sie 92.8%ig. Vor der Chlorierung wurde das Mehl in 10%ige Natronlauge 48 Stunden lang getaucht und weiter nach Cross und Bevan bestimmt. Die Ausbeute betrug 33.8% und ihre Reinheit war 100%. Der Pentosengehalt war nach Tollens-Krüger 15.6%. Im Hydrolysat wurden Xylose und Mannose identifiziert, während Galaktose nicht festgestellt wurde.

5. Zusammensetzung von *Diospyros Ebenum* Koenig.

Von Yoshizo Shinoda.

Cellulose Industry Japan, 6, 205, Abstract 37 (1930).

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Wassergehalt des luftgetrockneten Holzmehls 10.5%.

Alkohol-Benzolextrakt auf dem wasserfreien Holzmehl mehr als 15.1%.

Auszug in 0.2%iger Natronlauge aus dem entfetteten Mehl 4.5%.

Ligningehalt nach König aus dem entfetteten Mehl 36.8%.

Cellulosegehalt nach Cross und Bevan auf dem entfetteten Mehl 36.9%.

Reinheit der Cellulose war 98.5%

Pentosengehalt auf dem entfetteten Mehl 13.8%.

Xylose wurde nach Bertrand als Xylonsäure-Bromcadmiumsalz und als Osazon identifiziert.

Mannose wurde nach Schorger als Osazon identifiziert.

Galaktose wurde als Schleimsäure identifiziert.

6. Vergleichung einiger Eigenschaften der Baumwollfasern.

Von G. Kita, Y. Shinoda und S. Ohora.

Cellulose Industry Japan, 7, 119, Abstract 26 (1931)

Von 11 wichtigen Baumwollarten der Welt wurden Oelgehalt, Kupfer und Jodzahl bestimmt. Der Oelgehalt wurde durch die Extraktion mit Alkohol-Benzol, die Kupferzahl durch die übliche Methode im hiesigen Laboratorium mit Rohbaumwollen und die Jodzahl nach Bergmann mit rohen sowie entfetteten Baumwollen bestimmt.

Die Resultaten sind unten zusammengefasst angegeben.

Sorte	Oelgehalt %	Kupferzahl	Jodzahl	
			roh	entfettet
1. Amerikanische Sorten (Calif. Irrigation Growth)	2.81	0.69	1.95	1.05
2. " " (Upland)	2.52	0.57	1.81	0.65
3. Sakellaridias Cotton (Delta)	2.11	0.84	1.96	1.61
4. Aegyptische Sorten	1.78	0.76	1.71	1.38
5. Afrikanische Sorten	2.26	0.74	1.51	1.29
6. Indische Sorten (Broach)	1.43	0.59	1.50	1.40
7. " " (Oomras)	1.71	0.57	1.74	1.21
8. Rangoonische Sorten	2.17	0.70	2.08	1.44
9. Chinesische Sorten (Santo)	1.23	0.44	0.69	0.84
10. " " (Kyosei)	1.31	0.49	0.93	0.79
11. Koreanische Sorten (beste Qualität)	2.13	0.73	1.66	0.43

Nach den obigen Resultaten stimmt die Jodzahl der rohen sowie der entfetteten Baumwollen ziemlich gut mit der Kupferzahl überein. So hat die Jodzahl diesselbe Bedeutung wie die Kupferzahl. Die Differenz der Jodzahl der rohen sowie entfetteten Baumwollen hängt wohl von dem Oelgehalt ab.

7. Veränderung der Zusammensetzung der Holzbestandteile während des Verwesens.

I. Fichtenschiffsbaumaterial.

Von J. Kawamura und M. Taniguchi.

Cellulose Industry Japan, 8, 25, Abstract 5 (1932).

Die mit Terado sp. geätzte Kiefer (*Pinus Thunbergii* Parl.) wurde auf übliche Weise analysiert und die Veränderung der Zusammensetzung mit der des gesunden Holzes verglichen.

Analysenresultate.

	Das gesunde Holz	Das geätzte Holz
Wassergehalt	9.4%	10.6%
Asche	0.3%	1.9%

Alkohol-Benzolextrakt (auf asche- u. wasserfreie Substanz)	4.2%	4.1%
Heisswasserextrakt (auf asche- und wasserfreie Substanz)	2.5%	5.2%
Lignin (nach Schwefelsäuremethode) (auf asche, wasser- u. fettfreie Substanz)	26.7%	29.9%
Methoxylgehalt (")	4.03%	3.99%
Zellulose (nach Cross u. Bevan)	59.6%	58.1%
Pentosane (")	9.1%	9.5%
Mannan (")	7.1%	6.3%
Humin (Die in 0.2% Natronlauge lösliche Substanz)	0.03%	0.14%
Galaktan	In den beiden Fällen wurden Kristalle der Schleimsäure beobachtet.	

Das geätzte Holz wurde möglichst gut von den Teradoschalen befreit, doch enthielt noch eine grössere Menge von Aschebestandteilen.

Im allgemeinen hatte sich die Zusammensetzung nicht sehr geändert.

Nur die durch Heisswasser extrahierbare Substanz war grösser geworden. Andere Data sprachen auch für Zersetzung der Kohlenhydrate und Demethylierung.

8. Veränderung der Zusammensetzung der Holzbestandteile während des Verwesens.

II. Verwesen von *Cryptomeria* durch Hausschwamm.

Von **I. Kawamura** und **M. Schojino**.

Cellulose Industry Japan, 8, 27, Abstract 6 (1932).

Das durch Hausschwamm (*Merulius*art) im verschiedenen Grade verweste Holz (*Cryptomeria japonica*) wurde analysiert.

Die Resultate sind wie folgt:

Probe A: Stark verwest. Das ganze Brett war im Mörser in Pulverform zerreibbar.

Probe B und C: Weniger stark verwest. Die probe wurde geschnitten und im Mörser zerkleinert. Der pulverige Anteil wurde B genannt, während der gröbere Anteil noch weiter in Pulverform zerschnitten und C genannt wurde.

Probe D: Gesundes Holz.

	A	B	C	D
Wassergehalt	9.7%	10.9%	8.5%	9.7%
Alkohol-Benzolextrakt (auf wasserfreie Substanz)	7.61%	9.69%	4.75%	3.80%
Heisswasserextrakt (auf wasserfreie Substanz)	10.5%	10.3%	3.7%	3.5%

Lignin	48.6%	49.5%	35.9%	35.7%
(auf wasser- und fettfreie Substanz)				
Pentosane	9.7%	8.8%	11.8%	13.5%
(auf wasser- und fettfreie Substanz)				
Alkoholextrakt	8.7%	10.3%	4.6%	4.2%
(auf wasserfreie Substanz)				
Zellulose	22.2%	24.0%	50.0%	52.0%
Mannan	Spur	Spur	1.8%	4.8%
Galaktan	Kristalle der Schleimsäure wurden beobachtet			
Natronlaugeextrakt				
(a) mit 2%iger Lauge in der Kochhitze	47.9%	47.7%	15.5%	14.7%
(b) mit 0.1 n Lauge in der Zimmer- temperatur	17.9%	18.1%	4.7%	4.5%

Die Zunahme an harz- und fettartiger Substanz ist wahrscheinlich durch eine durch Pilze hervorgerufene Umbildung der Holzsubstanz verursacht. Das Heisswasserextrakt ist durch das Wachsen des Pilzes erhöht. Das Ansteigen des Ligningehalts spricht dafür, dass er schwer zersetzbar ist, während die Polysaccharide vom Pilze leicht zersetzt werden. Ausserdem ist es überzeugt, dass sich Huminsäuretiter wie der Ligningehalt verhält.

Der Verwesungsprozess ist ähnlich dem bei der Lignitbildung.

9. Untersuchungen über die Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor. I. Zellstofferzeugung aus der Bagasse.

Von J. Kawamura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **33**, 1142, 392 B (1930).

Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor ist von de Vains und Cataldi fabrikmässig untersucht worden. Aber ein nähere Angabe von Erzeugung mit der Bagasse ist noch nicht bekannt geworden. Der Verfasser hat diesbezügliche Versuche mit der Bagasse aus Formosa angestellt.

I.

Zusammensetzung der Bagasse.

- | | | |
|--|--------|----------------------------------|
| 1) Feuchtigkeit | 12.55% | (gegenüber lufttrockner Bagasse) |
| 2) Benzolextrakt | 0.94% | (gegenüber getrockneter Bagasse) |
| 3) Alkoholextrakt | 1.99% | („ „ „) |
| 4) Die mit Wasser auszugbaren Substanzen | 2.84% | („ „ „) |
| 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt ausgezogen. | | |
| 5) Die mit 1%iger Natronlauge auszugbaren Substanzen | 29.00% | („ „ „) |

10 g Bagasse wurden mit 150 ccm 1%iger Natronlauge 2 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht und die gesamten löslichen Substanzen bestimmt.

6) Asche	3.47%	(„	„	„)
7) Lignin (nach König)	22.31%	(„	„	„)
8) Cellulose (nach Cross und Bevan)	43.38%	(„	„	„)
9) Pentosane (nach Tollen-Krüger)	27.36%	(„	„	„)

Mannan wurde erkannt, aber Galaktan nicht.

II.

Die oben nach Cross und Bevan ausgeschiedene Cellulose wurde untersucht. α -, β - und γ -Cellulosen wurden nach Bray und Andrews titrimetrisch bestimmt.

α -Cellulose	69.90%	(gegenüber getrockneter Cellulose)
	(30.32%	gegenüber getrockneter Bagasse)
$\beta + \gamma$ -Cellulose	23.88%	(„ „ „)
Pentosane	19.28%	(„ „ „)

Ausserdem enthält die Cross und Bevan-Cellulose noch Lignin und Asche.

III.

(a) Vorbehandlung mit Natronlauge wurde untersucht.

10 g Bagasse wurden mit 150 ccm 0.5, 1 bzw. 2%iger Natronlauge während verschiedener Zeitdauer auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Auswaschen wurden die Ausbeute des Cellulosematerials und sein Lignin-, Pentosane- und Aschegehalt bestimmt. Dabei wurde der Verbrauch von Aetznatron bestimmt.

Tabelle 1. Versuch mit 0.5%iger Natronlauge.

Kochdauer in Minuten	Ausbeute	Lignin	Pentosane	Asche
30	79.63%	23.83%	28.50%	0.76%
60	77.84	21.62	29.00	0.98
90	77.13	21.40	30.01	0.89
120	76.58	20.20	29.88	1.02

Tabelle 2. Versuch mit 1%iger Natronlauge.

Kochdauer in Minuten	Ausbeute	Lignin	Pentosane	Asche
30	72.77%	18.48%	31.00%	1.25%
60	71.21	16.75	31.35	0.98
90	69.27	16.12	30.28	0.99
120	68.82	13.73	31.13	0.84

Tabelle 3. Versuche mit 2%iger Natronlauge.

Kochdauer in Minuten	Ausbeute	Lignin	Pentosane	Asche
30	69.93%	15.53%	31.75%	1.15%
60	66.83	13.71	30.58	0.95
90	63.97	11.93	30.47	0.88
120	63.33	11.22	32.27	1.12

Tabelle 4. Verbrauch der 0.5%igen Natronlauge.

Kochdauer in Minuten	Abgestumpftes Ätznatron in g	Verbrauch in %
30	1.582	70.03
60	1.638	70.57
90	1.656	70.65
120	1.700	70.85
150	1.701	70.85

Tabelle 5. Verbrauch der 1%igen Natronlauge.

Kochdauer in Minuten	Abgestumpftes Ätznatron in g	Verbrauch in %
30	2.001	43.46
60	2.147	46.40
90	2.247	48.56
120	2.412	52.12
150	2.412	52.12

Tabelle 6. Verbrauch der 2%igen Natronlauge.

Kochdauer in Minuten	Abgestumpftes Ätznatron in g	Verbrauch in %
30	2.444	26.77
60	2.618	28.62
90	2.797	30.57
120	2.824	30.87
150	2.845	31.10

(b) Das vorbehandelte Cellulosematerial wurde abgenutzt, und sein Wassergehalt wurde zu beinahe 100% gemacht. 20 g desselben wurden im Reaktionsrohr genommen und Chlorgas mit der Geschwindigkeit von 200 ccm gegen 12 Minuten durchströmt.

Das chlorierte Material wurde eine Stunde lang in 1%ige Natronlauge eingetaucht, um das Ligninchlorid herauszulösen, und dann ausgewaschen.

Tabelle 7. Cellulosematerial wurde mit 1%iger Natronlauge 1 Stunde lang vorbehandelt.

Durchströmte Chlormenge	Ausbeute	Lignin	Pentosane	Asche
200 ccm	71.60%	11.76%	32.88%	1.42%
405	68.88	10.02	31.05	0.87
620	67.83	9.29	33.25	0.95
810	67.26	8.81	32.01	0.92
1010	67.18	8.28	31.07	0.88
1210	66.78	7.92	33.45	1.12

Tabelle 8. Cellulosematerial wurde mit 2%iger Natronlauge 1 Stunde lang vorbehandelt.

Durchströmte Chlormenge	Ausbeute	Lignin	Pentosane	Asche
200 ccm	63.80%	10.58%	32.50%	1.38%
400	60.29	4.28	31.38	0.85
615	59.25	3.02	33.35	0.95
810	58.48	3.00	32.56	0.95
1020	58.27	3.00	33.28	1.28
1215	58.21	2.90	31.38	1.10

So hängt der Ligningehalt von der Vorbehandlung ab. Die gut behandelte Bagasse gibt mit derselben Chlormenge deutlich geringeren Ligningehalt. Der Pentosanegehalt wird durch diese Behandlung höher. Dies ist der Erfolg vom Verlust des Lignins, wengleich eine kleine Menge von Pentosane dabei ausgelöst werden könnte.

(c) Die durch diese Methode ausgeschiedene Cellulose enthält eine grosse Menge von Pentosane, die durch 10%ige Natronlauge auslaugbar ist.

115 g Chlorzellstoff mit 3% Lignin und 33% Pentosane wurde in 800 ccm 10%iger Natronlauge während 12 Stunden eingetaucht und 93 g Zellstoff mit 15.1% Pentosane erzielt.

10. Untersuchungen über die Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor. II. Vorgang der Chlorierung (1).

Von J. Kawamura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **33**, 1145, 396 B (1930).

Der Mechanismus der Chlorierung wurde von Cross und Bevan, Wenzl, Heuser und Sieber, Heuser und Haug, Waentig und Strong untersucht. Aber die Meinungen gehen aus einander, z.B. stellt die Reaktion nach Cross und Bevan einen normalen Substitutionsvorgang dar, indem genau dieselbe Menge von Chlor organisch gebunden als Ligninchlorid und zur Bildung von HCl verbraucht wird, während nach Wenzl bei partieller Chlorierung das Verhältnis von Chlor als Salzsäure und Ligninchlorid 1:1.3 ist. Bei der Chlorierung von Holz haben Heuser und Sieber gefunden, dass bei der Bildung von 32%iger Salzsäure nur 9.47% Chlor organisch gebunden wurden. Weiter haben Heuser und Haug bestätigt, dass mit Stroh nur 9.5% Chlor organisch gebunden werden, während dabei 41% desselben verbraucht sind. Nach Waentig ist das Verhältnis von Chlor als Salzsäure und Ligninchlorid 1:0.4, und nach Strong ist bei der Chlorierung von Eucalyptus Regnans und Jutefaser das Verhältnis dasselbe, indem 62-63% reagierten Chlors zu Bildung von Salzsäure verbraucht werden.

Der Verfasser hat auch mit dieser Frage sich beschäftigt. Als Rohstoff wurde Bambus benutzt. Seine Zusammensetzung ist wie folgt:

Benzol-Alkoholextrakt (1:1)	8.83% (gegenüber getrockneter Probe)
Asche	0.96 (" " ")
Pentosane	23.50 (" " ")
Lignin	27.17 (" " ")
Cellulose	47.00 (" " ")

Das mit Benzol und Alkohol ausgezogene Material wurde mit 1%iger Natronlauge vorbehandelt. Dabei wurde eine Ausbeute von 84.6% erzielt, und

der Sodaverbrauch betrug 7% des Rohmaterials.

Das vorbehandelte nasse Rohmaterial wurde in einem Kolben mit verschiedener Zeitdauer der Einwirkung von gewissen Mengen von Chlor ausgesetzt. Der chlorierte Bambus wurde mit Wasser gründlich ausgewaschen, und vom Waschwasser wurde nach dem Verjagen von freiem Chlor Salzsäure titriert. Der Rückstand wurde mit 1%iger Natronlauge ausgezogen, der Auszug wurde verdampft und im Muffel bei etwa 250°C verkohlt. Das gebildete Kochsalz wurde auf übliche Weise titriert.

Ergebnis der Versuche

Versuchsnummer	Chlorierungsdauer in Stunden	Temp. der Chlorierung	verwendetes Chlor in g	gebildete Salzsäure in g	Chlor in Salzsäure in g	$\frac{\text{Chlor in HCl}}{\text{verwendetes Cl}} \times 100$	$\frac{\text{Chlor in HCl}}{\text{luftr. Rohstoff}} \times 100$
1	0.5	17.3	0.8789	0.3347	0.3255	37.03	6.51
2	1	17	0.8765	0.3714	0.3611	41.24	7.22
3	1.5	17.3	0.8904	0.3846	0.3740	42.00	7.48
4	2	17.3	0.8883	0.3775	0.3671	41.32	7.34
5	6	17	0.8952	0.3976	0.3866	43.19	7.73
6	16	22	0.8747	0.4678	0.4548	50.28	9.10
7	0.5	19	1.1827	0.3962	0.3850	32.55	7.70
8	1	19	1.2217	0.5036	0.4893	40.05	9.79
9	1.5	19	1.1593	0.5162	0.5015	43.34	10.03
10	4	19	1.1745	0.5395	0.5240	44.61	10.48
11	0.5	20	1.4552	0.5188	0.5009	34.42	10.02
12	1	20	1.4602	0.5738	0.5575	38.18	11.15
13	1.5	20	1.4602	0.5997	0.5827	39.91	11.65
14	2.5	20	1.4669	0.6427	0.6245	42.57	12.49
15	4	20	1.4522	0.6368	0.6187	42.60	12.35

Versuchsnummer	$\frac{\text{organisch gebundenes Chlor}}{\text{org. geb. Chlor verwendetes Chlor}} \times 100$	$\frac{\text{org. geb. Chlor}}{\text{luftr. Rohstoff}} \times 100$
1	0.1292	13.56
2	0.1771	20.21
3	0.1682	19.19
4	0.1612	18.14
7	0.1467	11.56
9	0.1928	16.63
10	0.2142	18.24
11	0.2210	15.17
12	0.2509	17.13
13	0.2582	17.68
14	0.2741	18.69
15	0.2768	19.06

Versuchsnummer	$\frac{\text{Chlor in Salzsäure}}{\text{Chlor in Salzsäure} + \text{org. geb. Chlor}} \times 100$
1	71.6
3	68.9
4	69.5
7	72.4
10	71.0
11	69.4
12	69.1
13	69.3
14	69.5
15	69.0

So ist das Verhältnis beinahe konstant. Ungefähr 70% von reagiertem Chlor sind als Salzsäure verbunden. Die Extraktion des organisch gebundenen Chlors durch einmalige Behandlung mit 1%iger Natronlauge ist nicht erschöpfend. Sie wird durch weitere zweimalige Extraktion vollendet, wie folgende Tabelle zeigt.

Versuchsnummer	Extraktionnummer	org. geb. Chlor lufttrockener Rohstoff $\times 100$			
		I	II	III	IV
a	3.65	0.26	0.15	0	0
b	3.45	0.17	0.13	0	0
c	5.55	0.33	0.13	0	0

11. Untersuchungen über die Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor. III.

Vorgang der Chlorierung. (2)

Von J. Kawamura

(Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 34, 145, 62 B (1931).

Als Fortsetzung meiner früheren Mitteilung wurde weiter der Einfluss der Temperatur und Dauer bei der Chlorierung der Bagasse untersucht und festgestellt, dass durch Vergrößerung der Wirkungstemperatur und -dauer die in der Reaktion eintretende Chlormenge erhöht wird, während das Verhältnis der gebildeten Salzsäure zu der gebundenen Chlormenge praktisch konstant, bleibt, wie schon von Waentig beobachtet wurde.

Durch die Verwendung einer viel grösseren Menge von Chlor lange Zeit hindurch wird die Salzsäuremenge gegen das gebundene Chlor etwas erhöht. Hier ist wahrscheinlich die Oxydation der Nicht-Lignin- oder der Ligninsubstanz befördert.

Der Versuch wurde ausgeführt wie früher. Beim Versuch I wurden 5 g (H₂O 5.2%) lufttrockener Probe genommen, während beim Versuch II 3 g der-

selben ähnlich mit derselben Chlormenge behandelt wurden, um den Einfluss der grösseren Chlormenge zu vergleichen.

Das Ausziehen des Chlorlignins wurde mit kalter 1%iger Natronlauge dreimal gestattet und zwar mit 50, 20 bzw. 10 ccm Lauge. Jedesmal wurde es mit einem Glasfilter abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Wasser 30 Minuten lang auf dem Wasserbad gekocht, abfiltriert und ausgewaschen, bis das Filtrat alkalifrei wurde. Aus dem gesamten Filtrat wurde die Chlormenge bestimmt wie früher. Der Rückstand wurde bei 105° getrocknet und die Ausbeute des Zellstoffes gegen die verwendete lufttrockene Probe berechnet.

Ergebnis der Versuche

I

Versuchsnummer	Chlorierungsdauer in Stunden	Temp. der Chlorierung	verwendetes Chlor in g	Chlor als Salzsäure in g	$\frac{\text{Chlor als HCl}}{\text{verwendetes HCl}} \times 100$	$\frac{\text{Chlor als HCl}}{\text{luftr. Rohstoff}} \times 100$
1	0.5	24	0.8692	0.3882	44.62	7.76
2	0.5	27	0.8558	0.4044	46.45	8.09
3	2.5	27	0.9060	0.4701	50.02	9.36
4	16	22	0.8747	0.4672	52.58	9.34
5	1	22.5	1.1425	0.5333	45.37	10.67

Versuchsnummer	organisch gebundenes Chlor	$\frac{\text{org. geb. Chlor}}{\text{verwendetes Chlor}} \times 100$	$\frac{\text{org. geb. Chlor}}{\text{luftr. Rohstoff}} \times 100$
1	0.1830	21.05	3.66
2	0.1876	21.92	3.75
3	0.1925	21.24	3.85
4	0.1889	21.59	3.77
5	—	—	—

Versuchsnummer	$\frac{\text{Chlor als Salzsäure}}{\text{Chlor als HCl + org. geb. Chlor.}} \times 100$	Ausbeute des Zellstoffes in %
1	67.8	74.2
2	68.3	70.5
3	70.9	68.16
4	71.2	67.4
5	—	67.4

II

Versuchsnummer	Chlorierungsdauer in Stunden	Temp. der Chlorierung	verwendetes Chlor in g	Chlor als Salzsäure in g	$\frac{\text{Chlor als HCl}}{\text{verwendetes HCl}} \times 100$	$\frac{\text{Chlor als HCl}}{\text{luftr. Rohstoff}} \times 100$
6	22	22	1.2911	0.5459	42.28	18.15
7	20	22	1.3133	0.5616	42.73	18.72
8	24	22	1.3075	0.5520	42.05	18.33

Versuchsnummer	organisch gebundenes Chlor	org. geb. Chlor verwendetes Chlor $\times 100$	org. geb. Chlor lufttr. Rohstoff $\times 100$
6	0.1969	15.00	6.56
7	0.1921	14.63	6.40
8	0.1828	13.92	6.07
Versuchsnummer	Chlor als Salzsäure Chlor als HCl+org. geb. Chlor $\times 100$		Ausbeute des Zellstoffes in %
6	73.5		59.4
7	73.9		56.1
8	75.5		55.7

12. Untersuchungen über die Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor. IV. Ueber Chlorlignin.

Von J. Kawamura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **34**, 494, 173 B (1931).

Der Chlor- und Methoxygehalt des nach der Chlorierung in verschiedenen Graden durch Alkohol ausgezogenen Chlorlignins, der Effekt der Wiederholung der Chlorierung des Chlorlignins, die Trennung des Chlorlignins durch Lösungsmittel usw. wurden untersucht.

Chlorierung in verschiedenen Graden

Die entfettete Bambusfaser wurde mit 1%iger Natronlauge vorbehandelt und nach der Chlorierung mit Alkohol ausgezogen.

Versuchsnummer	Reaktions-temp. °C	Dauer in Stunden	Bambusfaser in g	Verwendete Chlormenge in g	Chlorgehalt in Chlorlignin
1	26	2	5	0.8556	26.1
2	24	2	5	1.2042	26.6
3	22	1	5	0.8805	25.0
4	23	19	3	1.6947	29.0
5	25	5	3	1.2316	29.9
6	20	20	3	1.3023	28.0

Mit 20 g Bambusfaser wurde weiter ähnliche Versuche angestellt.

	1 _a	1 _b	2 _a	2 _b	
	Bambusfaser wurde mit 3.5 l Chlor 1 Stunde lang durchströmt	Der Rückstand von 1 _a wurde weiter mit 1 l Chlor 20 Minuten lang durchströmt	Wie 1 _a , 2.5 l Chlor 1 Stunde	Rückstand von 2 _a , 1 l Chlor 20 Minuten	Wie 1 _a , 3 l Chlor 1 Stunde
Chlorgehalt in %	25.1	26.5	25.8	26.2	28.3
Methoxygehalt in %	8.7	8.4	9.1	7.8	8.2

Trennung mit Lösungsmittel.

	Äther 1 g Probe 1 _a wurde mit Äther in Zimmer- temp. ausgezogen		Chloroform Probe 2 _a ist nur wenig löslich in Chloroform	Aceton Ca 5%ige Aceton- lösung der Probe 3 wurde mit 0.1 n HCl ausgefällt Niederschlag
	Löslicher Teil (49%)	Rückstand	Rückstand	
Chlorgehalt in %	25.6	25.1	25.5	27.2
Methoxylgehalt in %	8.3	8.8	8.9	8.3

Chlorierung des Chlorlignins.

1 g Probe 1_a wurde in 20 ccm CCl₄ suspendiert, getrockneter Chlor durchströmt bis die Entwicklung von HCl endet und über Nacht stehen gelassen.

Chlorgehalt 27.4% Methoxylgehalt 8.6%

Probe 2_a wurde auf dieselbe Weise chloriert:

Chlorgehalt 26.2%

Chlorierung von Salzsäure-Lignin.

Das nach Kalb-Liesers Methode mit hoch konzentrierter Salzsäure abgetrennte Lignin mit 15% CH₃O wurde chloriert wie oben.

	Chloriertes Lignin	Alkohol unlösl. Teil	Aceton lösl. Teil.	Aceton unlösl. Teil
Chlorgehalt in %	30.8	29.3	30.4	29.1
Methoxylgehalt in %	10.6	11.3	9.0	10.1

Diese Versuche zeigen, dass die Verstärkung und Wiederholung der Chlorierung auf den Chlorgehalt des Chlorlignins sowie auf den Methoxylgehalt keinen grossen Einfluss ausüben, und dass bei der Chlorierung des nach der Kalb-Liesermethode abgetrennten Salzsäure-Lignins keine Methoxylgruppe gespalten wird.

13. Charakterisierung von verschiedenen Baumwollfasern mittels der Lösungskurve in Kupferamminlösung.

Von Yoshizo Shinoda.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 35, 762, 295 B (1932).

Die Kupferamminlösung spielt für die Chemie der Cellulose in zweifache Weise eine grosse Rolle, weil sie das einzige bisher bekannte Lösungsmittel für Cellulose ist, in dem Cellulosefasern leicht und ohne grosse Veränderung in Lösung gehen. Erstens wird Kupferamminlösung als Lösungsmittel für Cellulosefasern zur Viskositätsbestimmung verwendet. Zweitens zeigt Cellulose in Kupferamminlösung ein hohes optisches Drehungsvermögen. Dieses Drehungsvermögen wurde von Hess und seinen Mitarbeitern näher untersucht und zur Reinheitsbestimmung von Cellulosepräparaten herangezogen. Neulich hat Sakurada eine neue Methode zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten

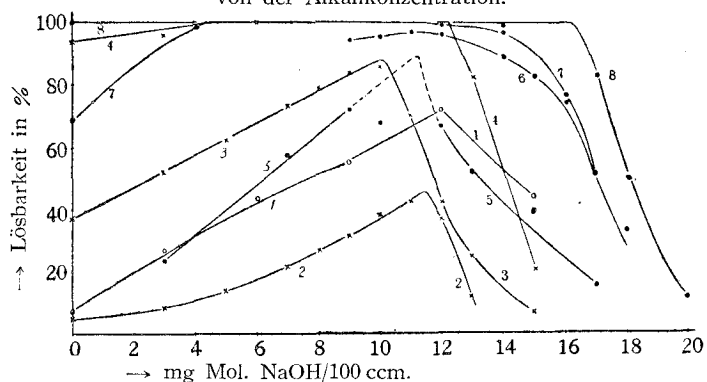
durch Lösbarkeitsunterschied in Kupferamminlösung vorgeschlagen (*Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **34**, 1098 (1931)). Diese Methode besteht darin, dass man ein Cellulosepräparat in Kupferamminlösung von zunehmender Lösungskraft d.h. von zunehmender Kupferkonzentration auflöst und die Lösbarkeit in Abhängigkeit von der Lösekraft bestimmt. Diese Lösungskurven sind gewöhnlich S-förmig und in ihren Lage und Gestalt für Cellulosepräparate charakteristisch.

Ich habe diese Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der verschiedenen Baumwollfasern benutzt. Es wurden die folgenden 11 Baumwollsorten untersucht: 1. amerikanische Baumwolle (Kalifornien, Irrigation Growth), 2. amerikanische Baumwolle (Upland), 3. ägyptische Baumwolle (Sakellaridias), 4. ägyptische Baumwolle (Upper), 5. afrikanische Baumwolle (Kampara), 6. indische Baumwolle (Broach), 7. indische Baumwolle (Oomras), 8. rangoonische Baumwolle (P), 9. chinesische Baumwolle (Shantung), 10. chinesische Baumwolle (Sheni), 11. koreanische Baumwolle (beste Qualität).

1. Einfluss der Alkalikonzentration auf die Lösekraft.

Aus der Untersuchung von Hess, Trogus und Uhl (*Zeitschr. physik. Chem. A*, **145**, 401 (1930)) geht hervor, dass die Lösefähigkeit von Kupferammin-Alkalilösungen für Cellulose sowohl eine Funktion der Kupferkonzentration als auch der Alkalikonzentration ist. Bei konstanter Kupferkonzentration und steigender Alkalikonzentration liegt das Lösekräfts-Maximum bei etwa 16 mg Mol NaOH/100 cm. Ich habe ebenfalls diesen Einfluss der Alkalikonzentration auf die Lösefähigkeit der Lösung eingehender untersucht, um zu erfahren, ob das Maximum je nach den Fasersorten verschieden ist. Dazu wurden nicht nur die rohe Baumwolle (Upland) herangezogen, sondern auch Verbandwatte und Ramie. Fig. 1 stellt die Ergebnisse dar. Es geht aus Fig. 1 hervor, dass bei allen Versuchen das Lösekräfts-Maximum bei etwa 11 mg Mol NaOH/100 ccm liegt.

Fig. 1. Abhängigkeit der Menge in Lösung gehender Cellulose von der Alkalikonzentration.



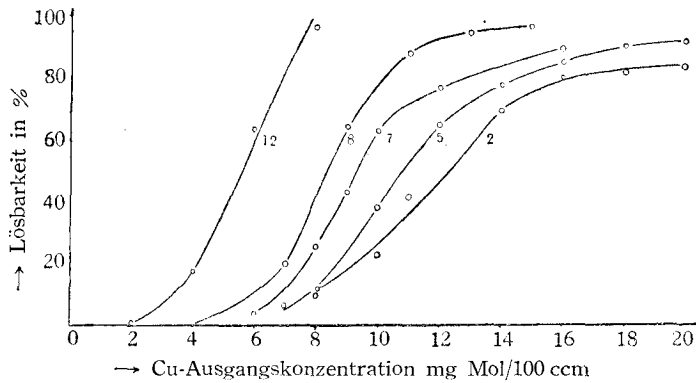
1	Verbandwatte	4 mg Mol Cu/100 ccm	5	Ramie	4 mg Mol Cu/100 ccm
2	Amerikanische Baumwolle (Upland)	4 mg Mol Cu/100 ccm	6	"	5 "
3	"	6 "	7	"	6 "
4	"	10 "	8	"	10 "

2. Die Lösungskurve verschiedener Baumwollsorten.

Die rohen Baumwollen wurden vor der Auflösung mit Benzol-Alkohol (1:1) 20 Stunden lang extrahiert. Als Ausgangsalkalikoncentration habe ich im Gegensatz zu Sakurada 13, 12 mg Mol NaOH/100 ccm gewählt, weil bei der höheren Konzentrationen zu wenig Cellulose löslich war. Sonst wurde genau so verfahren wie bei der Untersuchung von Sakurada. Fig. 2 und die folgende Tabelle zeigen die typischen Ergebnisse. Aus Fig. 2 geht ohne weiteres hervor, wie die rohe Baumwolle je nach den Sorten verschiedene charakteristische Kurven zeigen kann.

Die Tabelle gibt zusammenfassend die Ergebnisse wieder. Die letzte Spalte bedeutet die Kupferkonzentration, bei der 50% der Probe in Lösung geht.

Fig. 2. Lösbarkeitskurven.



2. Amerikanische Baumwolle (Upland). 8. Rangoonische Baumwolle (P).
 5. Afrikanische Baumwolle (Kampala). 12. Viscoseseide.
 7. Indische Baumwolle (Oomras).

Lösbarkeit der verschiedenen Baumwollsorten.

Baumwollsorten	Lösbarkeit in Proz. Cu-Ausgangskonzentration mg Mol/100 ccm							
	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5
1. Amerikanische Sorten (Calif. Irrigation Growth)	—	—	27.2	—	47.6	—	65.6	—
2. " " (Upland)	—	—	12.0	—	23.2	41.6	50.8*	—
3. Aegyptische Sorten (Sakellaridias)	8.8	—	42.0	—	63.6	—	72.8	—
4. " " (Upper)	6.8	—	22.4	—	58.0	72.0	76.4	—
5. Afrikanische Sorten	—	7.0	9.0	—	39.0	—	65.2	—
6. Indische Sorten (Broach)	9.0	—	37.2	—	58.0	—	77.2	—
7. " " (Oomras)	5.2	—	28.0	44.0	63.2	—	78.4	—
8. Rangoonische Sorten	—	20.0	41.5*	63.4	79.3*	88.0	91.6	93.6
9. Chinesische Sorten (Shantung)	—	—	30.0	—	64.0	—	74.4	—
10. " " (Sheni)	4.0	—	28.0	—	50.0	—	64.0	—
11. Koreanische Sorten (beste Qualität)	4.2	—	27.8	—	56.6	—	70.0	—

Baumwollsorten	Lösbarkeit in Proz.					Cu-Ausgangs- konzentration, bei der 50% in Lösung gehen
	Cu-Ausgangskonzentration mg Mol/100 ccm					
	7	7.5	8	9	10	
1. Amerikanischen Sorten (Calif. Irrigation Growth)	74.4	—	81.4	87.7	91.6	5.15
2. „ „ (Upland)	70.0	—	80.4	81.6	81.4	5.95
3. Aegyptische Sorten (Sakellaridias)	78.8	—	86.4	—	—	4.33
4. „ „ (Upper)	82.0	—	87.0	89.6	—	4.80
5. Afrikanische Sorten	77.6	—	84.8	90.8	92.2	5.43
6. Indische Sorten (Broach)	84.4	—	90.0	—	—	4.58
7. „ „ (Oomras)	86.2*	—	91.2	—	—	4.68
8. Rangoonische Sorten	95.8*	96.4	—	—	—	4.20
9. Chinesische Sorten (Shantung)	83.2	—	87.0*	89.6	—	4.56
10. „ „ (Sheni)	74.0	—	84.8	—	—	5.00
11. Koreanische Sorten (beste Qualität)	75.6	—	81.4	—	—	4.76

* interpolierte Werte.

14. Ueber die Veraenderung der Cellulose bei der Mercerisation und Alterung der Alkalicellulose.

Von Yohsizo Shinoda.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 131, 55 B (1934).

Für die Untersuchung über die Veränderung der Cellulose bei der Mercerisation und Alterung der Alkalicellulose wurde die von I. Sakurada vorgeschlagene Methode zur Charakterisierung von Cellulose-Präparaten durch Lösbarkeitskurve in Kupferoxydammoniaklösung von variierender Cu-Konzentration herangezogen (*Cellulosechem.* **13**, 153 (1932)).

Als Ausgangsmaterial wurde Zellstoffpappe aus Baumwollinter von der Firma Hercules Powder Co. benutzt. Dieser Zellstoff wurde mit 18%iger Natronlauge mercerisiert, nach einer bestimmten Zeit abgepresst und wenn es nötig ist gealtert. Die Alkalicellulose wurde unter Kühlung mit einem kleinen Ueberschuss der Essigsäure behandelt, gut gewaschen und dann mit Alkohol und Aether getrocknet. So wurden die folgenden 10 Präparate gewonnen.

Präparat	Tauchen		Alterung	
	Temp. (°C)	Dauer	Temp. (°C)	Dauer
1.		Ausgangsmaterial		
2.	13	1	13	0
3.	13	1	13	4
4.	13	1	13	6

5.	23	1	23	0
6.	23	1	23	1
7.	23	1	23	2
8.	23	1	23	4
9.	23	1	23	6
10.	23	3	23	0

Bei jedem Präparat wurde die Lösbarkeitsbestimmung bei verschiedenen Kupferkonzentrationen auf übliche Weise durchgeführt. NaOH- bzw. NH_3 -Gehalt der Lösung betrug 15.5 bzw. ca. 1000 mg Mol pro 100 ccm. Die abgelöste Cellulosemenge wurde sowie polarimetrisch als auch gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. Einfluss der Mercerisation auf die Lösbarkeit der Cellulose.
(Die Alkalicellulose wurde nicht gealtert.)

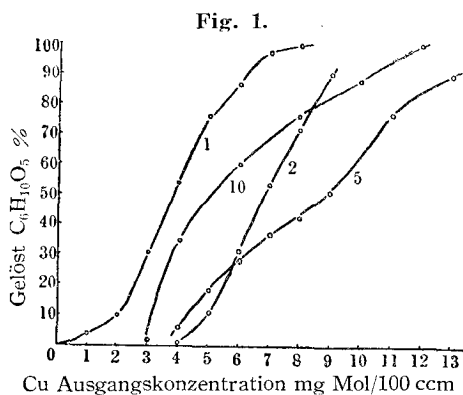
Ausgangs- Cu-konz. mg Mol Cu/100 ccm	Lösbarkeit in Prozent.			
	Präp. 1. Ausgangs- material	Präp. 2. 13°C, Tauchen 1 Tag	Präp. 5. 23°C, Tauchen 1 Tag	Präp. 10. 23°C, Tauchen 3 Tage
2	9.8	—	—	—
3	30.2	—	—	1.8
4	53.2	0.8	6.0	34.6
5	76.0	11.0	18.0	—
6	85.7	31.0	28.0	60.0
7	97.0	53.0	36.0	—
8	99.0	70.8	41.0	75.2
9	—	89.2	50.0	—
10	—	—	—	87.0
11	—	—	77.0	—
12	—	—	—	99.2
13	—	—	89.0	—

Tabelle 2. Einfluss der Alterung der Alkalicellulose auf die Lösbarkeit.
(Versuchstemperatur 13°C.)

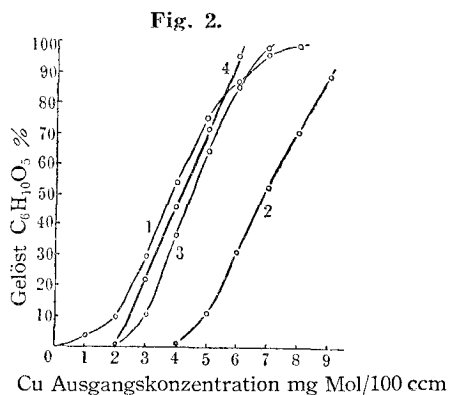
Ausgangs- Cu-konz. mg Mol Cu/100 ccm	Lösbarkeit in Prozent			
	Präp. 1. Ausgangs- material	Präp. 2. Tauchen 1 Tag, Alterung 0	Präp. 3. Tauchen 1 Tag, Alterung 4 Tage	Präp. 4. Tauchen 1 Tag, Alterung 6 Tage
2	9.8	—	Spur	Spur
3	30.2	—	11.0	22.0
4	53.2	0.8	37.0	45.4
5	76.0	11.0	64.6	72.0
6	85.7	31.0	86.4	96.0
7	97.0	53.0	98.4	—
8	99.0	70.8	—	—
9	—	89.2	—	—

Tabelle 3. Einfluss der Alterung der Alkalicellulose auf die Lösbarkeit.
(Versuchstemperatur 23°C.)

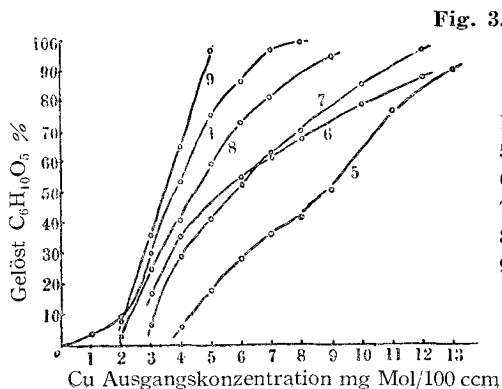
Ausgangs- Cu-konz. mg Mol Cu/100 ccm	Lösbarkeit in Prozent.					
	Präp. 1. Ausgangs- material	Präp. 5. Tauchen 1 Tag, Alter- ung 0 Tag	Präp. 6. Tauchen 1 Tag, Alter- ung 1 Tag	Präp. 7. Tauchen 1 Tag, Alter- ung 2 Tage	Präp. 8. Tauchen 1 Tag, Alter- ung 4 Tage	Präp. 9. Tauchen 1 Tag, Alter- ung 6 Tage
2	9.8	—	—	—	3.0	9.0
3	30.2	—	17.0	6.8	25.0	36.0
4	53.2	6.0	35.0	29.0	41.0	65.0
5	76.0	18.0	—	41.0	59.0	97.0
6	85.7	28.0	54.4	52.0	73.0	—
7	97.0	36.0	61.6	62.0	81.0	—
8	99.0	41.0	66.4	69.4	—	—
9	—	50.0	—	—	94.0	—
10	—	—	78.0	85.0	—	—
11	—	77.0	—	—	—	—
12	—	—	87.0	96.0	—	—
13	—	89.0	—	—	—	—



1. Ausgangsmaterial
2. 13°C Tauchen 1 Tag
5. 23°C Tauchen 1 Tag
10. 23°C Tauchen 3 Tage



1. Ausgangsmaterial
2. 13°C Tauchen 1 Tag, Alterung 0
3. 13°C Tauchen 1 Tag, Alterung 4 Tage
4. 13°C Tauchen 1 Tag, Alterung 6 Tage



1. Ausgangsmaterial
5. 23°C Tauchen 1 Tag, Alterung 0
6. 23°C Tauchen 1 Tag, Alterung 1 Tage
7. 23°C Tauchen 1 Tag, Alterung 2 Tage
8. 23°C Tauchen 1 Tag, Alterung 4 Tage
9. 23°C Tauchen 1 Tag, Alterung 6 Tage

Fig. 1, 2 und 3 geben die Resultate graphisch wieder.

Aus Tabelle 1 und Fig. 1 geht hervor, dass das Präparat durch Mercerisation schwerer löslich geworden ist. Dies ist natürlich einerseits direkt darauf zurückzuführen sein, dass der leicht lösliche Anteil (β - und γ -Cellulose) entfernt worden ist und andererseits, dass durch Entfernung von β - und γ -Cellulose der Hauptanteil selbst schwer dispergierbar geworden ist. Der Grund, dass das Präparat, das bei 13°C mercerisiert worden ist, leicht löslicher als das bei 23°C ist, dürfte darin liegen, dass die Cellulose bei niedrigerer Temperatur besser quillt und stärker aufgelockert wird. Durch längere Mercerisation wird das Präparat durch sogenannte "Depolymerisation" leicht löslicher.

Durch Alterung der Alkalicellulose verschiebt sich die Kurve nach niedrigere Kupferkonzentration und gleichzeitig wird sie steiler. Dies bedeutet, dass das Präparat durch Alterung nicht nur leicht löslicher, sondern auch einheitlicher wird. Im Gegensatz dazu lässt sich bei dem längeren Eintauchen die letzte Erscheinung, dass das Präparat einheitlicher wird, nicht zu erkennen, obwohl es dadurch, wie oben gezeigt worden ist, leicht löslicher wird.

15. Einfluss des Kochsalzgehaltes in Aetznatron auf Viskose.

Von S. Jimbo, T. Takazawa und K. Tanaka.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 37, 915, 395 B (1934).

Verfasser haben den Einfluss von Kochsalz in Aetznatron auf die Bildung der Viskose und auf die Eigenschaften der daraus erzielten Fäden untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefasst.

- 1) Eine grosse Menge Kochsalz in Aetznatron wirkt nachteilig auf die Festigkeit sowie Dehnbarkeit der Fäden. Dementgegen übt 2%iges Kochsalz einen günstigen Einfluss auf die Eigenschaften der Fäden aus.
- 2) Bei dieser Salzbeimengung wird die Viskosität der Viskose von derselben nicht besonders beeinflusst und eine schwere Filtrierbarkeit nicht bemerkt.
- 3) Ebenso verhält es sich mit der Wirkung dieser Salzbeimengung auf den Reifungsgrad der Viskose und die Bindung des Natriums in Xanthogenat.

16. Einfluss des Karbonatgehaltes im Aetznatron auf Viskose.

Von S. Jimbo, R. Riko und H. Takada.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 38, 276, 123 B (1935).

Verfasser haben den Einfluss von Natriumkarbonat im Aetznatron auf die Bildung der Viskose und auf die Eigenschaften der daraus erzielten Fäden untersucht. Im folgenden sind die Ergebnisse zusammengefasst.

1. Eine grosse Menge Natriumkarbonat im Aetznatron wirkt nachteilig auf die Festigkeit sowie Dehnbarkeit der Fäden, aber etwa 3% Natriumkarbonat übt noch keinen merkbar schädigenden Einfluss aus. So findet man keinen Unterschied der Festigkeit und Dehnbarkeit der Fäden, die aus der mit 1 und 2% Natriumkarbonat verunreinigten Natronlauge hergestellten Viskose gesponnen wurden. Bei 3% Natriumkarbonat war die Festigkeit unverändert, während die Dehnbarkeit etwas geringer war.

2. Auch übt es keinen Einfluss auf die Viskosität und auf den Reifungsgrad der Viskose aus.

3. Die Sulfidierung der Alkalizellulose war durch diese Beimengung nicht ungleichmässig. Dabei wurden grössere Mengen Schwefelkohlenstoff, etwa 50% der Zellulose, verwendet.

17. Verwendung von diaphragmatischen Aetznatron bei der Viskoseherstellung.

Von T. Suda und F. Matsubara.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 38, 1452, 665 B (1935).

Früher wurde der Einfluss von Kochsalz im Aetznatron bei der Herstellung der Viskose untersucht und entgegen den bisherigen Angaben wurde gefunden, dass ein Gehalt von ungefähr 2% Kochsalz in Aetznatron keinen ungünstigen Einfluss auf die Bildung der Viskose und auf ihre Filtrierbarkeit ausübt. Die daraus gesponnenen Fäden zeigten sogar etwas bessere Eigenschaften in Bezug auf ihre Festigkeit. Später wurde auch der Einfluss des Natriumcarbonates untersucht.

Um diese Ergebnisse zu bestätigen, wurden dieselben Versuche mit etwas grösseren Mengen ausgeführt.

Drei Arten Aetznatron folgender Zusammensetzung wurden verwendet :

	1. Elektrolytisches Aetznatron [Diaphragmaverfahren]	2. Elektrol. Aetznatron [Quecksilberverfahren]		3. Aetznatron aus Ammoniak soda
		A	B	
NaOH	93.69%	98.48%	96.99%	96.22%
NaCl	2.85 „	0.06 „	0.07 „	0.74 „
Na ₂ CO ₃	1.99 „	1.06 „	2.13 „	1.72 „
Na ₂ SO ₄	0.87 „	—	—	0.55 „

Als Zellstoff wurde Rayonier mit folgender Zusammensetzung gewählt.

α cellulose	86.99
β „	5.19
γ „	7.66
Asche	0.16

Herstellung der Viskose: Alkalicellulose wurde bei 35°C 45.0, 47.5 bzw.

48.5 Stunden lang gealtert und mit 35% CS₂ xanthogeniert. Die Viskoselösung mit 7.9% Cellulose und 6.8% Alkali wurde bei 18°C gereift.

Während der Reifung wurde die Veränderung der Hottenrothzahl und der Viskosität bestimmt. Dabei wurden keine Abweichungen mit den verschiedenen Alkaliarten beobachtet. Die Bestimmung der Verbindung des Alkalis in der Cellulose 20 Stunden nach der Auflösung des Xanthogenates gab auch übereinstimmende Resultate.

Beim Filtrieren wurde kein Unterschied bemerkt.

Spinnen der Fäden: Die Viskosen wurden mit 145 g H₂SO₄, 270 g Na₂SO₄ und 15 g ZnSO₄ in 1 l bei 45°C versponnen. Die Spinnengeschwindigkeit: Spinnrolle 152 Rev/Min. d. i. 77 m Min. Spinntopf 8400 Rev/Min. Fadendicke aus 28 Einzelfäden betrug 135 d.

Die Fäden wurden mit 1.5%igem Natriumsulfid desulfuriert, aber nicht gebleicht.

Ein Beispiel der Bestimmung ist wie folgt:

		Festigkeit	Dehnbarkeit	Eigenschaften der Viskose	
				Hottenrothzahl	Viskosität
A	Aetznatron aus Ammoniak soda	1.88	21.40	10.1	48.7
K	Diaphragma-Ätznatron	1.88	22.60	10.1	49.0
S	Quecksilberätznatron	1.85	23.30	10.1	49.0

Diese Ergebnisse zeigen auch wie die früheren, dass Diaphragma-Aetznatron mit 3% NaCl wie Quecksilber-Aetznatron bei der Herstellung der Viskose gleichwertig brauchbar ist.

18. Einfluss der Hemicellulose auf Viskose.

Von S. Monden und H. Kizu.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 38, 278, 123 B (1935).

Früher wurde in diesem Institut der Einfluss von Funori, Milch, Latex, Seife, Wasserglass usw. auf Viskose und die Eigenschaften der daraus gesponnenen Fäden untersucht (Iwasaki und Masuda, *Cellulosechem.* 5, 327 (1929)). Später wurden die Viskositätseigenschaften der mit Glukose, Biosan, Hydrocellulose versetzten Viskose näher studiert (Iwasaki und Sugino, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, 35, 679 (1932)).

Als Fortsetzung dieser Arbeiten wurden hier die Eigenschaften der aus mit Hemicellulose versetzten Viskose gesponnenen Fäden, zugleich auch die Viskosität der Viskose untersucht.

Hemicellulose wurde aus der Schwarzlauge mit Essigsäure und Methanol isoliert. Viskose wurde auf die übliche Weise hergestellt. Aus 30 g Baumwollpapier wurden mit 18%iger Natronlauge 90 g Alkalicellulose hergestellt, 3 Tage bei 18°C altern gelassen. Dann wurde mit 50% CS₂ 5 Stunden lang bei 18°C xanthogeniert, mit Natronlauge verdünnt, um eine Viskose mit 7.5%

Cellulose und 7% Alkali herzustellen und bei 18°C reifen gelassen. Bei der Auflösung mit Natronlauge wurde Hemicellulose zugesetzt. Ihre Menge betrug 1 bis 5% der in der Viskose befindlichen α -Cellulose. Die Viskosität der Viskose mit 3~4% Hemicellulose war ein Minimum.

Die Reifung der Viskose wurde durch Hemicellulose gefördert.

Ein Spinbad von 10% H_2SO_4 , 20% Na_2SO_4 wurde verwendet und die Spinn-
geschwindigkeit betrug 55 m/Min.

Ein ungünstiger Einfluss der Hemicellulose auf die Eigenschaften der Fäden wurde beobachtet, die Zugfestigkeit und Gleichmässigkeit der Fäden wurden durch Zusätze von Hemicellulose verringert.

19. Ueber die Isolierung und Reinigung des hochesterifizierten Zellulosexanthogenates.

Von S. Jimbo und H. Takada.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 38, 620, 252 B (1935).

Im Jahre 1925~6 wurde im hiesigen Laboratorium gefunden, dass der γ -Wert (nach Fink u.a., *Angew. Chem.*, 47, 602 (1934)) des Xanthogenates der Viskose unter 50% ist, wenn man Viskose nach Cross u. Bevan herstellt. Später wurde gefunden, dass der γ -Wert bis zu 80 ansteigt, wenn man bei der Auflösung des Xanthogenates in Natronlauge wiederum CS_2 zusetzt. Von anderer Seite, von Faust, Geiger und neulich von Fink u.a. wurde durch jodmetrische Bestimmung bzw. durch Fällung mit Amiden der γ -Wert von 150~180 gefunden.

Die Verfasser haben eine Verbesserung der Isolierung des Zellulosexanthogenates mit Methanol-Benzol (65 : 35) anstatt Methanol ausgearbeitet, weil ganz junge Viskose mit Methanol-Essigsäure schwer fällbar ist, so dass sich eine Gelegenheit ergibt, hoch gebundenes Cellulosexanthogenat zu vermissen.

Durch diese Methode wurde Zellulosexanthogenat aus der Viskose, die bei der Auflösung mit Natronlauge wiederum mit neuem CS_2 behandelt wurde, isoliert, mit Methanol-Benzolgemisch ausgewaschen, und nach der Analyse wurde die Verbindung von 1.1 Na bzw. CS_2 zu 1 Cellulose (C_n) konstatiert.

Die Forschung wird fortgesetzt.

20. Ueber den Mechanismus des Ausflusses von Viskose aus der Duese beim Spinnen.

Von S. Jimbo, K. Tanaka und S. Riko.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 37, 1635, 764 B (1934).

Verfasser haben unternommen, den Mechanismus des Ausflusses von Viskose

aus der Düse beim Spinnen zu erklären, indem sie das Verhältnis der Vergrößerung der Ausflussmenge der Viskose durch die Vergrößerung der Spinn-
geschwindigkeit beim Spinnen unter konstantem Druck ohne Pumpe massen.

1) Beim Spinnen wird Viskose aus den Düsenlöchern herausgezogen. Dadurch entsteht ein ziemlich grosser negativer Druck innerhalb der Spinn-
löcher, und der Ertrag der Viskose nimmt mit der Spinn-
geschwindigkeit zu. Ein Beispiel ist unten angegeben.

Spinn- geschwindigkeit		Tabelle			
m/Min					
0	Druck	cm/Hg	130	157	177
	Ausflussmenge	mg/Min	100	150	210
	Ausflussgeschwindigkeit	m/Min	11.3	16.9	23.7
31	Fadenstärke	Denier	4.95	6.85	8.05
	Ausflussmenge	mg/Min	154(1.54)	212(1.42)	250(1.19)
	Ausflussgeschwindigkeit	m/Min	17.4	24.0	28.2
	Druckzunahme	cm/Hg	29	21	10
	Grad des Streckens		1.79	1.30	1.00
45	Fadenstärke	Denier	3.90	5.30	6.10
	Ausflussmenge	mg/Min	176(1.76)	239(1.60)	275(1.31)
	Ausflussgeschwindigkeit	m/Min	19.8	27.0	31.0
	Druckzunahme	cm/Hg	37	29	14
	Grad des Streckens		2.27	1.66	1.45
60	Fadenstärke	Denier	3.45	4.35	
	Ausflussmenge	mg/Min	207(2.07)	262(1.74)	
	Ausflussgeschwindigkeit	m/Min	23.3	29.5	
	Druckzunahme	cm/Hg	48	33	
	Grade des Streckens		2.57	2.05	
80	Fadenstärke	Denier	3.00	3.75	
	Ausflussmenge	mg/Min	240(2.40)	300(2.00)	
	Ausflussgeschwindigkeit	m/Min	27.2	33.9	
	Druckzunahme	cm/Hg	56	40	
	Grad des Streckens		2.96	2.37	

2) Auf Grund der Ueberlegung lässt sich schliessen, dass die Dispersions-
partikelchen der Zellulose innerhalb der Düsenlöcher infolge des Abzugs und
der Reibung an den Wand der Löcher bis zu einem gewissen Grad der
Strömungsrichtung nach angeordnet sind.

3) Die Düsenlöcher werden so angebohrt, dass die Anordnung der Zellulose-
partikelchen beim Passieren der Löcher durch die plötzliche Durchmesser-
minderung und durch den Abzug von Viskose gestört wird.

21. Versuche des Spinnens im Salzsäurebade, I.

Von **M. Yamada** und **S. Suehiro**.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 766, 337 B (1934).

Bei gewöhnlichem Schwefelsäurebade wird Aetznatron in Viskose als Sulfat verbraucht. Es ist nicht unmöglich, daraus wieder Aetznatron herzustellen aber praktisch kostspielig. Verf. unternahmen, Salzsäure anstatt Schwefelsäure zu verwenden. Dabei geht der Kreislauf der Badlösung ganz einfach vonstatten.

In dieser Mitteilung sind folgende Fragen behandelt.

1. Der Einfluss der Konzentration der Salzsäure auf die Spinnfähigkeit.
2. Der Einfluss des Kochsalzzusatzes im Salzsäurebade auf die Spinnfähigkeit.
3. Die Festigkeit der Fäden.

Die in den Versuchen benutzte Viskose war auf übliche Weise hergestellt worden. Das Bad wurde bei Zimmertemperatur gehalten.

Es wurde festgestellt, dass das Bad von mit Kochsalz gesättigter ca. 10%iger Salzsäure die grösste Spinnfähigkeit ergab.

Die Dehnbarkeit der erzielten Fäden war allgemein gering, aber die Zugfestigkeit war nicht schlecht. Ein Faden mit der Zugfestigkeit von 2 g/d (Dehnbarkeit 7,0) wurde erzielt.

Die Resultate versprechen technische Verwendbarkeit, und der Versuch wird fortgesetzt.

22. Spinnversuch aus einem mit dem Aluminiumsulfat versetzten Bad.

Von **H. Kizu** und **K. Kadowaki**.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **38**, 484, 195 B (1935).

Es wurde der Einfluss von Aluminiumsulfat im Spinnbad auf die Fäden untersucht und mit dem Ergebnis des Versuches mit Zinksulfat verglichen.

Dem Fällbad mit 10% H_2SO_4 und 20% Na_2SO_4 wurden 0.25%, 0.75%, 1.0%, 2.0%, 2.5%, 3.0% bzw. 4.0% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zugesetzt und unter etwa ähnlicher Bedingung wie früher (vergl. 59. Mitteilung) wurde der Spinnversuch ausgeführt mit den folgenden Resultaten.

- 1) Beim Bad mit 1.5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wurden Fäden mit gleich starker Zugfestigkeit erzielt, wie beim Bad mit ZnSO_4 .
- 2) Bad mit 2.0% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gab die Fäden mit der besten Dehnbarkeit. Am nächsten kam das Bad mit 1.5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Jedenfalls war die Dehnbarkeit kleiner als beim Bad mit ZnSO_4 .

**23. Untersuchungen über die Filme und Fäden aus
Acetylcellulose. I.
Zusammenhang zwischen der Qualität der Acetylcellulose
und der Filmgüte.**

Von **G. Kita** und **G. Kanno**.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **31**, 730 (1928).

Früher haben die Verfasser eine Versuchsreihe angestellt um acetonlösliche Acetylcellulose herzustellen, und gefunden, dass die Temperatur dabei eine wichtige Rolle spielt. Diese Tatsache wurde schon von Ost bemerkt, und zwar in der Weise, dass der Einfluss der Temperatur während der Acetylierung deutlicher als während des Hydratisierens ist, d.h. ein bei verhältnismässig höherer Temperatur z.B. 25°C acetyliertes Produkt ein minderwertiges acetonlösliches Produkt ergibt, selbst bei darauf folgendem Hydratisieren bei niedrigerer Temperatur z.B. 12°C, während auf ein bei niedriger Temperatur acetyliertes Produkt die Temperatur des Hydratisierens einen verhältnismässig geringeren Einfluss ausübt (*Angew. Chem.*, **37**, 414 (1924)).

Hier teilen sie weiter mit, wie weit die Filmgüte von der Herstellungstemperatur beeinflusst wird.

Der Ansatz für Acetylierung und Hydratisieren wurde nach Ost, wie beim Versuch 2 in früherer Mitteilung, genommen. Das bei 7°C hergestellte Produkt war nur teilweise acetonlöslich. So wurde das Muster durch Wiederfällen mit Wasser aus der Acetonlösung hergestellt.

Alle Manipulationen waren wie früher.

Versuchsnummer	Acetylierungs- temp. °C	Acetylierungs- dauer in Tagen	Hydratisierens- temp. °C	Hydratisierens- dauer in Tagen	Viskosität 2%iger Aceton- lösung	Zugfestigkeit des Films in Reisslänge hergestellt aus	
						2%iger Lösung	4%iger Lösung
1	25±0.5	1	13±1	8	7.4	4.31	3.24
2	13±1	1	13±1	11	12.0	5.04	4.26
3	7±0.5	1	13±1	16	12.4	5.07	4.20
4	12.5±1	1	25±0.5	2	11.8	3.92	4.78
5	12.5±1	1	13±1	10	12.2	4.00	4.83
6	12.5±1	1	7.5±0.5	12	11.8	3.81	4.70

Diese Resultate zeigen, dass die Temperatur von 25°C während der Acetylierung auch auf die Filmgüte einen deutlichen Einfluss ausübt, während es beim Hydratisieren nicht der Fall ist.

Der aus einer bei 7°C hergestellten Acetylcellulose getrennte acetonlösliche Anteil gibt praktisch einen ähnlichen Film wie die bei 13°C hergestellte Acetylcellulose. So hat zu niedrige Temperatur keinen Zweck. Aber der Unterschied der Temperatur von 13 und 25°C bei der Acetylierung ist deutlich auf die Filmgüte ausgeprägt.

**24. Untersuchungen über die Filme und Fäden aus
Acetylcellulose. II.
Zusammenhang zwischen der Filmgüte und den
Herstellungsbedingungen.**

Von **G. Kita** und **G. Kanno**.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **31**, 733 (1928).

Es ist eine wohl bekannte Tatsache, dass die Qualität des Films und Fadens ausser von der eigentlichen Eigenschaft des Stoffes auch von den Bedingungen der Herstellung beeinflusst wird.

Die Verfasser haben mit käuflicher Acetylcellulose einige diesbezüglichen Versuche angestellt und folgende Resultate erhalten.

1) Einfluss des Drucks beim Verdunsten. Unter sonst gleicher Bedingung übt der Druck beim Verdunsten auf die Filmgüte den Einfluss aus. Die vergleichenden Versuche mit 5 bzw. 8%iger Lösung unter dem Druck von 76, 70 bzw. 64 cm zeigten, dass der von 70 cm den zugfestigsten und der von 64 cm den minderwertigsten Film ergeben, während der Unterschied zwischen 70 und 76 cm nicht sehr gross war.

2) Einfluss der Konzentration der Lösung. Dieser Einfluss wurde mit 3, 6, 9, 12 bzw. 15%iger Lösung verglichen und es wurde festgestellt, dass es da ein Optimum gibt, z.B. hier 12%ige Lösung den zugfestigsten Film liefert.

Die Verfasser wollen den Grund der beiden obigen Erscheinungen in der Abweichung der Spannung suchen, die beim Trocknen im Film erscheint. Zu starke Spannung verderbt die Struktur des Films und wirkt nachteilig aber mässige Spannung verbessert die Qualität, wie beim Streckspinnverfahren der Seide.

3) Einfluss des Verdünnungsmittels.

a) Aceton mit Wasser. Als Lösungsmittel wurde Aceton mit 0, 5, 10, 15, 20 bzw. 25% Wasser genommen. Bis zu 5% Wasser ist der Einfluss des Wassers nicht besonders, aber aus der Lösung mit 10% Wasser, wo die Viskosität der Acetylcelluloselösung am niedrigsten war, erhielt man einen ganz minderwertigen Film. Diese Erscheinung ist der teilweisen Koagulation der Acetylcelluloselösung durch Erhöhung der Wasserkonzentration beim Verdunsten und der Störung der homogenen Filmbildung zuzuschreiben.

b) Aceton mit Benzol.

Aceton wurde mit 0, 5, 10, 15 bzw. 20% Benzol versetzt. Die Lösung mit 20% Benzol ist weiss getrocknet, und aus der Lösung mit 15% Benzol wurde der zugfestigste Film erzielt. In diesem Falle ist die Veränderung der Zusammensetzung des binären Lösungsmittel während des Verdunsten nicht so gross wie bei (a).

25. Untersuchungen über die Filme und Fäden aus Acetylcellulose. III. Spinnen des Acetylcellulosefadens.

Von G. Kita, T. Uematsu und S. Masuda.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **31**, 739 (1928).

Nach dem Trockenverfahren wurde der Faden aus käuflicher Acetylcellulose gesponnen und der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften des Fadens und den Bedingungen des Spinnens festgestellt.

Für eine gewisse Konzentration der Spinnlösung gibt es eine Grenze des Drucks, unter zu schwachem wie zu grossem Druck ist sie nicht spinnbar.

Unter sonst gleichen Bedingungen hat der bei bestimmter Geschwindigkeit gesponnene Faden die maximale Zugfestigkeit. Diese Geschwindigkeit ist eine solche, die nicht so schnell ist, wie der Faden zu stark gespannt wird, aber nicht so langsam, wie er entspannt.

Da die Zugfestigkeit des Fadens auch von der Konzentration der Spinnlösung und dem Spindruck abhängt, muss man, um den zugfestigsten Faden zu erzielen, eine Bedingung auswählen, wo die Konzentration der Lösung, der Druck und die Geschwindigkeit geeignet sind.

Der Einfluss der Temperatur ist natürlich auf die Viskosität und infolgedessen auf die durchlaufende Menge und Fadeneigenschaft ausgeprägt. Weitere Einfluss wurden nicht genau beobachtet. Aber im Temperaturbereich von 20° bis 40°C kann man unter geeigneten Bedingungen einen ebenfalls gleich zugfesten Faden spinnen.

In vergleichenden Versuchen der Lösungsmittel, d.i. Aceton mit 5, 10, 15 bzw. 20% Benzol, wurde eine optimale Konzentration ausgefunden. In diesem Beispiel ist das Zusetzen von Benzol bis zu 10% in Aceton für den Faden günstig.

Beim Zusetzen von Alkohol in Aceton wird auch eine optimale Konzentration gefunden, und zwar mit 20% Alkohol in Aceton.

Beim Zusetzen von Alkohol und Benzol (insgesamt 20% des Acetons) in Aceton ist die ungleiche Mischung günstiger als die gleiche Mischung.

Die Gegenwart von Wasser bis zu 10% in Aceton ist auf die Zugfestigkeit des Fadens nicht stark ausgeprägt, obwohl mit 10% Wasser der Glanz des Fadens deutlich abnimmt.

26. Untersuchungen über die Filme und Fäden aus Acetylcellulose. IV.

Beobachtung über den Zusammenhang zwischen der Viskosität und der fadenziehenden Fähigkeit der Acetylcellulose- lösung und der Zugfestigkeit der daraus hergestellten Fäden.

Von G. Kita und S. Masuda.

Cellulose Industry. Japan, 4, 321, Abstract 41 (1928).

Die Viskosität wurde durch Messung der Fallzeit der Stahlkugel und die fadenziehende Fähigkeit durch Messung der Fadenlänge beim Aufheben der Platindraht von 0.5 mm Durchmesser, der 1 cm oder 0.5 cm in die Lösung eingetaucht wurde, bestimmt, wie in der XIX. Mitteilung über Viskose angegeben ist. Im Text ist die Skizze der letzteren Einrichtung angegeben. Das Spinnen und die Bestimmung der Eigenschaften der Fäden wurden wie früher ausgeführt.

Der Zusammenhang zwischen der Viskosität und der fadenziehenden Fähigkeit wurde mit Bayerscher, französischer, einheimischer und eigener Acetylcellulose von verschieden konzentrierter Acetonlösung bestimmt. Aus dem Versuche mit Bayerscher Acetylcellulose wurde konstatiert, dass die fadenziehende Fähigkeit bis zu einem gewissen Grade mit der Viskosität d.h. mit der Konzentration ansteigt, aber nachdem sie umgekehrt absteigt. Die 30%ige Lösung zeigte die höchste fadenziehende Fähigkeit. Wie man erwarten kann, ist in der Konzentration, wo die fadenziehende Fähigkeit ausgeprägt ist, es leicht spinnbar.

Die Zugfestigkeit des Fadens, der aus einer Lösung von derselber Konzentration, die aber mit einer verschiedenen Menge Benzol bzw. Alkohol versetzt war, gesponnen wurde, war da am stärksten, wo die fadenziehende Fähigkeit am grössten war.

Diese Beziehung wurde nicht gefunden, wenn Alkohol und Benzol oder Wasser in Aceton zugesetzt waren.

In dem Bereich, wo Spinnbarkeit vorhanden ist, steigt die fadenziehende Fähigkeit mit der Viskosität an.

Aus einer Lösung, die dieselbe fadenziehende Fähigkeit aber verschiedene Viskosität hat, wird ein Faden von verschiedener Zugfestigkeit gesponnen, und zwar ist der aus minder viskoser Lösung gesponnene Faden zugfester als der aus viskoser Lösung gesponnene.

Aus viskoser Lösung wird ein zugfester Faden gesponnen, aber das ist nicht der Fall, wenn die fadenziehende Fähigkeit mit der Viskosität nicht ansteigt oder umgekehrt absteigt.

**27. Untersuchungen über die Filme und Fäden aus
Acetylcellulose. V.
Beobachtung über den Zusammenhang zwischen der
Viskosität der Acetylcellulose und der Zugfestig-
keit des daraus gesponnenen Fadens.**

Von **G. Kita, S. Masuda** und **K. Matsuyama**.

Cellulose Industry. Japan, **4**, 327, Abstract 42 (1928).

Mit Acetylcellulose von verschiedener Viskosität wurde der Faden gesponnen und eine Zugfestigkeit bestimmt.

Verwendet wurden Acetylcellulose von Heyden (hoch-, mittel- und niedrig) und eigenes Produkt, das ausserordentlich viskos war.

Obwohl die Eigenschaften des Fadens von verschiedenen Bedingungen des Spinnens abhängen und die Abweichung der Zugfestigkeit nicht gross ist, so ist im allgemeinen aus viskoser Acetylcellulose ein zugfester Faden erzielbar.

Der Unterschied der Viskosität der Acetylcellulose ist in der Zugfestigkeit des Films sehr deutlich beobachtet worden.

Unsere eigene Acetylcellulose war sehr viskose und wenig konzentriert, z.B. wurde eine 15 bzw. 18%ige Lösung gesponnen, während bei anderen eine 20-25%ige Lösung benutzt wurde. Das Zusetzen minder viskosen Produktes zu unserem, um 20 bzw. 25%ige Lösung zu erhalten, übt keinen guten Einfluss auf die Zugfestigkeit des Fadens, sondern einen schlechten aus. Das Zusetzen von Harz übt auch schlechten Einfluss aus.

**28. Untersuchungen über die Kolloidlösung des Kautschuks.
I. Mitteilung.**

Ueber den Einfluss der Fällungsmittel auf Kautschuklösung.

Von **Jiro Kawamura** und **Kunikichi Tanaka**.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **35**, 544, 186 B (1932).

Ueber die Natur dieser Lösung ist man noch nicht vollkommen im klaren, trotzdem schon viele Untersuchungen darüber angestellt worden sind. Es ist wohl bekannt, dass die Viskosität dieser Lösung beim Stehen, beim Erhitzen, bei der Einwirkung von Sauerstoff bzw. Licht oder beim Zusetzen von Säuren stark herabgeht. Wir haben hier untersucht, welchen Einfluss der Zusatz von Fällungsmitteln wie Aceton und Aethylalkohol zu Kautschuklösungen auf die Veränderung der Viskosität bei verschiedenen Temperaturen ausübt.

Als Rohstoff wurde „smoked sheet“ benutzt. Dieses wurde aus der Benzolösung nach dem Abfiltrieren einmal mit Alkohol und zweimal mit Aceton durch Umfällung gereinigt. Als Viskosimeter wurde ein Ostwaldviskosimeter

aus braunfarbigem Glas mit 0.7 mm Kapillardurchmesser und 14.5 cm Länge verwendet.

Es wurde zuerst untersucht, wie sich die Viskosität der Lösung beim Stehenlassen im Dunkel in braunfarbigen Glasflaschen verhält. Man stellte fest, dass sie sich bei einer kurzen Zeitdauer von 2 bis 3 Tagen nicht ändert.

Tabelle 1. Ausflusszeit in Min.

	Dauer in Tagen	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Im Dunkel in braunfarbigen Glasflaschen	0	191.4	150.0	202.8	171.8
	1	191.4	149.4	202.8	171.6
	2	191.6	149.2	202.8	171.6
	3	171.0	141.0	199.4	166.4
Kontrolle beim Stehen in gewöhnlichen Glasflaschen.	2	167.4	135.2	194.2	164.2
	2	158.6	128.2	189.0	161.2

Nun wurde die Wirkung von zugesetzten Fällungsmitteln beobachtet. 0.25 g gereinigtes Kautschuk wurden in 100 ccm des reinen Lösungsmittels und das Gemisches von Lösungs- und Fällungsmittel im Verhältnis von 90 : 10 gelöst.

Tabelle 2. Relative Viskosität.

	25°C	40°C	50°C	60°C
Tetrachlorkohlenstoff	6.01	5.50	5.20	—
+ Aceton 117 : 18	3.12	2.97	2.83	—
+ Alkohol 117 : 20	1.60	1.58	1.54	—
Petrolbenzin	—	—	—	—
+ Aceton	3.61	3.43	—	—
+ Alkohol	2.60	—	2.47	—
Xylol	4.97	4.83	4.76	4.60
+ Aceton	3.62	3.42	3.20	—
+ Alkohol 117 : 13	2.55	2.60	2.61	2.62
Chloroform	4.00	3.84	—	—
+ Aceton	3.06	2.95	2.85	—
+ Alkohol	—	—	—	—
Benzol	—	—	—	—
+ Aceton	3.32	3.28	—	3.21
+ Alkohol	2.73	2.81	—	2.87

Aus der obigen Tabelle sehen wir, dass das Zusetzen der Fällungsmittel eine merkwürdige Erniedrigung der Viskosität zur Folge hat, wie schon beobachtet worden ist und dass mit Ausnahme von Benzol-Alkohol- und Xylol-Alkohollösung die Temperaturhöhung immer von einer Erniedrigung der relativen Viskosität (Ausflusszeit der Lösung/Ausflusszeit des Lösungsmittels) begleitet ist. Um uns zu überzeugen, dass bei Xylol-Alkohol- und Benzol-Alkohollösung die relative Viskositätserhöhung bei der Temperaturerhöhung wirklich durch den Alkoholzusatz bedingt ist, wurden folgende Versuche angestellt.

0.25 g gereinigtes Kautschuk wurden in 1.00 ccm des reinen Lösungsmittels gelöst, darauf je 5, 10, 15, 20 ccm usw. des Fällungsmittels zugesetzt und die Viskosität bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle angegeben. Man sieht daraus, dass entgegen der allgemeinen Erwartung in allen Fällen die relative Viskosität mit der Temperatur zunimmt wenn das Mischverhältnis eine Grenze erreicht hat.

Tabelle 3. Relative Viskosität der 0.25%igen Lösung.

Xylol	Zusatz von Xylol in ccm					Zusatz von Aceton in ccm					Zusatz von Alkohol in ccm			
	5.	10.	15.	20.		5.	10.	15.	20.	40.	5.	10.	15.	20.
25°C	4.49	4.17	3.87	3.60	3.36	3.76	3.15	2.66	2.29	1.39	2.85	2.41	1.96	1.17
40 C	4.32	3.96	3.73	3.46	3.26	3.66	3.10	2.66	2.26	1.43	2.82	2.41	2.06	1.25
50°C	4.21	4.08	3.63	3.42	3.19	3.54	3.00	2.59	2.24	1.54	2.79	2.42	2.09	1.26

Tabelle 4. Relative Viskosität der 0.25%igen Lösung.

CHCl ₃	Zusatz von CHCl ₃ in ccm					Zusatz von Aceton in ccm				Zusatz von Alkohol in ccm				
	5.	10.	15.	20.	25.	10.	25.	40.	5.	10.	15.	20.	25.	
25°C	3.82	3.53	3.30	3.08	2.88	2.68	3.53	1.71	1.37	2.99	2.63	2.27	1.93	1.56
40°C	3.57	3.36	3.16	2.93	2.74	2.57	3.13	1.71	1.39	2.87	2.58	2.23	1.93	1.61

Tabelle 5. Relative Viskosität der 0.25%igen Lösung.

CCl ₄	Zusatz von CCl ₄ in ccm			Zusatz von Aceton in ccm					Zusatz von Alkohol in ccm			
	10.	30.	59.4	5.	10.	20.	30.	40.	5.	10.	15.	
25°C	5.16	4.21	3.11	2.01	4.08	3.35	2.43	1.86	1.47	2.96	2.60	2.08
40°C	4.73	3.88	2.96	1.92	3.75	3.10	--	1.82	1.48	2.71	3.38	2.00

29. Untersuchungen über die Kolloidlösung des Kautschuks. II. Mitteilung.

Ueber die Wirkung der Fällungsmittel und deren Temperatureinfluss auf die solvatisierten Teilchen des Kautschuks.

Von **Jiro Kawamura** und **Kunikiti Tanaka**.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **35**, 544. 186 B (1932).

In der ersten Abhandlung haben die Verfasser mitgeteilt, dass bei Zusatz der Fällungsmittel zu einer Kautschuklösung über einen bestimmten Grenzwert hinaus eine deutliche, wenn auch kleine, Zunahme der relativen Viskosität mit Zunehmender Temperatur beobachtet wird. Eine endgültige Erklärung dieser Erscheinung ist wegen der Kompliziertheit der Faktoren schwierig, die Verfasser jedoch möchten hier versuchen, sie sich einfach wie folgt vorzustellen.

In verdünnter Kautschuklösung darf man annehmen, dass die Teilchen statistisch angesehen bis zu einer bestimmten Grösse dispersiert sind. Es ist

nicht unvernünftig zu vermuten, dass die Lösungsmittel durch den Solvationsprozess und den Immobilisierungsvorgang immobilisiert werden und der Viskositätswert mit der Grösse der solvatisierten Teilchen sich ändert. Das Zusetzen der Fällungsmittel könnte die relative Viskosität erniedrigen, indem die Fällungsmittel auf die gelösten Teilchen desolvatisierend einwirken. Eine gründliche Erklärung dieser Wirkung ist noch unmöglich, aber man kann eine Vorstellung von ihr mittels der Molarenpolarität oder vektoriären Summe der Polarität erhalten, wenn man die Zunahme der relativen Viskosität zugleich mit der Temperatursteigerung und die Aenderung der ersteren je nach Mischverhältnis der Fällungsmittel berücksichtigt.

In Kautschuklösungen steigt die zum Fällen nötige Menge der Fällungsmittel mit der Temperatur an. z.B.

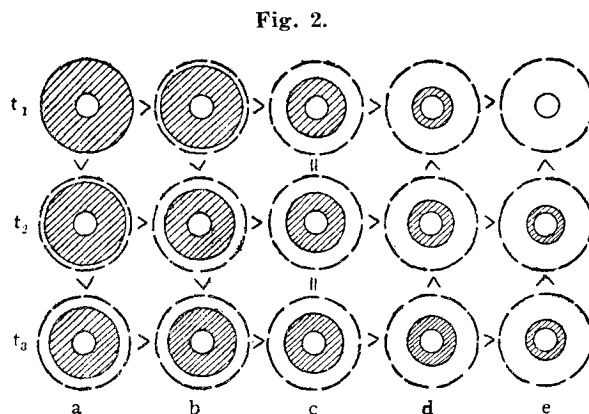
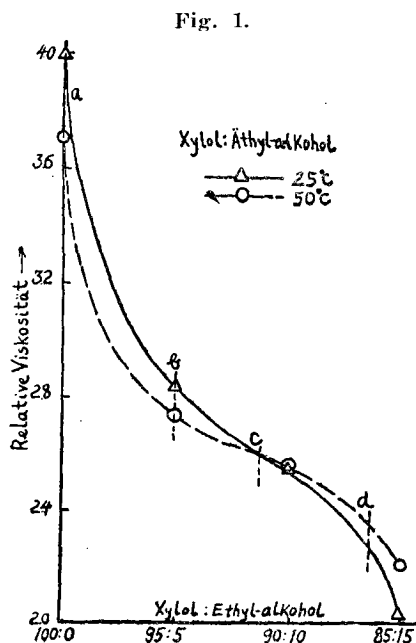
*Die zum Fällen gebrauchte Menge Fällungsmittel in ccm
zu 15 ccm Benzollösung.*

	Methylalkohol	Äthylalkohol	Aceton	Butylalkohol	Isobutylalkohol
25°C	3.3	4.3	13.2	23.5	21.7
50°C	4.0	5.1	17.2	27.5	26.1

Das wechselnde Verhalten der relativen Viskosität je nach der Temperatur ist natürlich sehr schwer zu erforschen, weil hier Solvationsprozess, Immobilisierungsvorgang und Micellardissoziation berücksichtigt werden müssen, aber die Verfasser glauben den vielen bisher untersuchten Tatsachen und auch

ihren eigenen Versuchsergebnissen nach mit folgenden Annahmen die Erscheinung einer erhöhten relativen Viskosität bei zunehmender Temperatur erklären zu können.

1) In verdünnter Lösung sind die Kolloidteilchen statistisch angesehen einer gewissen Grösse dispersiert.



2) Die Lösung erreicht nach einer bestimmten Zeitdauer das Gleichgewicht und zeigt der Bedingung entsprechend maximalen Wert. Sie nimmt mit der Temperatur ab.

3) Die desolvatisierende Wirkung der Fällungsmittel nimmt mit der Konzentration derselben zu, aber mit ansteigender Temperatur ab.

Fig. 1 zeigt das Versuchsergebnis, während Fig. 2 eine schematische Darstellung der solvatisierten Teilchen gibt. In Fig. 2 stellt der innere Kreis die Grösse des Festkörpers in den solvatisierten Teilchen und der gestrichelte Zwischenraum die Menge der immobilisierten Lösungsmittel dar.

Bei der weiteren Temperatursteigerung über 60°C erleidet Kautschuk eine Mizellenverkleinerung oder eine Spaltung der Kohlenstoffketten tritt auf, so dass in diesem Falle das Verhältnis ein anderes ist. Auch bei noch stärker konzentrierten Lösungen, wie hier verwendet, würde unsere Erklärung nicht ausreichend sein.

Versuchsteil.

Die Reinigung des Kautschuks und die Viskosimetrie wurden wie in der ersten Mitteilung vorgenommen. 0.25 g Kautschuk wurden in 100 ccm Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgelöst.

Um dem Solvatationsgrad zu vergleichen, wurde aus der Lösung die Duclauxsche Zahl K nach der Formel $K = \log \eta/C$ berechnet. Es wurde beobachtet, dass die Lösung bei ungefähr 0.25%iger Konzentration durch Duclauxschen Formel gut entsprach, so dass wir annehmen durften, dass die Solvation annähernd dem obigen K proportional war.

Tabelle 1.

		Xylol : Methylalkohol				
		100 : 0	97.5 : 2.5	95 : 5	90 : 10	85 : 15
25°C	Relative Viskosität	4.12	2.89	2.72	2.46	1.89
	K	16.3	11.8	10.7	10.7	7.5
50°C	Relative Viskosität	3.73	2.81	2.69	2.53	2.07
	K	15.6	12.2	11.7	11.0	8.6

Tabelle 2.

		Xylol : Äthylalkohol			
		100 : 0	95 : 5	90 : 10	85 : 15
25°C	Relative Viskosität	4.00	2.82	2.53	2.06
	K	16.4	12.3	11.0	8.5
50°C	Relative Viskosität	3.67	2.37	2.55	2.22
	K	15.4	11.9	11.1	9.4

Tabelle 3.

		Xylol : Butylalkohol			
		100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30
25°C	Relative Viskosität	4.14	2.79	2.49	1.90
	K	16.8	12.1	10.8	7.6
50°C	Relative Viskosität	3.83	2.73	2.51	2.15
	K	15.9	11.9	10.9	9.0

Tabelle 4.

		Xylol : Isobutylalkohol			
		100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30
25°C	Relative Viskosität	4.14	2.82	2.54	2.18
	K	16.8	12.3	11.0	9.2
50°C	Relative Viskosität	3.83	2.76	2.55	2.27
	K	15.9	12.0	11.0	9.7

2. Forschungen über Fettchemie.

1. Ueber die Bestandteile der ungesättigten Fettsäuren des Chrysalidenöls.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 30, 858, 223 B (1927).

Ueber die Bestandteile des Chrysalidenöls befinden sich bisher einige Mitteilungen von Tsujimoto, Kawase u.a. und das Vorhandensein von Linolen- sowie Oelsäure als ungesättigte Fettsäure ist zuverlässig festgestellt. Die Linolensäure ist auch allgemein darin erkannt, aber ihre Ermittlungserweise weichen manchmal voneinander und so braucht man eine weitere Bestätigung.

Der Verfasser hat daher mit dem lediglich mit kochendem Wasser gereinigten Öl seine Untersuchung wiederaufgenommen.

Eigenschaften des Oels :

Spezifisches Gewicht	Viskosität	Brechungsindex	Farbenzahl
$d_4^{20} = 0.9259$	$\eta (20^\circ) = 46.05$	$N_D (20^\circ) = 1.4707$	F. Zj. = 7.2
Jodzahl	Hydrierungszahl	Verseifungszahl	Säurezahl
132.47	105.2	192.20	8.54
Gesamte Fettsäuren (J.Z. : 138.10)		unverseifbare Substanz	Oxysäuren
96.05%		2.08%	0

Die durch das Bleisalz-Alkohol-Verfahren abgetrennten ungesättigten Fettsäuren wurden aus ihrer Aetherlösung bromiert, und ätherunlösliches Hexabromid wurde abgesondert. Die zurückgebliebenen öligen Bromide wurden mit 300 ccm Petroläther (Kp. unter 60°) abgekocht, nach dem Abkühlen dekantiert und dreimal mit 50 ccm Petroläther in derselben Weise ausgewaschen.

Öl genommen (in g)	feste Fettsäuren			flüssige Fettsäuren				
	Ausbeute (in g)	" (in %)	J. Z.	Ausbeute (in g)	" (in %)	I. Z.	N. Z.	Mittleres M.G.
1. 49.68	10.96	19.64	10.47	35.44	73.92	176.43	199	282
2. 49.86	11.97	21.55	9.05	35.04	72.70	175.47		

	Bromid I (ätherunlösliches Hexabromid)		Bromide I' (petrolätherunlös- fest Bromide)		Bromide II (ätherlösliche, petroläther- unlös. flüssige Bromide)		Bromide III (petroläther lös. Bromide)	
	Ausbeute Bromgehalt		Ausbeute Bromgehalt		Ausbeute Bromgehalt		Ausbeute Bromgehalt	
1.	15.20 g	63.63%	0.41 g	62.61%	10.67 g	53.89%	79.85 g	45.43%
2.	15.43	63.57	0.45	60.13	10.83	54.48		

Der Bromgehalt wurde nach Stepanow-Baconschem Verfahren bestimmt.

Der Bromgehalt der Bromide III ist höher als derjenigen der Dibromstearinsäure, so dass diese Tetra- bzw. Hexabromide enthalten sollen, während der der Bromide II beinahe den Tetrabromiden entspricht. Dass die Bromide II wesentlich aus Tetrabromstearinsäure bestehen, und dass sie weder ungesättigtes Tetrabromid der Linolensäure noch gesättigte Bromide des Dimers der Linolensäure sind, wurden durch die Jodzahl der Bromide, Hydrierungszahl des Methyl-esters der entbromierten Säure und das Molekulargewicht der Tetrabromide bzw. des Methyl-esters bestätigt.

Aus den Bromiden II wurden Säuren durch Entbromierung regeneriert, wiederum bromiert, und ätherunlösliches Hexabromid wurde abgetrennt. Die Zurückgebliebenen öligen Bromide wurden entbromiert, die freigewordenen Säuren nach Hazura oxydiert und ein 57%iger Niederschlag der Oxysäuren erzielt. Er ist in kochendem Wasser mit HCl beinahe vollständig löslich. Aus der Lösung wurde Sativinsäure vom Schmp. 150°-156° abgesondert, die nach der Rekrystallisation aus Alkohol den Schmp. von 173° zeigte, während in dem kleinen unlöslichen Rückstand Dihydroxystearinsäure vom Schmp. 132° identifiziert wurde.

Diese Tatsachen bezeugen, dass petrolätherunlöslichen öligen Bromide aus den Bromiden der Linolsäure mit wenigen Beimengungen von Bromiden der Linolen- und Oelsäure bestehen.

Bestimmung von Hexabromide und Berechnung der drei ungesättigten Fettsäuren.

Da das Hexabromid, mit ätherlöslichen Bromiden zusammen, aus dem Niederschlag entwichen ist, wurde es zweimal aus diesen Bromiden nach dem Entbromieren durch Wiederbromieren gewonnen.

Aus 10.1625 g Oel wurden 23.78% feste Fettsäuren mit der Jodzahl 0.18, und 71.30% flüssige Fettsäuren mit der Jodzahl 173.00 abgesondert. Bei der Bromierung der flüssigen Fettsäuren wurde folgendes Resultat erzielt:

	Säure genommen (in g)	Hexabromide		lösliche Bromide	
		Ausbeute (in g)	" (in % d. flüss. Fettsäure)	Ausbeute (in g)	Bromgehalt (in %)
I. Bromierung:	7.1000	3.2945	46.5	12.4440	47.17
II. "	4.4560	0.5095	9.5	7.7442	45.32
III. "	3.7387	0.1057	2.1	6.3792	44.76

So betrug die gesamte Ausbeute des festen Hexabromides 58.1%, d.h. als Linolensäure 21.3% der gesamten flüssigen Fettsäuren. Aus diesem Resultat

wurde die annähernde Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren wie folgt berechnet.

Linolensäure:	21.3%
Linolsäure:	48.9 „
Ölsäure:	29.8 „

Oxydation der ungesättigten Fettsäuren und Trennung der Oxysäuren voneinander.

Die Oxydation wurde nach der von Lapworth und Mottram modifizierten Hazuraschen Methode ausgeführt und zwar wurden die gesamten Fettsäuren verwendet.

30 g oxydierte Fettsäureniederschlag aus der sauren Lösung wurden mit Petroläther ausgezogen. Der Rückstand, der aus Sativinsäuren und Dihydroxystearinsäure besteht, betrug 19.7 g. Die Ausbeute entspricht 72% der flüssigen Fettsäuren.

Die Trennung der Sativinsäureisomere und Dihydroxystearinsäure wurde durch fraktionierte Extraktion mit kochendem Salzsäurehaltigem Wasser vollgezogen und zwar wurden die aus dem Extrakt beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle in 16 Teilen fraktioniert und wieder in folgenden drei Gruppen gesammelt.

	I	II	III	IV
Nr. der Fraktion	1-2	3-10	11-15	Rückstank
Schmp.	160-196°	150-165°	169-173°	—
Ausbeute in g	1.5	2.4	9.5	ca. 10

Der Rückstand der Dihydroxystearinsäure enthält noch Sativinsäure und durch Wiederholung der Rekrystallisation aus Alkohol bzw. 50%iger Essigsäure wurden reine Krystalle vom Schmp. 132° erzielt.

Die Gruppe I enthält Linusinsäure neben Sativinsäure. Sie wurden mit heissem Alkohol ausgezogen und unlösliche Linusinsäure vom Schmp. 203° wurde ausgeschieden. Der lösliche Anteil wurde nach dem Verdunsten in die Gruppe II getan. Die Gruppe II und III soll aus dem Gemisch von Sativinsäureisomeren bestehen und beide zusammen betragen 4.0 g.

Aus ihnen wurde die Ausscheidung der Isomere durch Abkochen mit salzsäurehaltigem Wasser vorgenommen.

Nr. der Fraktion	1	2	3	4	5	6
Schmp.	170-180°	157-175°	148-153°	153-155°	158-165°	152-154°
Nr. der Fraktion	7	8	9	10	11 (Rückstand)	
Schmp.	153-156°	152-157°	153-166°	158-165°	172-174°	

Die Fraktion 1 und 2 wurde zusammengemischt, mit 50%iger Essigsäure behandelt, um die noch beigemengte Linusinsäure abzusondern, und in die Gruppe 3-7 getan. 8-10 wurden zusammengemischt, aus 50%iger Essigsäure rekrystallisiert und die Krystalle wurden in die Gruppe 11 getan. Die letzten Krystalle zeigten nach der Rekrystallisation aus Essigsäure einen konstanten Schmelzpunkt von 173°, während sich bei der Wiederholung der Rekrystallisation

von 3-7 mit ihrer Mutterlauge die Krystalle vom Schmp. 153° ergaben. Sie zeigten nach der Rekrystallisation aus Alkohol bzw. 50%iger Essigsäure der Reihenfolge nach einen konstanten Schmelzpunkt von 156°C.

So wurden die folgenden Oxyssäuren isoliert.

		Schmp.	N. Z.	
			gef.	ber.
Dihydroxystearinsäure	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$	132°	177.28	177.40
α -Sativinsäure	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$	156°	160.29	161.57
β -Sativinsäure	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$	173°	159.80	„
Linusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	203°	144.30	147.55

Die α - und β -Sativinsäure entspricht jede der von Nicolet.

2. Ueber die Rhodanzahl und ihre Anwendung.

I. Mitteilung: Herstellung der freien Rhodanlösung und bestimmung der Rhodanzahl.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **32**, 138 B (1927).

Dass die Gegenwart von Wasser in Eisessig die Beständigkeit der Rhodanlösung verringert und das Zusetzen von Tetrachlorkohlenstoff dem entgegen wirkt, ist bekannt. Zwecks Entwässerung hat der Verfasser käuflichen Eisessig mit Essigsäureanhydrid bei 130°C 4 Stunden gekocht. Das Bleirhodanid wurde aus Ammoniumrhodanid und essigsäurem Blei hergestellt und in brauner Flasche getrocknet aufbewahrt.

Die Freie Rhodanlösung wurde wie folgt hergestellt: In einen getrockneten Kolben von 250 ccm Inhalt wurden 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff Merck und 1.32 ccm Brom genommen und mit entwässertem Eisessig gefüllt. In einer Flasche von 1 l Inhalt mit gut geschliffenem Stöpsel wurden 15 g getrocknetes Bleirhodanid in 250 ccm getrocknetem Eisessig suspendiert und mit schwarzem Papier verdeckt mit einer kleinen Menge Bromlösung geschüttelt. Nach der Entfärbung wurde die Bromlösung zugesetzt und das Schütteln noch einige Male wiederholt, bis die Lösung entfärbt wird. Die getrübe Lösung wurde durch bei 100°C getrocknetes verdoppeltes Faltenpapier in einer getrockneten braunen Flasche abfiltriert. Die so vom Bleibromid frei gewordene Rhodanlösung ist wasserhell durchsichtig. Sie wurde mit einem Stöpsel mit Chlorcalciumrohr geschlossen und im Dunkelraum aufbewahrt.

Die Lösung mit 20% Tetrachlorkohlenstoff ist sehr beständig und gibt binnen 7 Tagen ein übereinstimmendes Resultat.

Mit Camelia-, Sojabohnen-, Lein- sowie Heringsöl wurden die Einflüsse der Menge der Rhodanlösung und der Einwirkungsdauer auf die Rhodanzahl untersucht. Es wurde gefunden, dass 50%iger Ueberschuss der Rhodanlösung und

die Einwirkung über 24 Stunden ein praktisch übereinstimmendes Resultat geben.

In folgenden sind die Rhodanzahl der japanischen See- und Pflanzenöle im Vergleich mit der Jodzahl wiedergegeben.

Seetieröle							
	Rhodanzahl			Jodzahl			
	Rhodanüberschuss			Halogenüberschuss			
	Rhodanzahl Mittel			Jodzahl Mittel			
	%	Rh. Z.		%	J. Z.	Differenz.	
FISCHÖLE						J. Z.-Rh. Z.	
Sardinenöl	33	89.21	90.26	61	165.77	166.79	76.53
	51	91.11		57	167.80		
Heringsöl	50	72.72	73.33	69	99.33	99.46	26.13
	69	73.94		67	96.58		
Schollenöl	49	75.53	75.54	59	96.78	96.66	21.12
	70	75.54		62	96.54		
LEBERÖL							
Dorschleberöl	68	100.10	101.01	52	156.81	156.96	55.96
	61	101.91		53	157.12		
Aizameleberöl	53	240.86	240.96	60	282.17	281.70	40.74
	76	241.05		60	281.32		
Yoshikirizameleberöl	58	92.00	92.05	53	156.71	156.52	64.47
	70	92.09		54	156.33		
WALFISCHTRAN							
Grauwaltran	59	105.29	105.29	53	166.58	166.15	60.86
				53	165.72		
Spitzkopf-Finnfischöl	49	84.09	82.59	39	136.23	136.38	52.29
	72	81.08		38	136.52		
Buckelwaltran	40	81.77	82.47	53	114.93	115.08	32.61
	68	83.16		53	115.23		
Finnwaltran	64	77.68	78.67	55	108.58	108.74	30.07
	79	78.65		56	108.89		
Grindewaltran	62	74.45	76.96	56	107.15	106.91	29.98
	76	77.46		56	106.72		
Pottwalspecktran	60	79.23	79.40	57	88.39	88.53	9.31
	76	79.56		50	88.66		
WALFISCHKOPFTRAN							
Pottwalkopftran	60	54.27	55.15	52	60.98	61.00	5.85
	77	56.02		52	61.02		
Grindewalkopftran	62	28.67	29.02	78	32.47	32.45	3.43
	77	29.36		78	32.42		

Pflanzenöle							
	Rhodanzahl			Jodzahl			
	Rhodanüberschuss			Halogenüberschuss			
	Rhodanzahl Mittel			Jodzahl Mittel			
	%	Rh. Z.		%	J. Z.	Differenz.	
TROCKNENDE ÖLE						J. Z.-Rh. Z.	
Perillaöl	67	124.74	124.87	57	203.38	204.48	79.61
	55	124.99		59	205.57		

Leinöl	49 70	109.46 108.63	109.05	59 59	182.26 182.38	182.32	73.27
Tungöl	59	81.17	81.17	56 57	171.81 172.72	172.27	91.10
HALBTROCKNENDE ÖLE							
Sojabohnenöl	52	79.21	79.21	52 53	136.55 136.23	136.39	57.18
Schoyuöl	71 71	76.55 76.56	76.56	51 52	129.54 129.26	129.40	52.84
Rüböl	64 76	81.51 82.40	81.96	58 59			
Aprikosenkernöl	63 63	79.59 79.13	79.36	54 57	102.08 102.03	102.06	22.70
Baumwollsaatöl	64 78	66.33 67.67	67.00	63 62	111.98 111.78	111.88	44.88
Reisöl	62	69.92	69.92	59 58	109.26 109.18	109.22	39.30
Arachisöl	72 73	63.40 62.64	63.02	83 83	84.90 85.13	85.02	22.00
NICHTTROCKNENDE ÖLE							
Tsubakiöl	49 69	74.79 73.74	74.25	67 67	80.04 79.92	79.98	5.73
Sasanquaöl	67 67	67.46 66.84	67.07	67 68	76.45 76.34	76.40	9.33
Olivenöl	50 70	71.26 71.52	79.36	49 50	86.34 86.18	86.26	14.87
Palmöl	60 78	45.96 46.20	46.13	57 55	55.42 55.76	55.59	9.46
Kokosöl	72 84	6.98 6.95	6.97	93 94	7.61 7.59	7.60	0.63
Kokosöl (belichtet)	73 81	6.83 6.75	9.79	93	7.54	7.54	0.75
Landtieröle							
Schweineöl	72 67	69.13 69.33	69.23	56 54	104.06 103.64	103.85	34.63
Chrysalidenöl	72 71	89.92 88.21	88.07	59	135.73	135.73	47.66

Unter den Seetierölen hat das Aizameleberöl (J. Z.: 281.70, Rh. Z.: 240.96), das auch die grösste Jodzahl hat, die grösste Rhodanzahl. Es ist wahrscheinlich durch Squalen verursacht. Das Grinde walöl (J. Z.: 32.45; Rh. Z.: 29.02) hat die kleinste Rhodanzahl, und der Unterschied zwischen Jod- und Rhodanzahl ist auch am kleinsten. Es kommt vielleicht aus dem Grunde, dass das Oel als ungesättigte Fettsäuren wesentlich Fettsäuren der Oelsäurereihe enthält. Die Abweichung der Jod- und Rhodanzahl von Sardinienöl (J. Z.: 166.79; Rh. Z.: 90.26) ist am grössten.

Unter den vegetabilischen Oelen hat das Perillaöl (J. Z.: 204.48; Rh. Z.: 124.87) die grösste Rhodanzahl, während die Zahl des Cocosnussöls (J. Z.: 7.60; Rh. Z.: 6.97) am kleinsten ist. Die Abweichung der Jod- und Rhodanzahl ist bei Holzöl (J. Z.: 172.27, Rh. Z.: 81.17) am grössten und bei Cocosnussöl am kleinsten, so dass sie beinahe null ist.

Dass die Rhodanzahl des Perilla- sowie des Leinöls (J. Z. : 182.32; Rh. Z. : 109.05), die Linolensäure enthalten, höher ist als die Zahl des Triglyzerides der Linolsäure 86.65, könnte die Ursache darin haben, dass das Rhodan bei der Linolensäure an mehr als eine Doppelbindung addiert.

3. Ueber die Rhodanzahl und ihre Anwendung. II. Mitteilung: Selektive Wirkung des Freien Rhodans gegen ungesättigte Fettsäuren.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 32, 141 B (1929).

Die selektive addierende Wirkung des freien Rhodans gegen verschiedene Doppelbindungen wurde schon von Söderbäck (*A.*, 443, 142 (1925)) und Kaufmann (*Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges.*, 35, 675 (1925)) beobachtet. Ich habe die Wirkung der in der I. Mitteilung angegebenen Rhodanlösung gegen Oel, Elaidin-, Linol- sowie Linolensäure untersucht. Unten sind die Resultate der Bestimmungen der Rhodanzahl und der Jodzahl (Wijs) wiedergegeben.

	Jodzahl		Rhodanzahl	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
Olsäuremethylester	86.86	85.67	83.56	85.67
Elaidinsäure	89.56	89.83	89.83	89.83
Linolsäuremethylester	180.45	172.52	89.94	86.26
Linolensäuremethylester	258.56	260.56	152. (48 Std.)	
			+ (SCN) ₂	+ 2(SCN) ₂
			86.85	173.71

Daraus kann man folgendes schliessen:

I. Bei dieser Bestimmung ist ein Mol freien Rhodans an Oel-, Elaidin- sowie Linolsäure addiert.

II. Die addierte Menge des freien Rhodans an Linolensäure liegt zwischen ein und zwei Molen. Diese Tatsache lässt mich vermuten, dass bei der Entbromierung der Hexabromstearinsäure Isomeren, die sich gegen die Rhodanlösung verschieden verhalten, entstehen.

4. Ueber die Rhodanzahl und ihre Anwendung.
 III. Mitteilung: Eine neue Bestimmungsmethode der
 Zusammensetzung der Fette mittels der Rhodanzahl.

Von **W. Kimura.**

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **32**, 187 B (1929).

Verf. diskutiert zuerst verschiedene Bestimmungsmethoden der Zusammensetzung der Fette und gibt seine eigenen Versuchsergebnisse nach Kaufmanns neuer Methode. Bestimmt wurden die prozentuelle Zusammensetzung der Fettsäuren und Glyceride folgender Öle.

Cameliaöl:	2.63%	Linolsäure,	85.86%	Ölsäure und	11.51%	gesättigte Fettsäuren.
Palmenöl:	9.87	„	43.12	„	47.01	„
Reisöl:	36.97	„	45.63	„	17.40	„
Olivenöl:	11.04	„	Linolsäure,	79.56%	Ölsäure und	9.40%
						gesättigte Fettsäuren als Glycerid.
Palmenöl:	10.91	„	42.61	„	46.68	„
Sesamöl:	44.38	„	43.17	„	12.45	„

Bei diesen Bestimmungen wurde das nach Hönig und Spitz von unverseifbarer Substanz befreite, entwässerte und mit aktiver Kohle gereinigte Fettsäuregemisch verwendet.

Weiter hat er bekannte Mengen Linol-, Elaidin- und Palmitinsäure zusammengemischt und nach dieser Methode bestimmt. Es wurde bestätigt, dass diese Methode genügend genau ist.

5. Anwendung der Rhodanzahl. IV.
 Analyse der Linolensäure enthaltenden Öle.
 1. Ueber die Zusammensetzung des
 Chrysalidenöls.

Von **W. Kimura.**

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **33**, 262 B (1930).

Kaufmann und Keller¹⁾ haben bestätigt, dass Linolensäure aus Leinol 2 Mol. Rhodan aufnimmt. Der Verfasser hat aus 100 g Chrysalidenöl zuerst die unverseifbare Substanz und aus den gesammten Fettsäuren nach der Bleisalz-Alkoholmethode flüssige Fettsäuren getrennt. Aus ihnen wurde die Ölsäure nach der Lithiumsalz-Alkoholmethode²⁾ beseitigt. Dieses Verfahren wurde fünfmal wiederholt in fünf verschiedenen Fraktionen. Von der Jodzahl jeder Fraktion wurden Linol- und Linolensäuregehalt berechnet und sodann unter der Annahme, dass Linolensäure 1 Mol und Linolensäure 2 Mol Rhodan aufnehmen,

1) *Z. ang. Chem.*, **42**, 20; 73 (1929).

2) C. W. Moor, *J. Soc. Chem. Ind.*, **38**, 3207 (1919).

die Rhodanzahl des Säuregemisches berechnet. Diese Werte wurden mit den beobachteten verglichen.

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Ausbeute in g	28,9	8,0	5,1	3,5	1,8
Jodzahl	157,90	199,55	213,23	227,91	236,67
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ Gehalt in %	—	19,80	34,58	50,43	59,89
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ Gehalt in %	—	80,20	65,42	49,57	40,11
Rhodanzahl, ber.	—	108,76	122,34	136,92	145,61
gef.	—	123,65	130,53	134,48	146,21
		(24 Std.)	(")	(")	(48 Std.)

Bei S₁—S₃ sind die beobachteten Werte grösser als die berechneten. Dies kommt wahrscheinlich von Verunreinigung mit Oelsäure her. Bei S₄ und S₅ stimmen beide Werte wohl überein. So ist der Befund von Kaufmann bestätigt.

Aus Jodzahl und Rhodanzahl wurde die Zusammensetzung des Chrysalidenöls berechnet.

Analyse :

	Subst. g	Unverseifbare		Gesamte Fettsäuren	
		g	% des Öls	g	% des Öls
1.	5,1143	0,0501	0,98	4,7623	93,12
2.	5,2685	0,0521	0,99	4,9031	93,06

Gesättigte Fettsäuren

Gesamtfettsäuren g	Feste Säuren				Gesättigte Fettsäuren	
	g	J. Z.	Rh. Z.	Ölsäure- gehalt in g	g	% des Öls
1. 10,1629	2,5016	2,83	—	0,0787	2,4229	23,84
2. 10,0456	2,4970	3,32	4,42	0,0922	2,4048	23,94
						23,89

Rhodanzahl

Reaktionsdauer Std.	Rhodaüberschuss %	Rh. Z.	Mittel
24	218	91,08	
"	330	90,15	
"	670	90,35	
48	284	92,41	
"	361	92,77	93,00
"	392	93,40	
72	406	93,44	
"	565	93,26	
"	493	92,70	

Jodzahl (nach Wijs)

Reaktionsdauer Std.	Halogenüberschuss %	J. Z.	Mittel
2	172	141,45	141,80
"	154	142,14	

$$O = \text{Ölsäuregehalt} = (100 - 23,89) - 1,104 (141,80 - 93,00)$$

$$E = \text{Linolsäuregehalt} = (\quad) - 1,104 (186,00 - 141,80)$$

$$L = \text{Linolensäuregehalt} = - (\quad) + 1,104 \times 93,00$$

Der berechnete Fettsäuregehalt ist wie folgt:

	Nach der Rhodanmethode ¹⁾	Nach der Bromidmethode ¹⁾
Ölsäure, %	29,2	29,8
Linolsäure, %	35,9	48,9
Linolensäure, %	34,9	21,3

Dass Chrysalidenöl eine grösser Menge von Linolsäure enthält, ist auch nach dieser Methode überzeugend dargetan.

Der Verfasser hat weiter sich davon überzeugt, dass der Einfluss des Fehlers der Beobachtung bei der Rhodan- und Jodzahl in dem Analysenergebnisse gegenüber hem bei der Bestimmung des Bromgehaltes bei der Brommethode kleiner ist.

1) *J. Soc. chem. Ind. Japan*, **30**, 858 (1927).

6. Anwendung der Rhodanzahl. IV. Analyse der Linolensäure enthaltenden Oele. 2. Ueber die Zusammensetzung des Sojabohnenöls.

Von **W. Kimura**.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **33**, 325 B (1930).

Wie eine frühere Mitteilung besagt, wurde die Zusammensetzung der Sojabohnenölfettsäuren durch Anwendung der Rhodanzahl bestimmt.

Es wurde das von der "Hönen-öl-Aktiengesellschaft" gelieferte extrahierte Sojabohnenöl wurde benutzt. Das mit Natriumsulfat entwässerte Oel ergab folgende Eigenschaften.

S. Z. 1.66	V. Z. 195.04	E. Z. 193.38
J. Z. (Hanus) 133.79	Rh. Z. 79.71	
Unverseifbare Substanz 0.54%, Gesamte Fettsäuren 95.7%, ihre		
Jodzahl 139.8 (Wijs), 139.2 (Hanus), Rhodanzahl 83.1		

Feste Fettsäuren wurden nach der Bleisalzalkoholmethode bestimmt und folgende Zusammensetzung wurde berechnet:

Gesättigte Fettsäuren	11.8%
Ölsäure	25.9%
Linolsäure	58.8%
Linolensäure	3.8%

7. Phenacyl ester der Oelsäurereihe.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **35**, 643, 221 B (1932).

Zwecks Identifizierung der Fettsäuren hat der Verfasser eine Synthese der krystallisierbaren Phenacyl ester versucht. Hier sind p-Chlorphenacyl ester, p-Bromphenacyl ester sowie p-Phenylphenacyl ester der Oelsäure, Erucasäure und Cetölsäure angegeben.

Die Oelsäure wurde aus den Fettsäuren des Camelliaöls hergestellt.

Die festen Fettsäuren wurden mittels der Bleisalz-Alkoholmethode beseitigt. J. Z. betrug 90.0.

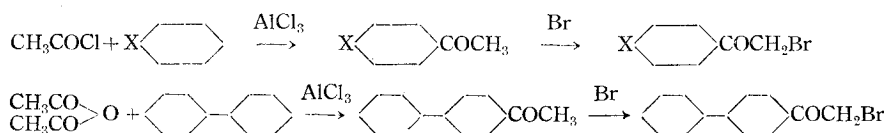
Die Erucasäure wurde aus den Fettsäuren des Rüböls mittels der sauren Kaliumsalz-Alkoholmethode (W. Kimura, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **32**, 895 (1929)) abgeschieden und in derselben Form in der Synthese benutzt. Der Schmelzpunkt der Fettsäure betrug 34°.

Die Cetölsäure wurde nach dem Hinweis von Toyama aus Heringsöl hergestellt. Das Oel wurde mit methylalkohol umgeestert; die Methyl ester wurden unter Vakuum fraktioniert. Aus der Fraktion von 225°C (15 mm) wurde die Säure als saures Kaliumsalz abgetrennt und aus der Aceton-Alkohollösung umkrystallisiert.

Die gesättigten Fettsäuren wurden durch die Bleisalz-Alkoholmethode beseitigt.

Der Schmelzpunkt der Fettsäure war bei 33°C. In der Synthese wurde saures Kaliumsalz verwendet.

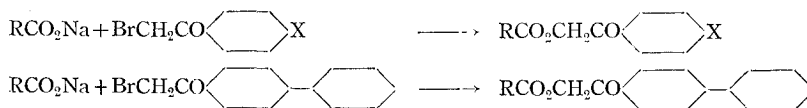
p-Phenylphenacyl bromid, p-Chlorphenacyl bromid und p-Bromphenacyl bromid wurden besonders hergestellt:



Darstellung der Phenacyl ester: (E. E. Reid u. W. L. Judefind, *Journ. Amer. chem. Soc.*, **41**, 75 (1919); N. L. Drake u. J. Bronitzky, *Journ. Amer. chem. Soc.*, **52**, 818 (1930).

2 g Fettsäure werden im Kolben von 300 ccm mit einer bestimmten Menge Na_2CO_3 in 5 ccm Wasser verseift. Darauf werden 30 ccm Alkohol und eine bestimmte Menge Phenacyl bromid zugesetzt und 2 Stunden lang erhitzt. Um die Bildung von Alkohol zu vermeiden, wird die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Fettsäure sauer gemacht. Ueberschüssiges Bromid wurde vermieden, weil seine nachherige Beseitigung lästig ist. Nach dem der Ester während der Reaktion abgeschieden ist, wird er durch Zusetzen von etwas Alkohol ausgelöst. Nach der Reaktion wird die Lösung abgekühlt und mit grossen Mengen Wasser verdünnt. Der abgeschiedene Ester wird abnutzt und mit Wasser abgewaschen. Die Ausbeute an Ester ist beinahe quantitativ. Aus

80-90%igen Alkohol wird er umkrystallisiert, und dabei mit Kohle gereinigt. Nach 2-3 maliger Umkrystallisation wird der Schmelzpunkt konstant.



Beispiele :

	Säure in g	Na ₂ CO ₃ in g	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ COCH ₂ Br in g	ClC ₆ H ₄ COCH ₂ Br in g	BrC ₆ H ₄ COCH ₂ Br in g
Olsäure	2	0.37	1.9	1.6	1.9
Erucasäure	2	0.31	1.6	1.3	1.6
Cetölsäure	2	0.31	1.6	1.3	1.6

Folgende Ester wurden dargestellt :

Phenacyl ester		Schmp. °C	Schmp. d. Säure °C
Ölsäure-p-phenylphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₇ CH : CH[CH ₂] ₇ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	61	—
Ölsäure-p-chlorphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₇ CH : CH[CH ₂] ₇ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ Cl	40	—
Ölsäure-p-bromphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₇ CH : CH[CH ₂] ₇ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ Br	46	—
Erucasäure-p-phenylphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₇ CH : CH[CH ₂] ₁₁ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	76	34
Erucasäure-p-chlorphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₇ CH : CH[CH ₂] ₁₁ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ Cl	56	34
Erucasäure-p-bromphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₇ CH : CH[CH ₂] ₁₁ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ Br	62.5	34
Cetölsäure-p-phenylphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₉ CH : CH[CH ₂] ₉ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	72.5	33
Cetölsäure-p-chlorphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₉ CH : CH[CH ₂] ₉ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ Cl	54.5	33
Cetölsäure-p-bromphenacyl ester	CH ₃ [CH ₂] ₉ CH : CH[CH ₂] ₉ CO ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ Br	60.5	33

Analyse :

	Mol. Gew. (Rast)	Jodzahl		Halogen		Mol. Gew. (Rast)	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Ölsäure-p-phenylphenacyl ester	C ₃₂ H ₄₄ O ₃ : 53.3	53.8	—	—	—	—	—
Ölsäure-p-chlorphenacyl ester	C ₂₆ H ₃₅ O ₃ Cl : 58.4	58.5	8.16%	8.17%	434.8	482	
Ölsäure-p-bromphenacyl ester	C ₂₆ H ₃₃ O ₃ Br : 53.0	53.7	16.7	16.4	479.2	446	
Erucasäure-p-phenylphenacyl ester	C ₃₆ H ₅₂ O ₃ : 47.7	47.1	—	—	532.4	476	
Erucasäure-p-chlorphenacyl ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Cl : 51.7	51.0	7.22	7.71	—	—	
Erucasäure-p-bromphenacyl ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : 47.4	47.4	14.6	15.4	535.3	572	
Cetölsäure-p-phenylphenacyl ester	C ₃₆ H ₅₂ O ₄ : 47.7	46.9	—	—	532.4	527	
Cetölsäure-p-chlorphenacyl ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Cl : 51.7	71.8	7.22	7.20	490.8	559	
Cetölsäure-p-bromphenacyl ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : 47.4	47.0	14.9	15.4	535.3	528	

Die Ester sind im allgemeinen wie Nadelkrystalle oder schuppenartig geformt.

p-Phenylphenacyl ester ist am leichtesten krystallisierbar und hat den höchsten Schmelzpunkt.

Sie sind in Aether, Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, in verdünnten Alkohol schwer löslich. Die Löslichkeit von p-Phenylphenacyl ester ist am geringsten.

8. Ueber die *p*-Substituierten Phenacyl ester der *trans*-Olefin säuren.










Von **W. Kimura.**






Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 341, 155 B (1934).

In einer früheren Mitteilung hat der Verfasser über die *p*-Halogen- und *p*-Phenylphenacyl ester einiger *cis*-Olefin säure berichtet (W. Kimura, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **35**, 643, 221 B (1932)). In gleicher Weise wurden *p*-substituierte Phenacyl ester der *trans*-Isomeren einiger Olefin säuren dargestellt.

Die Darstellung der in Betracht kommenden Ester fand durch Veresterung der nach Holde und Reitz (D. Holde und K. Rietz, *B.*, **57**, 99 (1924)) elaidinierten Olefin säure mit *p*-substituierten Phenacylbromiden statt, wobei die folgenden neuen Verbindungen gewonnen wurden (Tabelle 1). Es handelt sich um silberglänzende Schuppen oder Nadeln, in dem meisten organischen Lösungsmitteln löslich, am leichtesten in Aceton, weniger leicht löslich aber als die *cis*-Olefin säure ester, auch schmelzen die Ester bei beträchtlich höherer Temperatur. Bei der Jodzahlbestimmung nach Wijs nahmen sie 1 Mol JCl ein und zeigten genau die theoretische Jodzahl für die Doppelbindung des Fettsäureradikals. Nach der Jodzahlbestimmung beim Verdunsten der Tetrachlorkohlenstofflösung wurden die Monochlorjodide der Ester als weisse Krystalle isoliert.

Tabelle 1. *p* Phenyl- und *p* Halogenphenacyl ester der *trans*-Olefin säuren.

$C_{11}H_{2n-3}O_2 \cdot CH_2CO$ 	Schmp. (°C)	Jodzahl		Halogen-Gehalt	
		Ber.	Gef.	Ber. (%)	Gef. (%)
<i>p</i> -Chlor- ω -elaidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO 	56	58.39	58.17	8.16	8.25
<i>p</i> -Brom- ω -elaidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO 	65	52.97	52.07	16.68	16.82
<i>p</i> -Jod- ω -elaidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO 	74	48.24	47.49	24.12	24.31
<i>p</i> -Phenyl- ω -elaidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO 	73.5	53.29	53.37	0	—
<i>p</i> -Chlor- ω -brassidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₁₁ CO ₂ CH ₂ CO 	69.5	51.72	51.51	7.22	7.14
<i>p</i> -Brom- ω -brassidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₁₁ CO ₂ CH ₂ CO 	74.2	47.7	46.32	14.93	14.81
<i>p</i> -Jod- ω -brassidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₁₁ CO ₂ CH ₂ CO 	84	43.59	44.51	21.80	21.45
<i>p</i> -Phenyl- ω -brassidylacetophenon <i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₇ CH : CH(CH ₂) ₁₁ CO ₂ CH ₂ CO 	85.6	47.02	46.94	0	—

<i>p</i> -Chlor- ω -cetelaidylacetophenon						
<i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₉ CH : CH(CH ₂) ₉ CO ₂ CH ₂ CO		Cl	69.5	51.72	50.59	7.22 7.24
<i>p</i> -Brom- ω -cetelaidylacetophenon						
<i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₉ CH : CH(CH ₂) ₉ CO ₂ CH ₂ CO		Br	74	47.4	---	14.93 --
<i>p</i> -Jod- ω -cetelaidylacetophenon						
<i>trans</i> -CH ₃ (CH ₂) ₉ CH : CH(CH ₂) ₉ CO ₂ CH ₂ CO		J	82	43.59	---	21.80 --
<i>p</i> -Phenyl- ω -cetelaidylacetophenon						
<i>trans</i> CH ₃ (CH ₂) ₉ CH : CH(CH ₂) ₉ CO ₂ CH ₂ CO			84.5	47.68	46.84	0 --

Brassidinsäure und Cetelaidinsäure wurden durch Elaidinierung der nach der von Verfasser bearbeiteten Methode (W. Kimura, *diese Zeitschrift*, **32**, 892 (1929) gewonnenen sauren Kaliumsalz dargestellt.

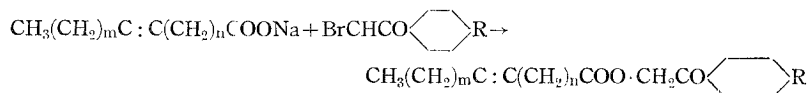
Ueber die Darstellung von *p*-Jodphenacylbromid wird an anderer Stelle berichtet werden.

9. Ueber die *p*-substituierten Phenacylester von Acetylsäuren der Stearolsäurereihe.

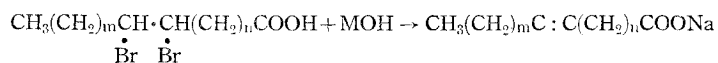
Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 1075 ; 476 B (1934).

Im weiteren synthetischen Studium über die *p*-substituierten Phenacylester ungesättigter Fettsäuren hat der Verfasser die *p*-Phenyl- und *p*-Halogenphenacylester der Acetylsäuren der Stearolsäurereihe dargestellt.



Die chemisch reinen Acetylsäuren der Stearolsäurereihe wurden durch Abspaltung von Bromwasserstoff von der dem Dibromide entsprechender Olefinsäure durch 2~3 stündige Erhitzung auf 120~125°C unter Umrühren mit etwa 100% überschüssiger NaOH oder KOH in etwa 3~4 Teilen Lösungsmittel dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Amylalkohol (K. Kino, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **32**, 634 (1929)) oder Butylalkohol verwandt, beide mit gutem Erfolg. Da der Amylalkohol aber giftig ist und unangenehm riecht, ist es besser, Butylalkohol zu verwenden. So wurden Stearolsäure (Schmp. 48.5°C) aus Oelsäuredibromid, Behenolsäure (Schmp. 59.5°C) aus Erucasäuredibromid und Cetstearolsäure (Schmp. 59°C) aus Cetölsäuredibromid (Schmp. 42°C) leicht mit guter Ausbeute in einem offenen Gefässe bei gewöhnlichem Druck dargestellt.




Die *p*-substituierten Phenacyl ester der Stearolsäurereihe sind weisse Tafeln oder Schuppen. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, am leichtesten in Aceton.

Die Schmelzpunkte der *p*-substituierten Phenacyl ester der Stearolsäurereihe liegen zwischen den der entsprechenden *p*-substituierten Phenacyl ester des *cis*- und *trans*-Olefin säuren. Die Schmelzpunkte der *p*-Phenylphenacyl ester der Stearolsäurereihe sind sehr nahe denen der *p*-Bromphenacyl ester und merklich tiefer als die der *p*-Jodphenacyl ester. Diese Abweichung betreffs der Schmelzpunkte wurde nur ausnahmsweise bei der Stearolsäurereihe beobachtet aber nicht bei dem *p*-substituierten Phenacyl ester der Paraffin säuren und Olefin säuren.

Die Schmelzpunkte der Behenolsäure und ihrer isomeren Cetstearolsäure sowie die der *p*-substituierten Phenacyl ester liegen sehr nahe. Jedoch zeigte sich bei der Mischprobe deutlich eine Schmelzpunkt erniedrigung wie bei dem *p*-substituierten Phenacyl ester der Erucasäure und Cetölsäure, sowie der Brassidinsäure und Cetelaidinsäure.

Bei der Jodzählbestimmung nach Wijs nahmen die Ester 1 Mol JCl und ergaben einen theoretischen Wert für die partielle Anlagerung von 1 Mol JCl an die Acetylenbindung des Fettsäureradikals wie bei den freien Säuren.

Beim Verdunsten der tetrachlorkohlenstofflösung nach der Jodzählbestimmung wurden Jodchloride der Ester als weisse Krystalle isoliert wie bei *cis*- und *trans*-Olefin säure-*p*-substituiertem Phenacyl ester.

Da die R  COCH₂-Gruppe praktisch indifferent gegen JCl bei der Jodzählbestimmung ist, kann man die Reaktionsfolge wie folgt schreiben:

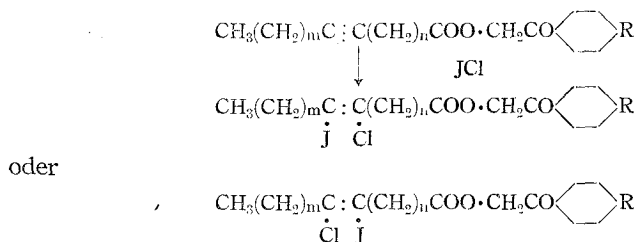








Tabelle 1. *p* substituierte Phenacyl ester der Stearolsäurereihe.

	Schmp.
<i>p</i> -Chlor- ω -stearoylacetophenon	48.5°C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{Cl}$	
<i>p</i> -Brom- ω -stearoylacetophenon	57
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{Br}$	
<i>p</i> -Jod- ω -stearoylacetophenon	69
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{J}$	
<i>p</i> -Phenyl- ω -stearoylacetophenon	58.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{benzene ring} \rangle \langle \text{benzene ring} \rangle$	

<i>p</i> -Chlor- ω -behenolylacetophenon	61.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ 	
<i>p</i> -Brom- ω -behenolylacetophenon	66.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ 	
<i>p</i> -Jod- ω -behenolylacetophenon	77
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ 	
<i>p</i> -Phenyl- ω -behenolylacetophenon	69.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ 	
<i>p</i> -Chlor- ω -cetstearolylacetophenon	61.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_9\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ 	
<i>p</i> -Phenyl- ω -cetstearolylacetophenon	68
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C} : \text{C}(\text{CH}_2)_9\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ 	

10. Synthese von kristallinischem *p*-Phenylphenacyl-ester der Linolsäure.

Beiträge zur geometrischen Inversion der Linolsäure bei der Entbromierung der α -Tetrabrom-stearinsäure.

Von W. Kimura.

Memoirs of College of Engineering, Kyoto Imp. Univ., **9**, 57 (1935).

Die Tatsache, dass entweder bei der Bromierung höherer ungesättigter Fettsäuren oder bei der Debromierung ihrer Bromide eine Isomerisation stattfindet, ist schon von verschiedenen Autoren festgestellt worden. Naturgemäss sind in der Fettchemie, worauf schon von einem holländischen Forscher hingewiesen wurde, noch immer folgende wichtige Fragen zu beantworten:

1. Ist die im natürlichen fetten Oel enthaltene Linolsäure sowie Linolensäure eine Mischung von Stereoisomeren?

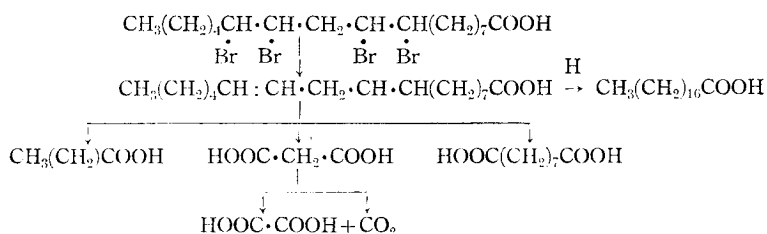
2. Besteht die mittels Debromierung der festen oder flüssigen Tetra- oder Hexabromides erhaltene Linolsäure sowie Linolensäure aus einer Mischung von Stereoisomeren?

3. Entstehen bei der Bromierung einer einheitlichen Linol- sowie Linolensäure ein oder mehrere Bromide?

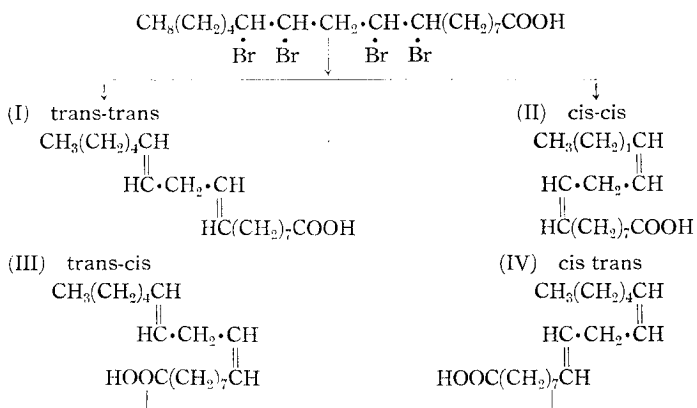
Zur Lösung dieser Fragen ist es zuerst nötig, die in Betracht kommenden Säuren sowie deren Bromide oder auch deren kristallinische Derivate nach Bedarf zu isolieren und identifizieren.

In der vorliegenden Arbeit hat der Verfasser eine Synthese des kristallinischen Derivates der Linolsäure, und zwar des *p*-Phenyl- ω -linolyl-acetophenons unternommen, um die Frage der Isomerisation bei der Debromierung der α -Tetrabrom-stearinsäure zu beantworten.

Die Linolsäure¹⁾ lässt sich zu Stearinsäure reduzieren, besitzt also eine unverzweigte Kohlenstoffatomen. Auf Grund der Bildung der Azelainsäure und der Capronsäure bei der Oxydation wird die eine Doppelbindung an der Stelle 9.10 aufgenommen, die andere an der Stelle 12, 13. Dass keine Verschiebung der Doppelbindung bei der Reduktion der α -Tetrabrom-stearinsäure stattfindet, wurde ferner durch die eingehende Arbeit von Haworth²⁾ nachgewiesen.

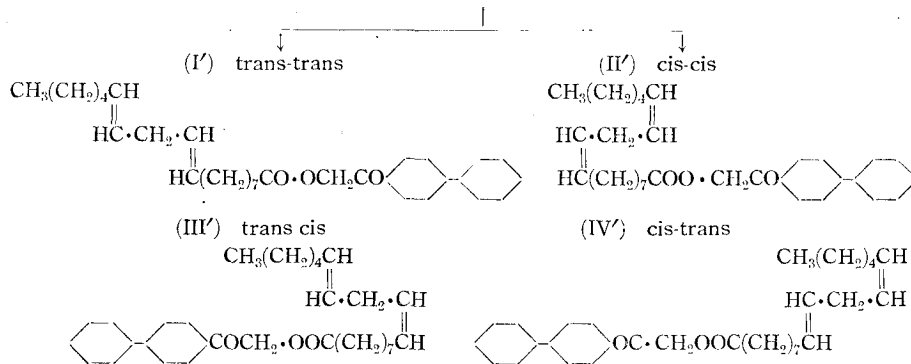


Während die *p*-substituierten Phenacyl-ester der cis- und trans-Oelsäurereihe-Monoäthylenfettsäure bei bestimmter Temperatur scharf schmelzen, schmolz das in der vorliegenden Arbeit dargestellte *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Linolsäure bei 36–48° und zeigte ein Schmelzintervall von etwa 12°. Bei der Jodzahlbestimmung nach Wijs ergab sich die theoretische Zahl für *p*-Phenyl- ω -oktadekadiensäures-acetphenon. (C₃₂H₅₂O₃: Ber. J.Z. 107.0, Gef. 106.5). Das Schmelzintervall und die theoretische Jodzahl zeigen, dass die erzielte Substanz aus einem Gemisch von isomeren *p*-Phenyl- ω -oktadadiensäuren-acetphenone besteht. Weil aber nach Haworth keine Verschiebung der Doppelbindung bei der Entbromierung der α -Tetrabromstearinsäure stattfindet, handelt es sich somit um ein Gemisch von stereoisomeren *p*-Phenyl- ω -9.10, 12.13-linolyl-acetphenonen und es erweist sich, dass beim Entbromieren der α -Tetrabrom-stearinsäure eine geometrische Inversion vorsichgeht.



1) Prof. G. Kita, „Fettchemie und Methoden“, Kioto, 1931, 1. Aufl. S. 108.

2) R. D. Haworth, Journ. chem. Soc. London, 1456 (1929).



11. Rhodanide der ungesättigten Fettsäuren.

Von W. Kimura.

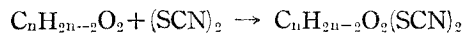
Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **33**, 58 B (1930);
Chem. Umsch., **37**, 77 (1930).

Es sind neuerdings verschiedene organische Rhodanderivate synthetisiert worden, aber die der ungesättigten Fettsäuren waren noch unbekannt.

Der Verfasser hat folgende drei Rhodanide rein hergestellt.

	Schmp. °C	S-Gehalt %		N-Gehalt %		N. Z.		Mol. Gew. (Kampfer methode)		
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
Ölsäurerhodanid $C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$	Ölig	16.10	14.58	7.03	5.73	140.83	140.39	398.43	399.75	406.7
Elaidinsäurerhodanid $C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$	79-79.5	16.10	16.18	7.03	6.76	140.83	140.13	„	398.30	386.7
Brassidinsäurerhodanid $C_{22}H_{42}O_2(SCN)_2$	57.5-58	14.11	14.38	6.14	5.94	123.46	122.55	454.50	457.84	476.2

Die Fettsäure wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und darauf n/5 freie Rhodanlösung zugesetzt. Nach der Einwirkung einer gewissen Zeitdauer im Dunkeln wurde überschüssiges Rhodan mit 10%iger KJ- und mit ca. 3%iger $Na_2S_2O_3$ -Lösung entfernt und mit Na_2SO_4 -Lösung ausgewaschen. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde mit wasserfreiem Na_2SO_4 entwässert, mit Kohle entfärbt und der nach dem Verdünsten des Lösungsmittels gewonnene Rückstand oder die nach der Konzentration bei der Abkühlung unter Null abgeschiedenen Kristalle wurden mit Aether ausgezogen. Daraus wurde öliges sowie krystallinisches Rhodanid abgeschieden.



Folgende 4 neue Verbindungen von einem bisher unbekanntem Typus wurden wie oben synthetisiert. Von ihnen sind die ersten drei krystallinisch, die letzte ölig.

Phenacyl ester des Oelsäure dirhodanids.

	Schmp. °C	S-Gehalt %		N-Gehalt %	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1) <i>p</i> -Phenyl- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{C}_6\text{H}_5$	54	10.84	10.50	4.73	4.54
2) <i>p</i> -Jod- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{J}$	48	9.98	9.70	4.36	4.27
3) <i>p</i> -Brom- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{Br}$	43.5	10.77	10.27	4.71	4.65
4) <i>p</i> -Chlor- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{Cl}$	ölig				

Die Analyse zeigt, dass alle Verbindungen je zwei SCN-Gruppen enthalten. Dass diese Gruppe bei der Rhodanierung des Oelsäurephenacyl esters in die 9.10-Doppelbindung des Fettsäureradikals eintritt und die erzielten Produkte die obige molekulare Struktur haben, wurde wie folgt erwiesen:

Bei der Jodzahl-Bestimmung nach Wijs nimmt Oelsäurephenacyl ester ein Mol JCl auf. Dabei ergibt sich die theoretische Jodzahl, während der gesättigte Fettsäurephenacyl ester kein JCl verbraucht. Diese Tatsache zeigt ganz deutlich, dass die $-\text{CH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{R}$ Gruppe sich gegenüber der gewöhnlichen Additions-wirkung von Halogenen praktisch indifferent verhält.

14. Ueber die Krystallinischen Derivate des Elaidinsäurerhodanides. Synthese von *p*-Phenyl- ω -9.10-Elaidodirhodanstearyl- acetophenon und einigen *p*-Halogen- ω -9.10-Elaido- dirhodanstearylacetophenonen.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 133; 59 B (1934).

In der früheren Untersuchung (*Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **36**, 622; 234 B (1933)) hat der Verfasser zum erstenmal krystallinische Derivate des Oelsäure dirhodanides, und zwar 4 neue Verbindungen mit der allgemeinen Formel: $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_2(\text{SCN})_2\text{CH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{R}$, durch Rhodanierung des *p*-substituierten Phenacyl esters

der Oelsäure synthetisiert. Es wurde auch erwiesen, dass zwei SCN-Gruppen dabei in die 9,10-Doppelbindung des Fettsäureradikals eintreten. In der vorliegenden Mitteilung hat der Verfasser diejenige Reaktion mit der stereoisomeren Elaidinsäure ausgeführt. Durch Rhodanierung des höher schmelzenden *p*-substituierten Phenacylesters der Elaidinsäure wurden auch folgende 4 neue Verbindungen gewonnen (Tabelle 1).

Die neuen Verbindungen sind weisse krystallinische Pulver. Sie sind löslich in Azeton, Aether, Alkohol u.s.w., jedoch weniger leicht löslich als die entsprechenden Derivate der *cis*-Monoethylensäure, während ihre Schmelzpunkt merklich höher ist. Beim langsamen Verdunsten der Aether-lösung krystallisiert sie in schönen weissen Nadeln aus.

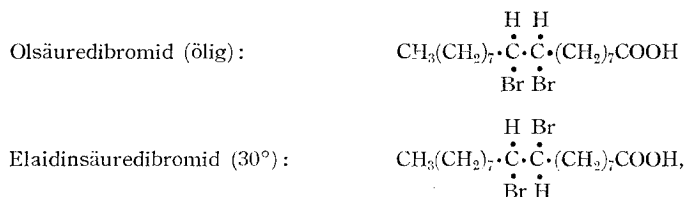
Die Analyse zeigt, dass alle Verbindungen je zwei SCN-Gruppen enthalten. Dass diese Gruppe bei der Rhodanierung des Elaidinsäurephenacylesters in die 9,10-Doppelbindung des Fettsäureradikals eintritt, wurde in ganz analoger Weise wie bei den Oelsäurederivaten (W. Kimura, *ibid.*) festgestellt.

p-Phenyl- und *p*-Halogen- ω -9,10-Elaidodirhodanstearylaceto-phenone.

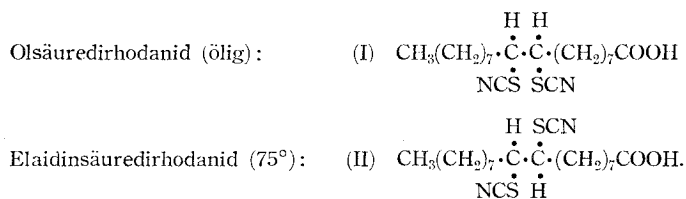
	Schmp. °C	S-Gehalt (%)		N-Gehalt (%)		X-Gehalt (%)	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
<i>p</i> -Phenyl- ω -9,10-elaidodirhodanstearylaceto-phenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle$	92	10.82	10.90	4.73	4.88	—	—
<i>p</i> -Jod- ω -9,10-elaidodirhodanstearylaceto-phenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{J}$	88	9.98	9.47	4.36	4.34	19.76	—
<i>p</i> -Brom- ω -9,10-elaidodirhodanstearylaceto-phenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{Br}$	79	10.77	10.80	4.71	4.51	13.42	13.68
<i>p</i> -Chlor- ω -9,10-elaidodirhodanstearylaceto-phenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}\cdot\underset{\text{SCN}}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{Cl}$	69	11.64	11.53	5.09	5.29	6.44	6.74

Die räumliche Konfiguration der Rhodanide beider isomeren Säuren, nämlich Oelsäure und Elaidinsäure, sowie deren Phenacylester, ist noch nicht festgestellt. Jedoch die Tatsache, dass der Schmelzpunkt der Rhodanide der *trans*-isomeren Elaidinsäure (W. Kimura, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, 33, 157 (1933); *Chem. Umsch.*, 7, 72 (1933)) sowie deren Phenacylester höher liegt als der der Rhodanide der *cis*-isomeren Oelsäure sowie deren Phenacylester, steht in ähnlicher Beziehung wie bei zwei stereoisomeren Bromide beider Säuren. Wenn man jetzt voraussetzt, dass die SCN-Gruppen bzw. die Br-Atome in dem Moleküle des tiefer schmelzenden Rhodanides bzw. Bromides der Oelsäure die gleichen räumlichen Stellungen einnehmen, während sie beim höher schmelzenden Rhodanid bzw. Bromid der Elaidinsäure die andere mögliche Stellung einnehmen, und dass die räumliche

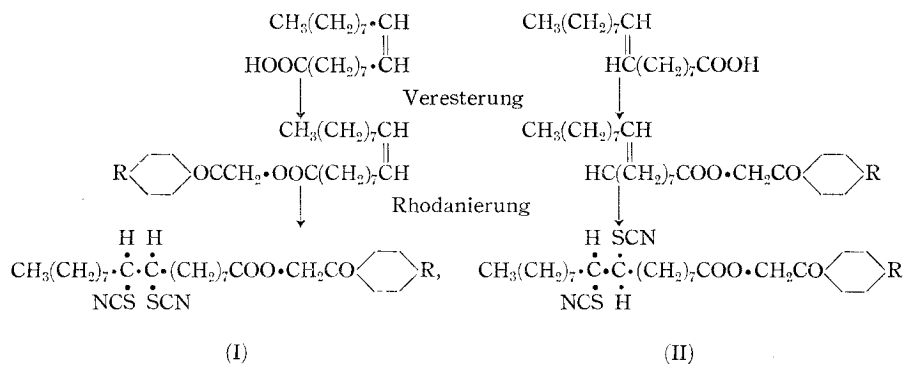
Konfiguration der zwei stereoisomeren Bromide der Oelsäure und Elaidinsäure, wie von B. Suzuki und Mitarbeitern (*Proc. Imp. Acad. Japan*, 7, 379 (1931)) vorgeschlagen worden ist,



so liegt es sehr nahe anzunehmen, dass mit der tiefer schmelzenden Rhodanide der *cis*-Säure sowie deren Phenacylester die räumliche Formel (I) zukommt, während die höher schmelzenden Rhodanide der *trans*-Säure sowie deren Phenacylester der Formel (II) entsprechen.



Als das allgemein-gültige Reaktionsschema kann man also stereochemisch wie folgt darstellen:



15. Ueber die Krystallinischen derivate von Oelsäuredibromid Elaidinsäuredibromid.

Synthese von *p*-substituierten ω -9.10-Oleo- und Elaidodibromstearylacetophenonen.

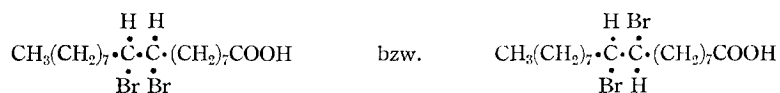
Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 37, 1072; 474 B (1934).

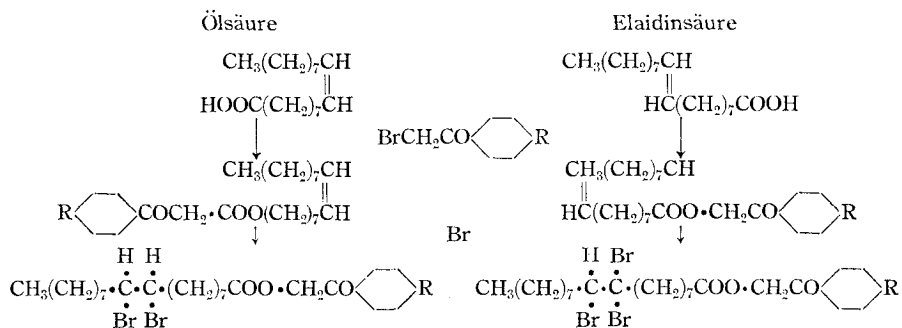
In einer früheren Mitteilung (W. Kimura, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, 36, 622, 234 B (1933); 37, 133, 59 B (1934)) hat der Verfasser durch Rhodanierung von *p*-substituierten Phenacylester der Oelsäure und Elaidinsäure die krystallinischen *p*-substituierten ω -9.10-Oleo- und Elaidodirhodanstearyl-acetophenonen dargestellt, die räumlichen Konstitutionen der Reaktionsprodukte diskutiert und weiter den Reaktionsmechanismus festgestellt.

Durch Bromierung von *p*-substituierten Phenacylester der Oelsäure und Elaidinsäure oder durch Veresterung des Oelsäuredibromides und Elaidinsäuredibromides mit *p*-substituierten Phenacylbromiden wurden diesmal die krystallinischen *p*-substituierten ω -9.10-Oleo- und Elaidodibromstearyl-acetophenonen dargestellt (Tabelle 1).

Die bromierten Ester sind weisse krystallinische Pulver. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, am leichtesten in Aceton. Die Analyse zeigte, dass die *p*-substituierten Phenacylester der Oelsäure sowie Elaidinsäure bei der Bromierung 2 Br nehmen. Da die $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2$ -Gruppe, wie vorher gezeigt wurde, bei der Bromierung praktisch indifferent ist, so kann man unter Voraussetzung der Stereoformel des Oelsäuredibromides bzw. Elaidinsäuredibromides als



die nachstehende Reaktionsfolge aufstellen :



und

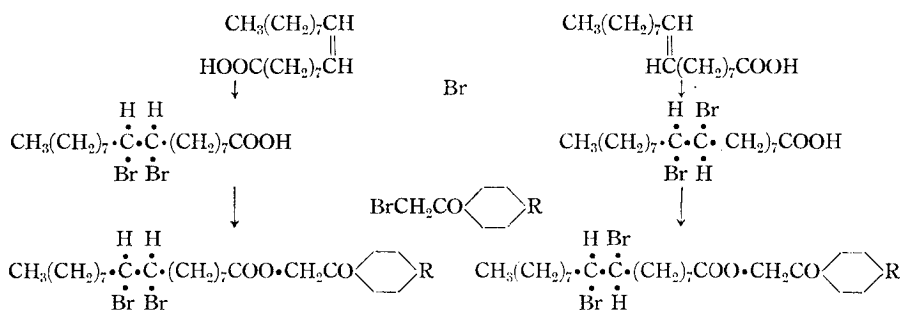


Tabelle 1. *p*-Phenyl- und *p*-Halogen- ω -9,10 Oleodibromstearylacetophenonen.

<i>p</i> -Phenyl- ω -9,10 Oleodibromstearylacetophenon	Schmp. 53.5°C
$ \begin{array}{c} \text{H H} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Br} \\ \text{Br Br} \end{array} $	
<i>p</i> -Brom- ω -9,10-Oleodibromstearylacetophenon	—
$ \begin{array}{c} \text{H H} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Br} \\ \text{Br Br} \end{array} $	
<i>p</i> -Chlor- ω -9,10-Oleodibromstearylacetophenon	—
$ \begin{array}{c} \text{H H} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Cl} \\ \text{Br Br} \end{array} $	

Tabelle 2. *p*-Phenyl- und *p*-Halogen- ω 9,10-Elaidodibromstearylacetophenonen.

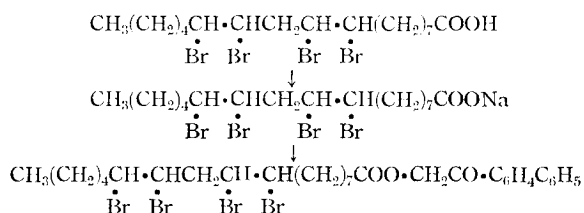
<i>p</i> -Phenyl- ω -9,10-Elaidodibromstearylacetophenon	74°C
$ \begin{array}{c} \text{H Br} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \\ \text{Br H} \end{array} $	
<i>p</i> -Jod ω -9,10 Elaidodibromstearylacetophenon	74
$ \begin{array}{c} \text{H Br} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{J} \\ \text{Br H} \end{array} $	
<i>p</i> -Brom- ω -9,10-Elaidodibromstearylacetophenon	58
$ \begin{array}{c} \text{H Br} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Br} \\ \text{Br H} \end{array} $	
<i>p</i> -Chlor- ω -9,10 Elaidodibromstearylacetophenon	47
$ \begin{array}{c} \text{H Br} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Cl} \\ \text{Br H} \end{array} $	

16. Das kristallinische Derivat der α -Tetrabromstearinsäure.
 Synthese von *p*-Phenyl- ω -9.10, 2.13-tetrabrom-
 stearyl-acetophenon.

Von W. Kimura.

Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imp. Univ., 9, No. 2, S. 67 (1935).

In seinen weiteren synthetischen Studien über die kristallinischen Derivate der Bromide ungesättigter Fettsäuren hat der Verfasser *p*-Phenyl- ω -9.10, 12.13-tetrabrom-stearyl-acetophenon von Schmelzpunkt 109° durch Veresterung von α -Tetrabromstearinsäure (Schmp. 115°) mit *p*-Phenylphenacylbromid synthetisiert.



Durch Bromierung des *p*-Phenyl- ω -linolyl-acetophenons in ätherische Lösung wurde eine halb feste Substanz mit dem theoretischen Br-Wert für *p*-Phenyl- ω -tetrabrom-stearyl-acetophenon erhalten, die aber nicht scharf schmolz. Der theoretische Brom-Wert und das charakteristische Schmelz-Intervall zeigen, dass die erzielte Substanz aus einem Gemisch von stereo-isomeren *p*-Phenyl- ω -9.10, 12.13-tetrabrom-stearyl-acetophenonen besteht. Durch Umkristallisieren aus Aether wurden zwei Fraktionen erzielt, eine mit dem Schmp. 109° und die andere ölig.

17. Ueber die Bromide der Linolensäure.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 31, 251 B (1928);

Chem. Umsch., 36, 185 (1929).

Der Verfasser hat aus Leinöl und Chrysalidenöl ein Hexabromid vom Schmp. 183°C isoliert, daraus den Methylester der Linolensäure und weiter die Linolensäure hergestellt.

Durch Wiederbromierung dieser Proben hat er ätherunlösliche und lösliche Bromide erhalten. Das ätherunlösliche Bromid aus dem Ester betrug 21.0-23.4% der theoretischen Ausbeute und das aus der Säure 29.5-32.5%. Der Bromgehalt beider Bromide ist beinahe wie Theorie. Der der öligen Bromide ist etwas niedrig. So sind es zum Beispiel 60.44, 60.00 gegen theoretischen Wert des Bromides des Esters 62.13, 61.85 gegen 63.32 der Säure. Die Jodzahl der öligen Bromide ist so niedrig wie 1.95 oder 1.36.

Die öligen Bromide wurden entbromiert und dann wiederbromiert, dabei entstand festes Hexabromid neben öligen Bromid. Die Ausbeute des festen Bromides bei der Wiederholung und der Bromgehalt der öligen Bromide wurden immer kleiner wie folgt:

	Ausbeute des festen Bromides gegen Säure	Bromgehalt der öligen Bromide
I Bromierung	55.37%	—
II „	37.74	58.57%
III „	17.87	57.41
IV „	11.63	56.17

Die Jodzahl des Methylesters aus dem öligen Bromid IV betrug 170.85 (theoretischer Wert des Methylesters der Linolensäure ist 260.56).

Die Bestimmung der Molekulargewichte ergab folgende Resultate:

Campher methode nach Rast:	Konzentration	M
Hexabromstearinsäure (Schmp. 183°C)	8%	746
	13	596
Öliges Bromid IV (Bromgehalt 56.17%)	7	537
	14	529
Methylester aus dem öligen Bromid IV (Jodzahl 170.85)	6	294
		251
Benzolmethode:		
Linolensäuremethylester (Jodzahl 260)	0.8	291.57
	1.7	299.19
Aus dem öligen Bromid IV (Bromgehalt 56.17%) hergestellter entbromierter Methylester	0.9	349.58
	1.2	365.50
		(Jodzahl 170.85)

Aus diesen Resultaten möchte der Verfasser schliessen, dass bei der Veränderung der Linolensäure während der Wiederholung der Bromierung und Entbromierung wahrscheinlich die Oxydation ausser Polymerisation eine Rolle spiele. Es ist dann leicht verständlich, dass die Ausbeute der öligen Bromide immer mehr steigt.

18. Ueber die Reduktion der Fettsäurebromide.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **34**, 958; 355 B (1931);

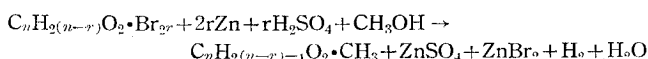
Fettchem. Umsch., **42**, 78 (1935).

Die Regenerierung ungesättigter Fettsäure oder ihres Isomers aus ihres Bromderivat durch Entbromierung wird gewöhnlich nach Rollet¹⁾ durch Kochen desselben mit salzsaurem Methylalkohol erstattet. Diese Methode liefert ein schönes Resultat mit theoretischer Ausbeute. Die Verwendung des 5n-salz-

1) *Z. physiol. Chem.*, **62**, 410 (1909).

sauren Methylalkohol ist aber dabei unbequem, weil seine Herstellung mühsam, und noch dazu seine Konzentration durch Verflüchtigung der Salzsäure, besonders im Sommer, veränderlich ist.

Der Verfasser hat anstatt salzsauren Methylalkohols 5 n schwefelsauren Methylalkohol verwendet und damit auch ein schönes Resultat erzielt. Hier ist die Herstellung des Reagenz ganz einfach, und die Reduktion wird in kurzer Zeit vollendet mit beinahe theoretischer Ausbeute. Bei der Reduktion wird das Bromid mit Zink und Methylalkohol gekocht, dann 5 n-Schwefelsäure eingetropfelt und weiter gekocht. Nach der Abkühlung wird der Methylester ungesättigter Fettsäure mit Petroläther (Sdp. 50°C) ausgezogen. Zinkstaub bzw. Schwefelsäuremenge werden nach folgender Gleichung berechnet und ca. 20% bzw. 10% Ueberschuss verwendet.



Berechnete Menge von Zink und Schwefelsäure.

Bromid	r	Zn %	H ₂ SO ₄ % (ccm/g)
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ Br ₂	1	27	12.7
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ Br ₄	2	44	18.7
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ Br ₆	3	52	22.2
C ₂₂ H ₃₄ O ₂ Br ₁₀	5	58	24.8

Fettsäuremethylester	Ergebnis der Versuche					
	Bromid g	Zn g	H ₂ SO ₄ ccm	Methylalkohol ccm	Ausbeute g %	
Linolensäuremethylester C ₁₈ H ₃₁ O ₂ •CH ₃	40	20	8.0	60+60	19	97
Linolensäuremethylester C ₁₈ H ₂₉ O ₂ •CH ₃	10	6.4	2.5	30+25	3.5	90
Hochungesättigte säuremethylester	10	11	3.7	40+40	1.6	53

	Jodzahl		Säurezahl		Versifungszahl	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Ger.
C ₁₈ H ₃₁ O ₂ •CH ₃	172.8	172.5	0	0.06	190.7	188.0
H ₁₈ H ₂₉ O ₂ •CH ₃	260.6	258.9	0	1.3	192.0	192.4
Ber. als C ₂₂ H ₃₃ O ₂ •CH ₃	368.7	365.8	0	0.4	161.9	173.1

Die Reduktion des Tetra- sowie Hexabromides ist glatt, während Dekabromid schwer reduzierbar ist und schlechte Ausbeute gab. Das ist auch der Fall nach Rollet, so dass Eibner u.a. nur 10% theoretischer Ausbeute erzielen konnten.

Die Reduktion des C₁₈-Säurebromides wird grossenteils mit Methylalkohol ohne Schwefelsäure erstattet. Aber dabei bedarf so längere Zeit des Kochens, und ein Teil der regenerierten Säure wird verestert, so dass diese Methode für die unmittelbare Regenerierung der Säure unbequem ist.

Die Verwendung von konzentrierter Salzsäure anstatt Schwefelsäure ist ungeeignet, um neutralen Methylester zu erzielen. Der reduzierte Ester zeigte hohe Säurezahl.

19. Ueber die Isolierung der Erucasäure.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, 32, 262 B (1929).

Verfasser hat gelegentlich eine Methode der Isolierung der Erucasäure aus dem von festen gesättigten Fettsäuren befreiten, ungesättigten Fettsäuregemisch des Rüböles, beruhend auf der Schwerlöslichkeit ihrer sauren Seife; gefunden¹⁾. Diese saures Kaliumsalz-Alkohol-Methode hat er mit anderen Methoden, nämlich Tüffel- und Bauschingerscher Methode mittels der Magnesiumsalze in verdünnter Alkohollösung²⁾, saures Natriumsalz-Alkohol-Methode, normales Kaliumsalz-Alkohol-Methode, normales Natriumsalz-Alkohol-Methode verglichen und die Vorzuglichkeit seiner Methode bestätigt gefunden.

Unten sind einige experimentelle Resultate angegeben.

Aus 25 g Rüböl (J. Z.: 102.3; V. Z.: 176.8) wurden feste gesättigte Fettsäuren abgetrennt:

Versuch	Verwendete Alkoholmenge in ccm	Der genommene Bleizucker in g	gewonnene feste Säuren		
			Ausbeute in g	Schmpt. °C	Jodzahl
I	400	0.5	1.15	35-53	69.04
II	400	0.8	1.70	32-50	68.85

Erucasäure wurde aus dem flüssigen ungesättigten Fettsäuregemisch abgetrennt:

Methode	Lösungsmittel		Fällungsmittel
	Alkohol ccm	Wasser ccm	
I Mg-Salz-Alkohol-M.	600	300	65 g Mg-acetat
II Saures K-Salz Alkohol-M.	400	0	4 ccm 50% KOH
III Saures Na-Salz Alkohol-M.	400	0	4 cm 40% NaOH
IV Norm. K-Salz-Alkohol-M.	400	0	ca. 1l ccm 50% KOH
V Norm. Na-Salz-Alkohol-M.	400	0	ca. 1l ccm 40% NaOH

Methode	Erucasäure, rohe			Erucasäure, gereinigte				
	Ausbeute g	Schmpt. °C	J. Z.	Ausbeute g	Schmpt. °C	J. Z.	N. Z.	Mol.-Gew.
I	11.0	28-31	—	7.0	33-34	74.36	165.93	338.18
II	9.7-10.7	32-33.5	73-76	6.9-7.9	33-34	74.67	165.60	339.60
III	15.0	26-30	81.36	6.9	32-33.5	74.55	166.82	336.35
IV	4.1	28-33	86.21	—	—	—	—	—
V	8.0	25-31	81.81	—	—	—	—	—

$C_{22}H_{42}O_2$ Ber. J. Z.: 75.03; N. Z.: 165.85; Mol.-Gew.: 338.34.

Saure Kaliumdierucat.

$C_{22}H_{42}O_3 \cdot$	N. Z.	Mol.-Gew. (berechnet aus N. Z.)	Mol.-Gew. (Nach Rast)	J. Z.	K-Gehalt in %
$C_{22}H_{41}O_2K$					
Ber.	78.53	714.77	714.77	70.20	5.47
Gef.	78.68	714.03	762.4; 822.9	71.03	5.46

1) *Seif. Ztg.*, 56, 182 (1929).

2) *Ztsch. angew. Chem.*, 41, 157 (1928).

24. Ueber die Friedel-Craftssche synthese des *p*-Jodacetophenon und *p*-Jod- ω -Bromacetophenon.

Von K. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 338; 153 B (1934); B., **67**, 394 (1934).

p-Jodacetophenon wurde im Jahre 1885 von Klinger, (J. Klinger, *B.*, **18**, 2692 (1885)) durch Diazotieren von *p*-Amidoacetophenon dargestellt. Dieser hat auch durch Oxydation desselben mittels Chromsäure zu *p*-Jodbenzoesäure vom Schmp. 265~266°C erwiesen, dass das Jod und die Acetyl-Gruppe in der *para*-Stellung gebunden sind. Später hat Schweizer (R. Schweizer, *B.*, **24**, 551 (1895)) dasselbe durch Friedel-Craftssche Reaktion gewonnen. Im Jahre 1920 haben Reid und Judefind (W. L. Judefind und E. E. Reid., *Journ. Amer. chem. Soc.*, **42**, 1043 (1920)) diese Verbindung vom Schmp. 85°C als Zwischenprodukt des *p*-Jod- ω -bromacetophenons, das sie als Reagenz zur Identifizierung von organischen Säuren vorgeschlagen, auch durch Friedel-Craftssche Reaktion dargestellt und durch Oxydation zu *p*-Jodbenzoesäure, ebenso wie Klinger, die *para*-Stellung von Jod festgestellt.

Bei der Friedel-Craftsschen Synthese von *p*-Jodacetophenon durch Kondensation von Essigsäurechlorid mit Jodbenzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid nach der von Reid und Judefind gegebenen Vorschrift hat der Verfasser beobachtet, dass die Ausbeute an Keton durch ungewünschte, reichliche Bildung von dunkelrotem Oel sehr arm ist. Da nach den oben genannten Autoren Jodbenzol, Lösungsmittel und AlCl_3 gemischt werden, darauf Acetylchlorid in kleinen Portionen jede 30 Minuten zufließt, dessen gesamte Menge erst nach etwa 8 Stunden zugesetzt wird, ist im Reaktionsgemisch AlCl_3 in grossem Ueberschuss vorhanden, besonders zu Anfang der Reaktion. Durch Versuche wurde festgestellt, dass die Ausbeute an Keton um so geringer ist, je mehr Zeit vor dem Zusatz der gesamten Menge Acetylchlorid vergeht.

Man vermutet, dass diese schlechte Ausbeute hauptsächlich durch die durch dunkel violette Färbung sich erweisende Jod-Abspaltung infolge der Nebenreaktionen zwischen dem im Ueberschuss vorhandenen AlCl_3 und den jodhaltigen Reaktionskomponenten verursacht wird. Die Halogen abspaltende Wirkung von AlCl_3 wurde bereits mehrfach von Groggins (P. H. Groggins, A. J. Stirton und H. P. Newton, *Ind. Eng. Ch.*, **23**, 893 (1931), Noller und Adams (C. R. Noller und R. Adams, *Journ. Amer. chem. Soc.*, **46**, 1889 (1924)) und anderen beobachtet. Es muss auch darauf aufmerksam gemacht werden, dass beim Versuch von Reid und Judefind die Ausbeute von drei *p*-Halogenacetophenonen in der Reihenfolge: *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jodacetophenon absinken.

Es wurde versucht, durch Beibehalten des äquivalenten Mischungsverhältnisses von Jodbenzol, Acetylchlorid und AlCl_3 bis zum Schluss der Reaktion die vermutete Nebenreaktion zu beseitigen und die Ausbeute, wenn möglich, zu verbessern. Dies liess sich in der Tat erreichen und zwar durch Mischung aller drei Reaktionskomponenten vor dem Beginn der Reaktion und nachfolgender

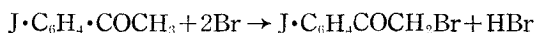
Erzeugung der Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen. Hierdurch wurde die Ausbeute an Keton merklich verbessert bis zu 80~95% der Theorie an rohem Produkte.



Jodbenzol wurde nach dem Verfahren von Dains und Brewster (F. B. Dains und R. Q. Brewster, Gilmann, Organic Synthesis, Collective Vol. I, 1932, 316) durch Oxydation der Mischung von Jod und Benzol mittels rauchender Salpetersäure leicht mit guter Ausbeute dargestellt, wenngleich die Darstellung nach der Sandmeyerschen Reaktion nicht befriedigend gelingen wollte.



p-Jod-*o*-bromacetophenon wurde nach Reid und Judefind (a. a. O.) durch Bromierung von *p*-Jodacetophenon in Eisessig mit beinahe theoretischer Ausbeute gewonnen.



21. Ueber den Einfluss der Gegenwart Höherer Alkohole und des Aethers auf die Titration von Halogenen nach Volhard.

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 1307 (1934);

Fettchem. Umsch., **42**, 32; 41 (1935).

Um den Einfluss der Gegenwart höherer Alkohole und des Aethers auf die Titration von Halogenen nach Volhard zu bestimmen, wurde *N*/20-AgNO₃-Lösung mit HNO₃ angesäuert, mit Wasser, das mit höheren Alkoholen und Aether versetzt wurde, in verschiedenem Grad verdünnt und mit *N*/20-NH₄SCN-Lösung titriert. Es wurde gefunden, dass der Verbrauch an Rhodanlösung (b) mit zunehmender Verdünnung etwas steigt, ebenso beim Zusetzen von höheren Alkoholen. Bei gleichbleibender Verdünnung wurde das Titer durch Zusatz von *n*-Butylalkohol kaum beeinflusst, während es durch Benzylalkohol etwas vermindert wurde. Wenn man jedoch weiter Aether zusetzt, kann man dasselbe Titer bekommen, so dass man den Einfluss der Verdünnung und der Alkohol vernachlässigen kann.

Bei der Zurücktitration der *N*/20-NaCl-, KBr- und KJ-Lösung zeigte das Titer (a) dieselbe Neigung, aber der Wert (b-a) blieb konstant. Die Gegenwart höherer Alkohole und Verdünnung bis zu einem gewissen Grad beeinflussen die Titration von Halogen-Ionen nach Volhard praktisch nicht.

22. Ueber die Halbmikro-Bestimmung von organischen Halogenen auf Titrimetrischem wege (Höherer-Alkohol-Natrium-Methode).

Von W. Kimura.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan, **37**, 1311 (1934).

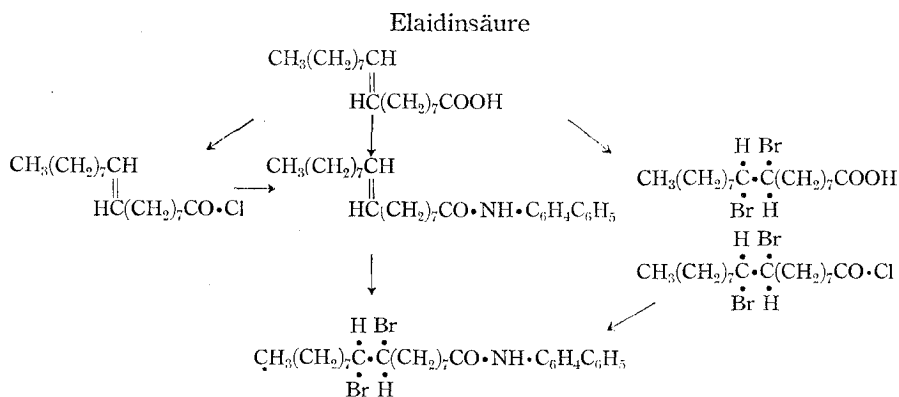
Fettchem. Umsch., **42**, 32; 41 (1935).

Bei der Analyse der Fettsäurederivate mit halogenierten Benzolkern hat der Verfasser dieses Aufsatzes beobachtet, dass die Stepanow-Baconsche Methode (A. Stepanow, *B.*, **39**, 4056 (1906); W. Bacon, *Journ. Amer. chem. Soc.*, **31**, 49 (1909)), versagt, während sie bei fett- oder fettaromatischen Verbindungen mit nur halogen-aliphatischen Kohlenstoff-Bindungen richtige Zahlen ergibt, wie von verschiedenen Autoren bestätigt wurde. Es wäre aber sehr vorteilhaft, wenn man durch Verbesserung dieser Methode eine allgemein anwendbare Methode schaffen könnte. Die Verwendung von Aethylalkohol ist dabei nicht zu empfehlen, weil bei der unvermeidlichen Verwendung einer grösseren Menge von Alkohol und besonders von Natrium die Reduktionsbedingungen sehr ungünstig sind. Um die mittels der Aethylalkohol-Natrium-Methode unzersetzlichen beständigen Halogenverbindungen vollkommen zu zersetzen und auch die leichter zersetzbaren Halogenverbindungen mit einer kleineren Menge von Alkohol und Natrium schneller zu zersetzen, hat der Verfasser hochsiedende höhere Alkohole und Natrium z.B. *n*-Butylalkohol (vgl. L. Palfray und D. Sontag, *C.* **101**, I, 2282 (1930)), Isoamylalkohol (vgl. G. Favrel und Bucher, *Ann. Chim. analyt. appl.*, (2), **9**, 321 (1927)), Benzylalkohol (Sdp. 205°C), Methylcyclohexanol- (Sdp. 173~174°C) und deren Gemische zur Reduktion verwendet und halbmikroisch gute Resultate erhalten.

In einem mit eingeschliffenem Rückfluss-Kühler versehenen, etwa 150 ccm fassenden Kolben reduziert man 0.02~0.05 g Substanz mit 3 ccm höherem Alkohol und 0.2~0.3 g metallischem Natrium. Nach 30 Minuten langem Kochen löst man den abgekühlten Kolbeninhalt mit 30~50 ccm Wasser, säuert mit Salpetersäure an und titriert nach dem Zusatz von überschüssiger *N/20*-Silbernitrat-Lösung nach Volhard mit *N/20*-Rhodan-Lösung.

Zahlreiche aliphatische und aromatische Halogenverbindungen wurden analysiert und mit den durch Eichversuche nach Carius gefundenen Werten gut übereinstimmende Resultate erzielt.

Bei der Verwendung von Benzylalkohol war der Endpunkt der Volhard-schen Titration am deutlichsten.



Das neue Reagens, das *p*-Xenyl-amin, wird auch bei anderen organischen Säuren seine Verwendung finden.

Mitteilung über die *p*-Xenyl-amide der Polyäthylensäuren und gesättigten Säure wird später gemacht.

		Schmp.
Olsäure- <i>p</i> -xenyl-amid	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	120°
Elaidinsäure- <i>p</i> -xenyl-amid	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	135
Oleo-Dibrom-stearinsäure- <i>p</i> -xenyl-amid	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	87
Elaido-Dibrom-stearinsäure- <i>p</i> -xenyl-amid	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	133

24. Ueber Halogenieren der Rhodanide der Polyäthylensäuren. Synthese der Halogen-rhodanide des Linolsäure-äthyls.

Von W. Kimura.

Durch Halogenieren des Linolsäure-äthyl-dirhodanides mit Chlor, Brom, Chlorjodid und Bromjodid wurden verschiedene Halogen-rhodanides des Linolsäure-äthyls dargestellt.

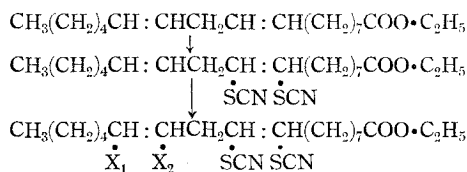


Tabelle 1. Halogen-rhodanide des Linolsäure-äthyls.

	d_4^{25}	S		N		X	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Dichlor-dirhodanid	a) 1.0874	12.94	12.89	5.66	6.32	14.32	9.10
$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$	b) 1.1511		11.60		4.92		16.20

Dibrom-dirhodanid $C_{18}H_{31}O_2C_2H_5(SCN)_2Br_2$	1.2802	10.97	8.21	4.79	3.43	27.36	29.01
Chlorjod-dirhodanid $C_{18}H_{31}O_2C_2H_5(SCN)_2ClJ$	1.2559	10.93	—	4.77	4.18	6.04	6.33
						Cl	
						J	
						21.63	22.66
Bromjod-dirhodanid $C_{18}H_{31}O_2C_2H_5(SCN)_2BrJ$	1.3587	10.16	8.26	4.44	3.42	12.66	13.42
						Br	
						J	
						20.11	21.32

Die erhaltenen Halogen-rhodanide des Linolsäure-äthyls sind alles schwer krystallisierbares Oeile und es ist nicht leicht diese Verbindungen in Form ihrer Aethylester völlig zu reinigen. Jedoch ist es sicher, dass als Hauptreaktionsprodukt Dihalogen-dirhodan-stearinsäures-Aethyl entstand. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln und Fettölen löslich. Dichlorid, Dibromid und Chlorjodid des Linolsäure-äthyl-dirhodanides sind schwach gelbe Oeile und in 10-proz. Olivenöl-Lösung zeigten sie äusserlich nach 6 Monaten keine Veränderung, während Bromjodid selbst in Olivenöl-Lösung sich stark dunkelrot färbte.

Beim Halogenieren des Linolsäure-äthyl-dirhodanides tritt des Halogen in die frei gebliebene Doppelbindung der Verbindung ein. Da nach Toyama und Tsuchiya (*Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **38**, 86 (1935)) die freie Doppelbindung in 12 : 13-Stellung liegt, so müssen die erhaltenen Halogenrhodanide 9.10-Dirhodan-12.13-dihalogen-stearinsäure-äthyl sein.

Um die räumliche Konfiguration und die Stereoisomeren der Halogenrhodanide des Linolsäure-äthyls festzustellen, muss man zur Konfiguration der Rhodanide und noch weiter zu der der freien Linolsäure selbst zurückkehren. Dass beim Entbromieren der α -Tetrabrom-stearinsäure eine geometrische Inversion stattfindet, wurde vom Verfasser früher berichtet (*W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, **35**, 65 C (1932)). Dabei wurde gezeigt, dass *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Linolsäure mit der theor. Jodzahl ($C_{32}H_{42}O_3$: Ber JZ 107.0, Gef. 106.5) bei 36–48° schmolz und einen Schmelzintervall von etwa 12° zeigt. Aus dieser Tatsache ergibt sich, dass das Linolsäure-äthyl, das Rhodanid und das Halogenrhodanid aus mehreren Stereoisomeren bestehen.

3. Forschungen über Silikate.

(Vorstand: Dr. I. Sawai, Professor für Anorganische Chemie
an der technischen Fakultät der Kaiserlichen
Universität Kyoto.)

In einer Abteilung von Kita-Laboratorium befassen sich Professor I. Sawai u.a. mit der Silikatforschung u.zw. hauptsächlich mit Glas.

Die derzeitigen Themen sind :

- 1) Glasuntersuchung mittels Elektronenbeugung,
- 2) Messung des spezifischen Gewichts der Soda-Kalk-Kieselsäuregläser, bei Temperaturen von 25–1400°,
- 3) Untersuchungen ueber die physikalischen Eigenschaften zweiphasiger Gläser (Kupferrubin-Glas),
- 4) Ueber die Veränderung der molekularen Eigenschaften des $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ -Glases, durch Abschrecken.

Ausserdem sind die Untersuchungen der alkalifreien Gläser, die sich durch hervorragende Eigenschaften, wie hohe Erweichungstemperatur, den grossen elektrischen Widerstand und chemische Widerstandsfähigkeit, auszeichnen, so weit fortgeschritten, dass man daraus Rohre und Flaschen formen kann.

Wärme- und tonisolierende Gläser sind auch Gegenstand der eben begonnenen Arbeit.

Bisherige Veröffentlichungen :

1. Ueber die Zustandänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels bei der Erhitzung.

I. Sawai u. O. Morisawa.

Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 168, 49-55 (1927)

2. Ueber die Schrumpfung des Glasfadens beim Erhitzen.

I. Sawai u. O. Morisawa.

Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 173, 361-372 (1928).

3. Ueber die Schrumpfung des Glasfadens beim Erhitzen.

I. Sawai u. Y. Ueda.

Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 173, 287-309 (1928).

4. Ueber die Längenänderung von Glasfäden bei hoher Temperatur.

I. Sawai u. M. Nishida.

Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 190, 375-383 (1930).

5. Ueber die Schrumpfungskraft der Blattmetalle bei hoher Temperatur.

I. Sawai u. M. Nishida.

Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 190, 375-383 (1930).

6. Ueber die Schrumpfung der Blattmetalle beim Erhitzen.

I. Sawai, Y. Ueda u. M. Nishida.

Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 190, 119-132 (1930).

7. Ueber die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des Glases.

I. Sawai u. M. Nishida.

Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 204, 60-66 (1932).

8. Ueber die Zähigkeit des Glases im hochviskosen Zustand.

I. Sawai.

Nippon Gakujitsu Kyokai Hokoku, 7, 517-523 (1932).

9. On the specific gravity of glass.

I. Sawai, M. Nishida u. I. Kubo.

Trabajos del IX. Congreso Internacional de Quimica Pura Y Aplicada. Tomo III.

10. The surface potentials of aqueous solutions of octyl alcohol and caprylic acid.

I. Sawai.

Trans. of the Faraday Soc., 168, 765-769 (1935).

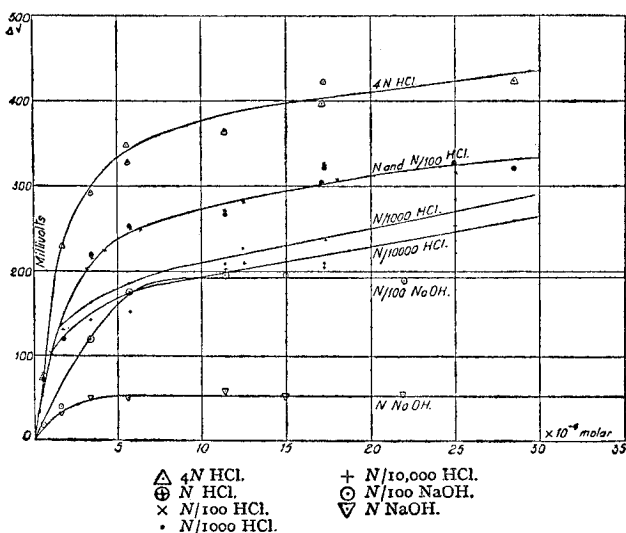
1. Das Oberflächenpotential von Kaprilsäure und Oktylalkohol.

Von **Ikutaro Sawai.**

Trans. Faraday Soc., 31 [168], 765 (1935).

Für die Messung des Oberflächenpotentials von Lösungen, bei denen der Adsorptionsvorgang an der Flüssigkeitsoberfläche langsam vor sich geht, ist die Methode von Kenrick¹⁾ und Frunkin²⁾ unbrauchbar, weil sie das Potential der fließenden Flüssigkeit angibt. Den mit radioaktiven Stoffen, wie Polonium, Ionium, etc., überzogenen Draht haben Guyot³⁾, Frunkin⁴⁾, Schulmann und Riedel⁵⁾, sowie Harding und Adam⁶⁾ als Luftpotelektrode zur Oberflächenpotentialmessung unlöslicher Substanzen benutzt.

Fig. 1.



Der Verfasser hat eine solche Elektrode für die langsam adsorbierenden Kaprilsäure- und Oktylalkohol-Lösungen verwendet, um den Einfluss der pH-Werte auf das Potential festzustellen. Diesbezügliche Arbeiten wurden von Schulman und Hughes⁷⁾, Adam und Müller⁸⁾ mit den unlöslichen Substanzen ausgeführt; sie stellten fest, dass die pH-Werte der Lösungen, einen grosseren Einfluss auf das Potential ausüben.

- 1) Ztschr. Physik. Chem., 19, 624 (1896).
- 2) Ibid., 109, 34; 111, 190 (1924).
- 3) Ann. Physique., (10), 2, 531 (1924).
- 4) Ztschr. Physik. Chem., 116, 485, (1925).
- 5) Proceed. Roy. Soc., 130 A, 259 (1931).
- 6) Trans. Faraday Soc., 29, 837 (1933).
- 7) Proceed. Roy. Soc., 138 A, 430 (1932).
- 8) Ibid., 142 A, 401 (1933).

Die Apparatur besteht aus einem kleinen Trichter für Flüssigkeiten, einer Kalomelhalbzelle und einer Lufterlektrode. Die Messungsvorrichtung ist dieselbe, wie sie Harding und Adam benutzten.

Das Potential nahm zuerst zu und nachdem es während einer gewissen Zeit eine bestimmte Höhe erreichte, wieder langsam ab. Die Reproduibilität der Resultate war innerhalb 10 m.v. Die Kurven in Fig. 1 zeigen das Oberflächenpotential der Kaprilsäure verschiedener Konzentrationen und zwar in den Lösungen von HCl und NaOH. Durch den Zusatz der Kaprilsäure stieg das Potential zuerst stark an, bis die Konzentration $5 \cdot 10^{-5}$ Mol erreichte, wonach es langsamer zunahm. Je grösser die Konzentration der Salzsäure wurde, desto höher stieg das Potential. In der NaOH Lösung ergab die Kaprilsäure ein konstantes Potential, sobald die Konzentration $8 \cdot 10^{-1}$ überstiegen hatte. Durch die zunehmende Salzsäurekonzentration wird die Dissoziation nach und nach vermindert, bis sie bei 0.01 N-HCl vollständig verschwindet. Diese Erscheinung bewirkt die Zunahme des Oberflächenpotentials. Die starke Potentialvermehrung in der 4 N-HCl-Lösung erklärt sich, wie Schulman und Hughes angenommen haben, durch die Bildung der Oxoniumverbindung. Bei der alkalischen Lösung bildet sich eine Doppelschicht, deren untere Lage aus Na^+ -Ionen besteht. Diese Na^+ -Ionen werden die senkrechte Komponente des Dipolmoments von Kaprilsäuremolekülen reduzieren. Dadurch ergibt sich eine Verminderung des Potentials.

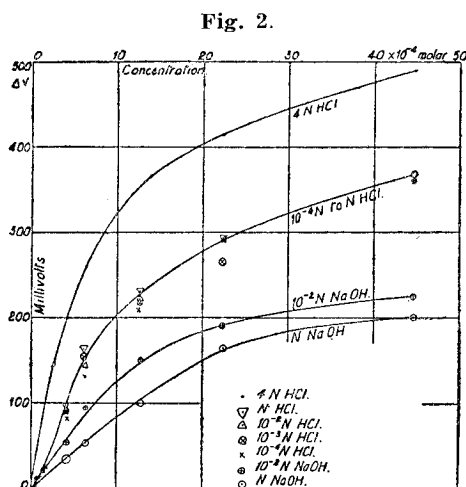


Fig. 2 stellt das Oberflächenpotential des Oktylalkohols dar. Durch die Veränderung der Salzsäurekonzentration von 10^{-4} N auf N ergab sich bei Oktylalkohol kein wesentlicher Potentialunterschied.

Mittels der Gleichung

$$\Delta V = 4 \pi \eta \mu$$

wurden die annähernden Werte der senkrechten Komponente des Dipolmoments μ berechnet, wobei ΔV das Oberflächenpotential und η die Molekülzahl in der Flächeneinheit sind.

Die Zahlen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

	Lösung	e.s.u. $\times 10^{-19}$
Kaprilsäure	4 N HCl	ca. 5
"	N u. 0.1 N	" 2.8
"	0.001 N u. 0.00001 N	" 2.5
"	0.01 N NaOH	" 12
"	N NaOH	" 4

Oktylalkohol	4 N HCl	„ 6
„	N-0.00001 N HCl	„ 4
„	0.01N NaOH	„ 2.7
„	N NaOH	„ 2.2

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor F. G. Donnan meinen herzlichsten Dank für seine freundliche Hilfe bei dieser Arbeit auszusprechen.

2. Die Zähigkeit einiger Natron-Kalk-Kieselsäure-Gläser bei 600°–700°.

Von **Ikutaro Sawai**.

Nippon Gakujitsu Kyokai Hokoku, 7 [4] 517 (1932).

Nach English¹⁾ und Lillie²⁾ lässt sich die Zähigkeit η des Glases, bei verhältnismässig niedriger Temperatur, durch die Gleichungen

$$\gamma = \frac{mg}{l\pi r^2} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t}, \quad \eta = \frac{1}{3\gamma} \quad (1)$$

leicht berechnen, wenn man die Längenänderungsgeschwindigkeit des mit m belasteten Glasfadens von Radius r und Länge l misst. Diese Gleichungen sind

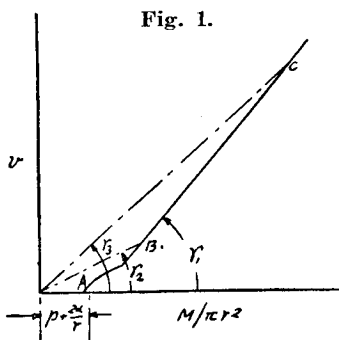
gültig, solange wir den Einfluss der Oberflächenspannung des Glases vernachlässigen können.

Bei noch höherer Temperatur verhält sich die Sache folgendermassen: In Fig. 1 ist die Beziehung der Last $M/\pi r^2$ zur Geschwindigkeit v des Glasfadens dargestellt, wobei p die Fließgrenze und a die Oberflächenspannung des Glases bedeuten. Die Kurve ABC gibt an, dass der

Glasfaden erst mit der Belastung $M/\pi r^2 > p + \frac{2a}{r}$

seine Form verändert. Die Längenänderung des Glasfadens lässt sich mit der Gleichung

ausdrücken. Hier sind t die Zeit, l_0 die Länge beim Anfang des Versuches τ und K die Konstante. Im Bereiche BC (Fig 1) scheint die Formel



$$\frac{1}{(t-\tau)} \log \frac{l}{l_0} = K \quad (2)$$

ausdrücken. Hier sind t die Zeit, l_0 die Länge beim Anfang des Versuches τ und K die Konstante. Im Bereiche BC (Fig 1) scheint die Formel

$$\lambda = \frac{1}{K} \cdot \frac{0.4343}{\pi r^2} \left[\left(\frac{M_0}{2} + m \right) - (2\pi r a + p\pi r^2) \right] \quad (3),$$

Geltung zu haben, in der M_0 das Gewicht des Glasfadens ist. Die Zähigkeit des Glases wird durch die Gleichung

1) English, Journ. Soc. Glas. Tech., 7, 25 (1923).

2) Lille, Journ. Am. Cer. Soc., 14, 502 (1931).

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot \lambda \quad (4)$$

berechnet.

Als Versuchsmaterialien dienten fünferlei Natron-Kalk-Kieselsäure-Gläser, deren Zusammensetzungen und Transformationstemperaturen in Tabelle 1 angegeben sind.

Tabelle 1.

Nr.	Zusammensetzung	Transformationspunkt in °C
1	6 SiO ₂ < 1.52 Na ₂ O < 0.54 CaO	450
2	6 SiO ₂ < 1.31 NaO < 0.62 CaO	500
3	6 SiO ₂ < 1.18 Na ₂ O < 0.76 CaO	575
4	6 SiO ₂ < 1.16 Na ₂ O < 0.81 CaO	600
5	6 SiO ₂ < 0.96 Na ₂ O < 0.92 CaO	600

Der Versuchsapparat bestand aus einer Lichtquelle, einem Ofen, einer Linse und einem Mikroskop. Mittels der Linse wurde ein reelles Bild des mit monochromatischem Licht beleuchteten Fadens im Mikroskop erhalten. Die Bewegung des Bildes hat man mit einem Okularmikrometer gemessen. Durch verschiedene Belastungen ergaben sich die K - $M/\pi r^2$ Kurven, wie sie in Fig 2 abgebildet sind, aus deren geradlinigen Teilen die Zähigkeitsdaten mittels der Gleichungen (3) und (4) berechnet wurden. Die Resultate sind in Tabelle 2 aufgezichnet.

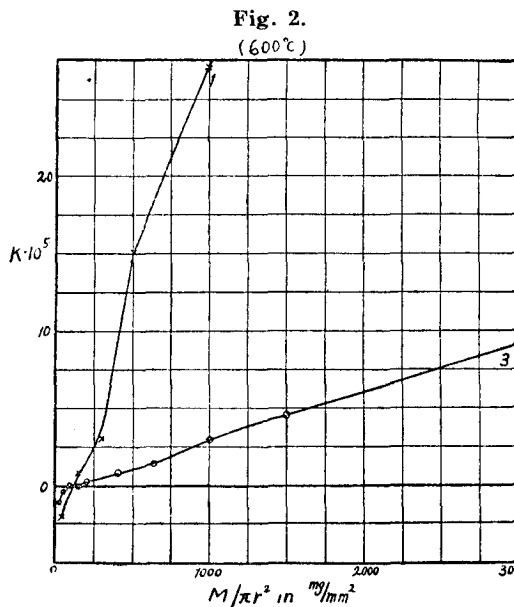


Tabelle 2.

Nr.	7 in Pois				
	600°	625°	650°	675°	700°
1	3.45·10 ⁹	5.85·10 ⁸	3.26·10 ⁸	1.09·10 ⁸	1.80·10 ⁷
2	2.09·10 ¹⁰	7.00·10 ⁹	2.23·10 ⁹	7.78·10 ⁸	1.04·10 ⁸
3	2.77·10 ¹⁰	8.35·10 ⁹	3.11·10 ⁹	1.17·10 ⁹	1.40·10 ⁸
4	4.20·10 ¹⁰	1.28·10 ¹⁰	4.65·10 ⁹	1.55·10 ⁹	1.86·10 ⁸
5	8.37·10 ¹⁰	1.50·10 ¹⁰	8.31·10 ⁹	2.31·10 ⁹	4.65·10 ⁸

Die Zähigkeit der Gläser 1 und 5 wurde aus deren r_2 , r_3 Werten n (vgl. Fig. 1) durch die Formel (1) ermittelt und in Tabelle 3 untereinander angegeben.

Tabelle 3.

		log η				
		600°	625°	650°	675°	700°
Nr. 1	log η max.	9.50	8.81	8.51	8.03	7.51
	log η min.	9.97	8.81	8.71	8.23	7.93
	log η	9.54	8.77	8.52	8.04	7.25
Nr. 5	log η max.	10.92	10.14	9.97	9.40	8.79
	log η min.	10.96	10.14	9.96	9.36	8.99
	log η	10.92	10.17	9.97	9.35	8.67

Die log η Werte beweisen somit, dass die Formeln von English und Lillie annähernd richtige Resultate geben. Die Abweichung der Zahlenwerte erfolgt bei der ersten oder zweiten Dezimalstelle.

3. Das spezifische Gewicht des Glases.

Von I. Sawai, M. Nishida und I. Kubo.

IX Congreso International de Quimica Pura Y Aplicada.

Tomo III. Quimica-Inorganica.

Die Messungsergebnisse des spezifischen Gewichtes des Glases bei hoher Temperatur wurden von Washburn¹⁾ und unlängst auch von Hänlein²⁾ mitgeteilt. Die Veränderung des spezifischen Gewichtes des bei hoher Temperatur abgeschreckten Glases wurde von Tool und Hill³⁾ gemessen. Wir glauben aber, dass die bisherigen Messungen der so wichtigen Eigenschaft noch sehr unzureichend sind und haben darum einige Versuche angestellt, um die Veränderung des spezifischen Gewichtes beim Abschrecken des Glases festzustellen.

Versuchsmaterial.

Als Versuchsmaterial benutzten wir ein Natron-Kalk-Kieselsäure-Glas folgender Zusammensetzung

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O (Diff.)
75.30	2.03	0.22	4.36	17.96%

Spezifisches Gewicht bei hoher Temperatur.

Der Apparat ist, wie Fig. 1 graphisch darstellt, eine Hebelwaage, deren Empfindlichkeit so gross ist, dass sie auf das zugegebene Gewicht von 0.1 mg

1) E. W. Washburn, Phys. Rev., 20, 94 (1922).

2) W. Hänlein, Glastechn., 10, 126 (1932).

3) A. Q. Tool and E. E. Hill, Journ. Soc. Glas. Tech., 9, 185 (1925).

bei A oder B reagiert. Das spezifische Gewicht berechnet man folgendermassen: Nach Stokes Gesetz wird die Bewegungsgeschwindigkeit der Platinkugel durch die Gleichung

$$V = Am - B \quad (1)$$

ausgedrückt, wobei m das scheinbare Gewicht der Platinkugel ist, während A und B Konstanten sind.

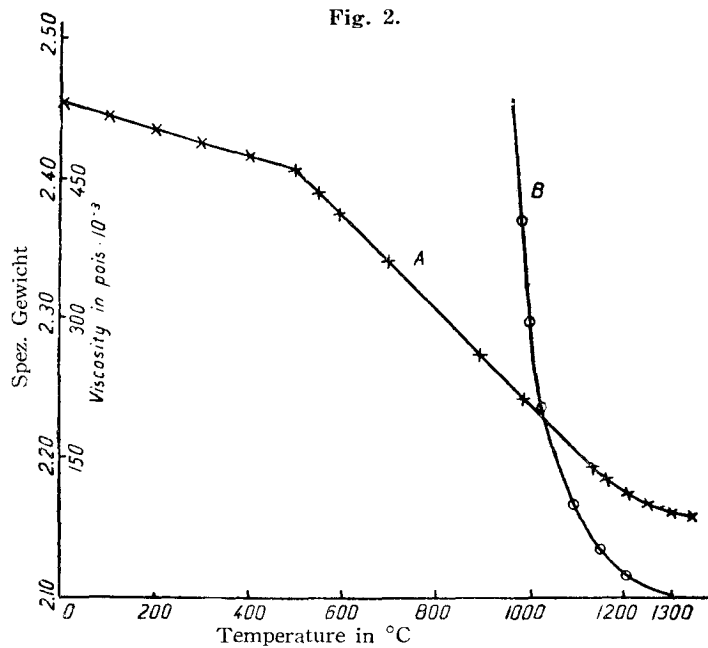
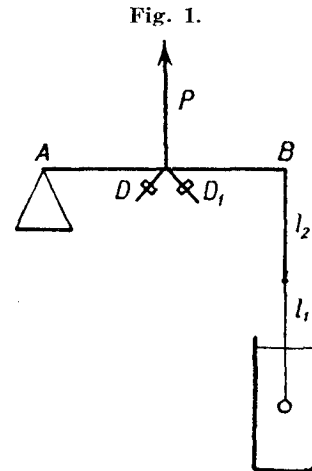
Durch die Messung von V mit verschiedenen Werten von m erzielen wir folgende Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{p=1}^q (V) &= A \sum_{p=1}^q (m) - (q-p) B \\ \sum_{p=1}^p (V) &= A \sum_{p=1}^p (m) - pB \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Aus den mit (2) berechneten Werten von A und B können wir

$$m' = A/B \quad (3)$$

ermitteln, welches mit m bei $V=0$ korrespondiert. Mit m' wird das spezifische Gewicht ρ aus der Gleichung $\rho = m'/v$ berechnet, wobei v das Volum der Platinkugel ist. Das spezifische Gewicht zwischen 25° und $1350^{11)}$ ist in Fig. 2 neben der Zähigkeitskurve gezeichnet.



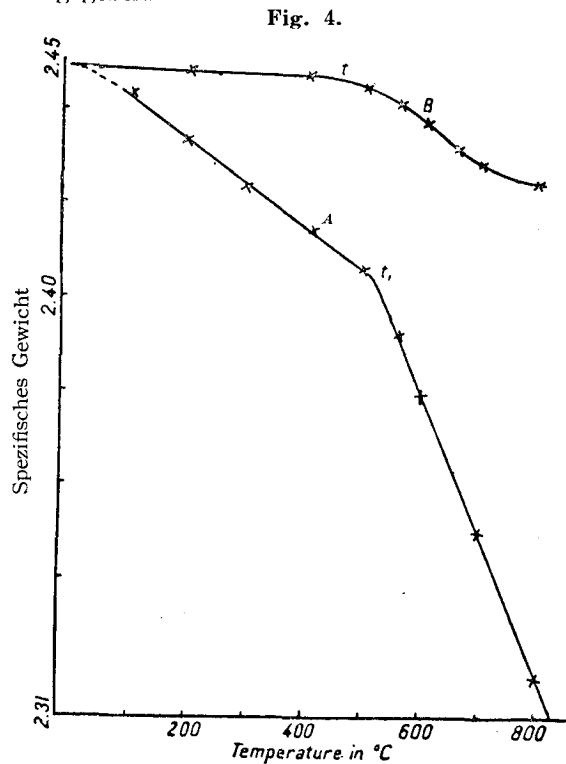
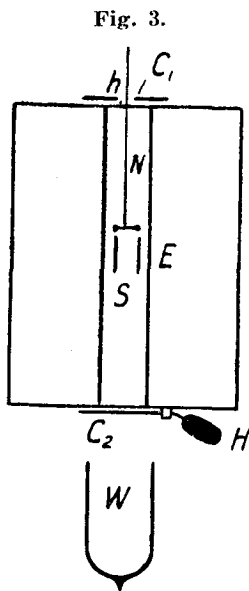
1) Das spezifische Gewicht von $25-600^\circ$ wurde aus den dilatometrischen Daten umgerechnet.

Bemerkenswert ist, dass bei 1200° die spezifische Gewichtskurve sich langsam biegt, wobei die Zähigkeit stark ansteigt.

Spezifisches Gewicht des abgeschreckten Glases.

Die Apparatur zur Abschreckung ist in Fig. 3 abgebildet. Die Glasfäden *S* wurden bei einer bestimmten Temperatur erhitzt und dann im Wasser der Termosflaschen *W* abgeschreckt. Das spez. Gewicht des abgeschreckten Glases wurde mittels Schwebemethode gemessen.

In Fig. 4 wurde unterhalb der Kurve *B*, für Messungsergebnisse, ein Teil der Kurve *A*, aus Fig. 1, wiedergegeben.



Es ist klar ersichtlich, dass das spezifische Gewicht des abgeschreckten Glases immer kleiner ist als das des gut gekühlten Glases und die Kurve bei etwa 450° (*t*) einen Knick aufweist¹⁾. Es wäre sehr interessant, den Einfluss der Temperatur auf

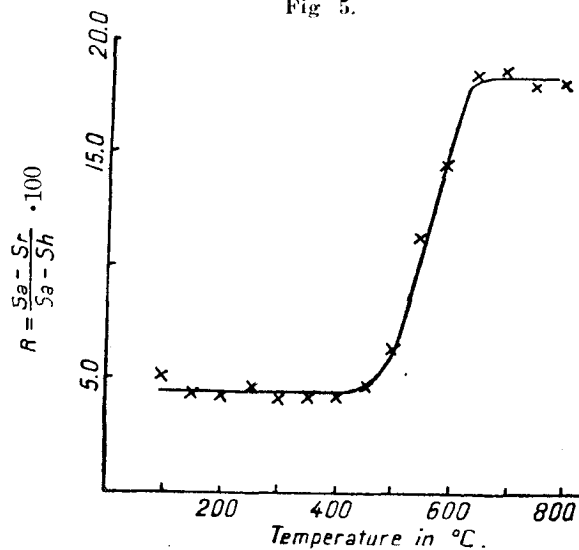
$$R = \frac{Sa - Sr}{Sa - Sh} \cdot 100$$

zu erfahren. Hier bedeuten *Sa*, *Sr* das spezifische Gewicht des gut gekühlten bzw. abgeschreckten Glases und *Sh* das Gewicht bei hoher Temperatur.

1) Das spezifische Gewicht des von 900° abgeschreckten Glases ist etwas unsicher.

Die physikalische Bedeutung von R ist die prozentuelle Unveränderlichkeit des Molekularzustandes bei hoher Temperatur nach der Abschreckung. Die Beziehung der Abschreckungstemperatur zu R ist in Fig. 5 erläutert.

Fig 5.



Aus der Kurve ist klar ersichtlich, dass bis 450° die Zahlenwerte von R nur ca. 5% betragen, während sie bei 600° bis zu ca. 18% ansteigen. Es ist bemerkenswert, dass alle bisherigen sogenannten Transformationstemperaturen in dem Temperaturbereich, in welchem R rassch ansteigt, liegen.