

390. H. Staudinger und Rolf Mohr: Über hochpolymere Verbindungen, 179. Mitteil.¹⁾: Über die Konstitution der Cellulose-nitrate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 20. Oktober 1937.)

I) Einleitung.

Wie bei der Cellulose²⁾ und den Cellulose-acetaten³⁾, so existiert auch bei den Cellulose-nitraten eine polymerhomologe Reihe von Vertretern⁴⁾, die je nach der Länge der Fadenmoleküle verschiedene physikalische Eigenschaften im festen Zustand und in ihren Lösungen besitzen; sie unterscheiden sich also in Bezug auf ihre Festigkeit, ihre Löslichkeit, ihr Quellungsvermögen und die Viscosität ihrer Lösungen sehr stark voneinander. Diese Verschiedenheiten im kolloiden Verhalten brachte man bekanntlich früher mit einem micellaren Bau⁵⁾ in Zusammenhang und nahm an, daß je nach der Größe dieser Micellen das kolloide Verhalten wechsele. Tatsächlich hängen aber diese Unterschiede zwischen den einzelnen Nitrocellulosen mit ihrem makromolekularen Bau zusammen. Die physikalischen Eigenschaften der Nitrocellulosen ändern sich mit steigender Kettenlänge weitgehend, so daß man sie wie die anderen polymerhomologen Reihen in hemi-, meso- und eukolloide Glieder⁶⁾ einteilen kann. Die Cellulosenitrate sind wie alle Cellulosen (Linearkolloide⁷⁾); bei diesen treten mit wechselnder Länge der Kolloidteilchen — also der Fadenmoleküle — diese großen Unterschiede im kolloiden Verhalten auf. Bei Sphärokolloiden dagegen besitzen die polymerhomologen Glieder⁸⁾ verschiedenen Polymerisationsgrades ungefähr gleiche Eigenschaften. Nach diesen Feststellungen können die Ansichten von I. Sakurada⁹⁾, der den Kolloidteilchen der Cellulosenitrate eine annähernd kugelförmige Gestalt zuspricht, nicht haltbar sein.

In früheren Arbeiten wurde der makromolekulare Bau der Nitrocellulose durch Herstellung von polymerhomologen Reihen bewiesen¹⁰⁾; weiter wurde die K_m -Konstante der Cellulosenitrate¹¹⁾ bestimmt und das kolloide Verhalten von Lösungen polymeranaloger Cellulosenitrate untersucht¹²⁾.

Bei den ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet besaßen Cellulosenitrate aus nativer Cellulose scheinbar ein höheres Molekulargewicht als

¹⁾ 178. Mitteil.: H. Staudinger u. J. Jurisch, Papierfabrikant **1937**, im Druck; zugleich 32. Mitteil. über Cellulose; 31. Mitteil.: H. Staudinger u. J. Jurisch, Papierfabrikant **1937**, im Druck.

²⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag Springer, Berlin 1932), im folgenden als „Buch“ zitiert.

³⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; Buch, S. 446; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

⁴⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 498.

⁵⁾ vergl. die Ausführungen von K. Hess, Chemie der Cellulose 1928, S. 371 ff. Ähnliche Ansichten vertritt auch in neuerer Zeit T. Tomonari, Cellulosechem. **16**, 49 [1935]; ferner J. W. Mc Bain, Ind. engin. Chem. **28**, 470 [1936].

⁶⁾ vergl. deren Einteilung H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 98 [1936].

⁷⁾ H. Staudinger, B. **68**, 1682 [1935].

⁸⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, A. **530**, 1 [1937].

⁹⁾ Cellulosechem. **17**, 130 [1936].

¹⁰⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 513.

¹¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935].

¹²⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1993 [1937].

die Ausgangscellulosen¹⁰⁾. Dieses Verhalten schien besondere Annahmen über den Bau der Cellulosemoleküle nötig zu machen¹³⁾. Durch die Neubestimmung der K_m -Konstante der Cellulose¹⁴⁾ finden diese Widersprüche eine Erklärung, wie im folgenden gezeigt wird. Es war weiter notwendig, die Überführung der Cellulose in polymeranaloge Cellulosenitrate genauer zu untersuchen.

II) Über die Nitrierung der Cellulose.

Polymerhomologe Cellulosenitrate vom Polymerisationsgrad 10 bis 3000 lassen sich leicht herstellen. Die höchstmolekularen eukolloiden Cellulosenitrate vom Polymerisationsgrad 500 bis 3000 werden durch Nitrierung von Fasercellulosen, Baumwolle oder Ramie mit einem Gemisch von Salpetersäure-Schwefelsäure oder noch besser mit Salpetersäure-Phosphorsäure erhalten¹⁵⁾. Mesokolloide Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad 100—500 sind durch Nitrieren von mesokolloiden Cellulosen zu gewinnen, also von stark gebleichten Baumwollen, Linters oder Zellstoffen¹⁶⁾. In der Technik werden in der Regel die eukolloiden Nitrocellulosen durch verschiedene Verfahren, z. B. durch Erhitzen mit Wasser unter Druck, abgebaut und so mesokolloide Produkte gewonnen, die zur Herstellung von Lacken usw. Verwendung finden¹⁷⁾. Schließlich können aus ein und derselben Cellulose durch Veränderung der Nitrierungsbedingungen je nach der Säurestärke und Temperatur Nitrocellulosen von verschiedenstem Polymerisationsgrad erhalten werden.

Es ist auffallend, daß sich eukolloide Nitrocellulosen so außerordentlich leicht gewinnen lassen; denn man sollte erwarten, daß bei der Nitrierung infolge der Gegenwart starker Säuren die langen Cellulosemoleküle weitgehend hydrolytisch abgebaut werden. Dieses ist z. B. der Fall, wenn man konz. Schwefelsäure allein auf Cellulose einwirken läßt. Weiter wird bei der Überführung von Cellulose in Celluloseacetate nach dem technischen Verfahren die Cellulosekette gespalten, so daß die Celluloseacetate des Handels nur einen Polymerisationsgrad von 200—300 besitzen¹⁸⁾. Hochmolekulare eukolloide Celluloseacetate vom Polymerisationsgrad 500 bis 2000 sind nur unter besonderen Acetylierungsbedingungen aus umgefällten Cellulosen zugänglich, wenn man durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin einen acetolytischen Abbau ausschließt¹⁴⁾.

Die auffallende Tatsache, daß Cellulosen in der Technik ohne wesentlichen Abbau in Nitrocellulosen verwandelt werden können, ist auf folgende Ursachen zurückzuführen. Einmal werden die gebildeten Cellulosenitrate durch das Nitriergemisch aus konz. Salpetersäure-Schwefelsäure bzw. Salpetersäure-Phosphorsäure in der Kälte merkwürdigerweise nicht oder nur sehr langsam

¹⁰⁾ H. Staudinger, *Cellulosechem.* **15**, 53 [1934].

¹⁴⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, *A.* **529**, 219 [1937].

¹⁵⁾ vergl. u. a. G. Lunge u. W. Weintraub, *Ztschr. angew. Chem.* **12**, 445 [1899]; ferner E. Berl u. G. Rueff, *Cellulosechem.* **12**, 53 [1931].

¹⁶⁾ vergl. *Franz. Pat.* 697780 (C. **1931** I, 2703).

¹⁷⁾ vergl. die Zusammenstellung von Hans Schulz, *Kolloid-Ztschr.* **64**, 252 [1933].

¹⁸⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, *B.* **63**, 2331 [1930]; *Buch*, S. 446; H. Staudinger, *Papierfabrikant* **1937**, S. 233; nur bei sehr vorsichtiger Acetylierung lassen sich Produkte vom Polymerisationsgrad bis etwa 500 unter den technischen Acetylierungsbedingungen gewinnen. E. Elöd, *Ztschr. physik. Chem. (B)* **25**, 27 [1934].

abgebaut¹⁹⁾. Die Kettenmoleküle der Nitrocellulose sind also im Vergleich zu denjenigen der Cellulose und aller anderen Cellulose-ester und -äther gegen Säure auffallend beständig, ein Verhalten, das heute noch keine ausreichende Erklärung findet²⁰⁾. Weiter verläuft die Esterbildung in diesem Fall außerordentlich rasch, viel rascher z. B. als die Acetylierung, und ist bei Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäure auf native Cellulose schon innerhalb einer Minute fast beendet²¹⁾. Dadurch wird die gegen Säure so unbeständige Cellulose in außerordentlich kurzer Zeit in die beständigen Cellulose-nitrate übergeführt, und zwar so rasch, daß kein oder kein wesentlicher glucosidischer Abbau der Cellulosekette erfolgt. Die Geschwindigkeit der Nitrierung wie auch der glucosidischen Spaltung hängt dabei von der Art der Säure, ihrer Konzentration und weiter von der Temperatur ab. Ferner ist die Oberflächenbeschaffenheit der Cellulose dafür maßgebend, ob die Nitrierung rasch oder langsam verläuft, da die Umsetzung im heterogenen System erfolgt.

Von den verschiedenen Säuren, die als Zusatz zum Nitriergemisch vorgeschlagen sind, wirkt Schwefelsäure auf Cellulose rascher hydrolytisch spaltend ein als konz. Phosphorsäure, worauf A. af Ekenstam hingewiesen hat²²⁾. Deshalb werden mit einem Nitriergemisch aus konz. Salpetersäure und Phosphorsäure höhermolekulare Nitrocellulosen erhalten als mit einem solchen von Salpetersäure-Schwefelsäure. So erklärt sich nach Ekenstam die in früheren Arbeiten beschriebene Beobachtung, daß beim Nitrieren von Cellulose mit einem Gemisch von Phosphorsäure-Salpetersäure Nitrate höherer Viscosität entstehen als mit dem technischen Salpetersäure-Schwefelsäure-Nitriergemisch²³⁾. Früher brachte man diesen Unterschied in der Viscosität mit dem höheren Stickstoffgehalt zusammen, den die Produkte verschiedener Darstellung zeigen, und war der Meinung, daß die stickstoffreicheren Nitrate, die mit Phosphorsäure-Salpetersäure erhalten werden, höherviscose Lösungen liefern als die stickstoffärmeren²⁴⁾. Unterschiede im Stickstoffgehalt beeinflussen aber die Viscosität von Nitrocelluloselösungen nicht sehr weitgehend, wobei natürlich polymeranaloge Produkte verglichen werden müssen. Die beobachteten Unterschiede in der Viscosität der Lösungen von Produkten bei verschiedenen Nitrierverfahren beruhen vielmehr darauf, daß dabei Cellulosenitrate verschiedenen Abbaugrades erhalten werden. Die konz. Schwefelsäure wirkt so rasch spaltend auf die Cellulosekette ein, daß beim Verestern der Cellulose mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch trotz der großen Nitriergeschwindigkeit in der Regel ein großer Abbau der Kette erfolgt. Man erhält also unter diesen Bedingungen meist keine polymeranaloge Produkte. Nitriert man dagegen bei Gegenwart von konz. Phos-

¹⁹⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 498; vergl. Dissertat. A. af Ekenstam, Lund 1936, S. 112; K. A. Hofmann, Die Vorgänge bei der Nitrierung der Cellulose, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1933**, XXVI; E. Berl u. G. Rueff, Cellulosechem. **14**, 110 [1933].

²⁰⁾ man könnte die Beständigkeit auf die Bildung von Oxoniumsalzen zurückführen; vergl. auch Ekenstam, l. c., S. 43.

²¹⁾ G. Schiemann u. S. Kühne, Cellulosechem. **15**, 78 [1934]; vergl. af Ekenstam, l. c., S. 112.

²²⁾ A. af Ekenstam, B. **69**, 549 [1936]; Dissertat. Lund 1936.

²³⁾ vergl. E. Berl u. G. Rueff, Cellulosechem. **12**, 53 [1931].

²⁴⁾ E. Berl u. O. Hefter, Cellulosechem. **14**, 70 [1933]; D. Krüger, Cellulosechem. **15**, 87 [1934]; Rogowin u. Schlachover, Angew. Chem. **48**, 649 [1935].

phorsäure, so erfolgt eine vollständige Nitrierung, bevor eine merkbare hydrolytische Spaltung der Cellulosekette erfolgt ist, da unter diesen Bedingungen die Kette sehr langsam gespalten wird. Man kann also unter letzteren Nitrierungsbedingungen, wie in einem nachstehenden Abschnitt gezeigt wird, polymerhomologe Cellulosen in polymeranaloge Cellulosenitrate überführen²⁵⁾.

III) Überführung von umgefällter Cellulose in ihre Nitrate.

Um die Überführung von Cellulose in Nitrate zu studieren, wurden nicht, wie in der Regel bei früheren Versuchen, Fasercellulosen benutzt, also z. B. Baumwolle, die mehr oder weniger mit Natronlauge gereinigt oder gebleicht oder mit Säure behandelt und dadurch mehr oder minder stark abgebaut war; sondern bei diesen Untersuchungen wurden, wie auch schon bei anderen, aus solchen Fasern die Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades durch Umfällen aus Schweizer-Lösung gereinigt²⁶⁾. Dieses Vorgehen war deshalb notwendig, weil die nicht umgefällte Fasercellulose gewisse Unterschiede noch unbekannter Art von den umgefällten Cellulosen aufweist, z. B. in der Löslichkeit ihrer Acetate¹⁴⁾.

Wenn man solche umgefällten Cellulosen ohne Vorsichtsmaßregeln trocknet, dann bilden sich verhornte Massen, die nur langsam nitriert werden. Um die Cellulose nach dem Umfällen in Form einer lockeren Substanz zu erhalten, wurde in dem feuchten Produkt das Wasser durch Alkohol, dieser durch Äther und dieser durch Cyclohexan verdrängt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man dann die Cellulose als lockere Masse, in die das Nitriergemisch schnell eindringt. Die hemikolloiden und mesokolloiden Cellulosenitrate bis zu einem Polymerisationsgrad von 500 sind feine Pulver; die eukolloiden Nitrate mit Polymerisationsgraden über 1000 sind faserig.

Zur Nitrierung werden 0.5 g der so hergestellten im Hochvakuum getrockneten Cellulose bei 0° in 25 ccm Nitriergemisch eingetragen, das aus 6 Gew.-Tln. gelber konz. Salpetersäure (d 1.52), 5 Gew.-Tln. kryst. Phosphorsäure ($H_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$) und 4 Gew.-Tln. Phosphorperoxyd bestand. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei 0° wird das Cellulosenitrat auf einer Jenaer Glasnutsche abfiltriert, mit eisgekühlter 50-proz. Essigsäure ausgewaschen²⁷⁾, 24 Stdn. in fließendem Wasser gewaschen und dann etwa 6 Stdn. mit Methylalkohol behandelt²⁸⁾. Im Hochvakuum getrocknete hemi- und mesokolloide Produkte bis zu einem Polymerisationsgrad von 500 sind weiße Pulver, die eukolloiden Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad über 1000 lange weiße Fasern. Der Stickstoffgehalt ist 12.0 bis 12.8%. Sie sind in Aceton und Butylacetat vollständig löslich. Die Viscositätsmessungen wurden in Aceton ausgeführt.

²⁵⁾ über die Nitrierung von Cellulose bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (vergl. E. Berl u. W. Smith, B. 41, 1840 [1908]), ein Verfahren, bei dem ebenfalls eukolloide Cellulosenitrate erhalten werden, wird an anderer Stelle berichtet.

²⁶⁾ H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. 68, 1225 [1935].

²⁷⁾ man darf das Nitriergemisch nicht direkt in Eis eintragen, weil sonst wegen der Erwärmung und der verdünnten Säure ein Abbau eintreten kann.

²⁸⁾ derart vorbehandelte Nitrate werden nicht abgebaut; vergl. H. Staudinger u. M. Sorkin, B. 70, 1996 [1937]; vergl. ferner A. af Ekenstam, I. c., S. 9.

Um die geschilderten Auffassungen über den Verlauf der Nitrierung mit den verschiedenen Nitriergemischen zu belegen, wurde eine umgefällte Cellulose vom Polymerisationsgrad 450, die aus gebleichten Linters hergestellt war, mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung behandelt. Beim Verestern mit Salpetersäure-Phosphorsäure tritt kein Abbau ein; man erhält ein polymeranaloges Nitrat; bei Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäure erfolgt dagegen ein Abbau, der mit Zunahme des Schwefelsäuregehaltes ansteigt. Bei Einwirkung eines Nitriergemisches aus einem Tl. Salpetersäure und zwei Tln. Schwefelsäure entsteht so ein Nitrat, das über die Hälfte abgebaut ist²⁹⁾. Diese Versuche lassen sich sehr gut reproduzieren. Es wurden drei verschiedene Ansätze nitriert und dabei das Nitriergemisch jedesmal neu hergestellt.

Tabelle 1.

Über die Nitrierung von umgefällter Cellulose (Polym.-Grad 450) mit verschiedenen Nitriergemischen.

Nitriergemisch	% N	c_1 %) [*]	η_r	η_{sp} 1%	Polym.-Grad Cellulose- nitrate $K_m = 11 \times 10^{-4}$
6 Gew.-Tle. HNO_3 d 1.52	12.5	0.0352	1.159	4.5	410
5 Gew.-Tle. $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	—	0.0355	1.171	4.8	440
4 Gew.-Tle. P_2O_5	12.6	0.0380	1.180	4.7	430
2 Raum-Tle. HNO_3 d 1.52	12.8	0.0457	1.155	3.4	310
1 Raum-Tl. H_2SO_4 66 Bé	—	0.0313	1.103	3.2	290
	—	0.0392	1.129	3.3	300
1 Raum-Tl. HNO_3 d 1.52	12.4	0.0513	1.128	2.5	230
1 Raum-Tl. H_2SO_4 66 Bé	—	0.0370	1.085	2.3	210
	—	0.0410	1.083	2.0	180
1 Raum-Tl. HNO_3 d 1.52	12.3	0.0404	1.072	1.8	165
2 Raum-Tle. H_2SO_4 66 Bé	—	0.0361	1.061	1.7	155
	—	0.0433	1.085	2.0	180

*) g in 100 ccm; c_1 %) = 1 g in 100 ccm.

IV) Über die K_m -Konstante der Cellulose-nitrate.

Die K_m -Konstante von Cellulosenitrat, die mit Salpetersäure-Schwefelsäure hergestellt waren, wurde zuerst indirekt bestimmt durch Vergleich der spezif. Viscosität der Lösungen einer Reihe von polymerhomologen Cellulosen in Schweizers Reagens mit der gleichkonzentrierter Lösungen von Cellulosenitrat in Butylacetat, die aus diesen Cellulosen gewonnen waren. Dabei wurde angenommen, daß die Nitrate den gleichen Polymerisationsgrad wie die Cellulosen besitzen, während tatsächlich bei der Nitrierung mit Salpetersäure-Schwefelsäure ein Abbau erfolgt war. Die damals gefundene K_m -Konstante $13 \cdot 10^{-4}$ für Butylacetatlösung bedarf deshalb einer Nachprüfung³⁰⁾. Weiter wurde durch osmotische Messungen an meso- und

²⁹⁾ über die Berechnung des Polymerisationsgrades aus den η_{sp} 1.4%-Werten vergl. Abschn. V.

³⁰⁾ die K_m -Konstante der Cellulosenitrate in Butylacetat ist 14×10^{-4} ; vergl. H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1993 [1937]. Bei der ersten Bestimmung der K_m -Konstanten der Nitrocellulose wurde die zu hohe K_m -Konstante der Cellulose zugrunde gelegt.

emkolloiden Acetonlösungen von Cellulosenitrat, die einen Polymerisationsgrad von 90—800 besaßen, verbunden mit entsprechenden Viscositätsmessungen, die K_m -Konstante zu 11×10^{-4} bestimmt³¹⁾. Es war nun die Frage, ob auch die Nitrate, die aus umgefällter Cellulose durch Behandeln mit Salpetersäure und Phosphorsäure hergestellt waren, die gleiche K_m -Konstante besaßen.

Zur Berechnung der Molekulargewichte aus den osmotischen Drucken wurde die von G. V. Schulz³²⁾ für die Schwefelsäure-nitrate bestimmte s-Kurve benutzt. Es zeigte sich, daß sie auch für die Phosphorsäure-nitrate gilt. Die unter Verwendung der s-Kurve erhaltenen Molekulargewichte sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2.

Osmotische Messungen an polymerhomologen Cellulosenitrat in Aceton.

Nr.	% N	$c_{g/l}$	$p \cdot 10^3$ Atmo- sphären	$p/c \times 10^3$	s	Mol.-Gew. = $R \cdot T \cdot c/p$	Mol.-Gew. = $\frac{R \cdot T \cdot c}{p(1-c.s)}$
I	12.5	4.02	2.6	0.65	0.08	38000	56000
		4.22	2.9	0.68	0.074	36000	52000
		7.32	5.2	0.71	0.058	35000	61000
		9.45	7.2	0.76	0.049	32000	59000
		9.87	8.0	0.81	0.047	30000	56000
II	12.6	3.89	1.4	0.36	0.105	69000	116000
		4.44	1.5	0.34	0.102	73000	133000
		9.20	4.3	0.47	0.062	53000	123000
III	12.6	4.67	1.4	0.30	0.105	82000	161000
		9.26	3.8	0.41	0.066	60000	154000
IV	12.5	3.29	0.54	0.16	0.164	150000	320000
		5.81	1.3	0.22	0.110	110000	330000
		6.03	1.4	0.23	0.105	110000	280000

Weiter wurden Viscositätsmessungen an diesen Produkten ausgeführt. Das zur Berechnung der η_{sp}/c_{gm} -Werte nötige Grundmolekulargewicht für die betreffenden Nitrocellulosen läßt sich aus dem jeweiligen Stickstoffgehalt des Produktes ermitteln.

Tabelle 3.

 η_{sp}/c_{gm} -Werte von polymerhomologen Nitrocellulosen in Acetonlösung.

Nr.	% N	Grund- Mol.-Gew.	Konzentration		η_r	η_{sp}/c_{gm}
			c_{gm}	c %		
I	12.5	270	0.00163	0.0440	1.093	57.0
II	12.6	271	0.00130	0.0352	1.178	137
III	12.6	271	0.00638	0.0173	1.129	202
IV	12.5	270	0.00530	0.0143	1.189	356

³¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935]; vergl. dort die Auswertung der Messungen anderer Autoren.

³²⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 317 [1936].

Aus den osmotischen Messungen der Tab. 2 und den Viscositätsmessungen der Tab. 3 errechnen sich folgende K_m -Konstanten der Tab. 4.

Tabelle 4.

K_m -Konstanten der Cellulosenitrate, die mit Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemisch hergestellt sind.

Nr.	Mol.-Gew. osmotisch	Polymer.-Grad osmotisch	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \times 10^4$	Mol.-Gew. viscosimetrisch $K_m = 11 \times 10^{-4}$
I	57000	210	57.0	10.0	52000
II	124000	460	137	11.0	125000
III	157000	580	202	12.9	184000
IV	310000	1150	356	11.5	324000

$$K_m \text{ Mittel} = 11 \times 10^{-4}$$

Der Durchschnitt der K_m -Konstanten ist 11×10^{-4} . Die K_m -Konstante hat also bei den „Phosphorsäure-nitraten“ denselben Wert wie bei den „Schwefelsäure-nitraten“³³⁾. Daraus läßt sich folgern, daß beide Produkte denselben Bau besitzen, da die Beziehungen zwischen der Viscosität der verdünnten Lösungen und den Molekulargewichten die gleichen sind. Diese K_m -Konstante gilt für Acetonlösungen der technisch leicht zugänglichen Cellulosenitrate mit 12—13% Stickstoff, also für ungefähr $2\frac{1}{2}$ -Nitrate³⁴⁾.

V) Überführung von umgefällten Cellulosen in polymeranaloge Cellulosenitrate.

Eine Reihe polymerhomologer umgefällter Cellulosen wurde nach dem im zweiten Abschnitt beschriebenen Verfahren mit Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemisch verestert. Die spezif. Viscosität dieser polymerhomologen Nitrate wurde in Acetonlösung im Solgebiet bestimmt; ebenso wurden Viscositätsmessungen an Lösungen der Ausgangscellulose in Schweizers Reagens vorgenommen. Aus diesen Messungen wurde dann der Polymerisationsgrad der Nitrocellulose bzw. der Cellulose in folgender Weise bestimmt. Da der Stickstoffgehalt der nachstehend beschriebenen Cellulosenitrate nicht völlig gleich ist, sondern zwischen 12—13% schwankt, so müßte man, um nach der Formel I das Molekulargewicht (M) und daraus den Polymerisationsgrad (P) zu berechnen, in jedem Fall durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes das Grundmolekulargewicht (gm) errechnen. Bekanntlich ist

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \quad (I)$$

Man kann nun Formel I folgendermaßen umformen:

$$\eta_{sp} (1 \text{ gm auf } 1 \text{ l}) = K_m \cdot P \cdot gm \quad (II)$$

Daraus ergibt sich:

$$\eta_{sp} (1 \text{ g auf } 1 \text{ l}) = K_m \cdot P \quad (III)$$

³³⁾ die K_m -Konstante schwankt bei diesen „Phosphorsäurenitraten“ stärker als bei den Schwefelsäurenitraten, weil die Produkte nicht so stark wie in der ersten Arbeit gereinigt werden und daher stärker polydispers sind; vergl. W. Kern, B. 68, 1439 [1935].

³⁴⁾ die K_m -Konstante der Di- und Trinitrate ist noch zu bestimmen; die Triacetate haben eine etwas kleinere K_m -Konstante als die $2\frac{1}{2}$ -Acetate in Aceton (vergl. H. Staudinger u. G. Daumiller, A. 529, 219 [1937]), während die der Trinitrate nach vorläufigen Versuchen etwas höher als die der $2\frac{1}{2}$ -Nitrate ist.

Berechnet man also aus Viscositätsmessungen im Gebiet der Sol-Lösungen die Viscosität von Lösungen, die 1 g pro l enthalten³⁵⁾, so kann man daraus den Polymerisationsgrad von Cellulose oder Cellulosederivaten unter Benutzung der nach Formel I experimentell bestimmten K_m -Konstanten berechnen.

Die K_m -Konstante der Cellulosenitrate in Aceton ist nach dem vorigen Abschnitt 11×10^{-4} . Die K_m -Konstante der Cellulose wurde bisher für Schweizer-Lösung nicht direkt bestimmt, sondern nur indirekt durch Vergleich der spezif. Viscosität von Lösungen polymerhomologer Celluloseacetate in *m*-Kresol mit der von polymeranalogen Cellulosen in Schweizers Reagens; sie ist 5.0×10^{-4} . Mittels dieser K_m -Konstanten wurde nun der Polymerisationsgrad der Cellulose und der daraus gewonnenen Cellulosenitrate berechnet. Aus Tab. 5 ergibt sich, daß die Cellulosenitrate den gleichen Polymerisationsgrad wie die Ausgangscellulosen besitzen. Danach sind die verschiedenen polymerhomologen Cellulosen bei der Esterifizierung mit Salpetersäure-Phosphorsäure in polymeranaloge Produkte übergeführt worden; es ist also unter diesen Nitrierbedingungen kein Abbau der Kette erfolgt.

Tabelle 5.

Überführung von Cellulose in polymeranaloge Cellulosenitrate.

Cellulose in Schweizers Reagens		Cellulosenitrate in Aceton		Verhältnis der η_{sp} -Werte
η_{sp} 1%	Polym.-Grad $K_m = 5 \times 10^{-4}$	η_{sp} 1%	Polym.-Grad $K_m = 11 \times 10^{-4}$	
0.38	76	0.85	77	2.2
0.76	152	1.50	135	2.0
0.93	186	1.86	170	2.0
1.05	210	2.00	180	1.9
1.27	254	2.40	220	1.9
1.68	336	3.40	310	2.0
1.78	356	3.60	330	2.0
2.25	450	4.80	440	2.1
2.40	480	5.10	460	2.1
3.58	716	7.40	670	2.1
7.7	1540	15.0	1350	1.9
10.0	2000	20.0	1800	2.0

A. af Ekenstam³⁶⁾ geht ebenfalls von der Annahme aus, daß die mit Salpetersäure-Phosphorsäure hergestellten Ester denselben Polymerisationsgrad wie die Ausgangscellulosen besitzen. Allerdings lassen sich seine Versuche noch nicht genau auswerten, da die K_m -Konstante der Cellulose in Phosphorsäurelösung nicht genau bekannt ist. Rechnet man aber seine Versuche derart um, daß man für die Cellulosenitrate³⁷⁾ eine K_m -Konstante von 11×10^{-4} einsetzt und für die Cellulose in Phosphorsäure 21×10^{-4} ³⁸⁾,

³⁵⁾ dies sind Lösungen, die bei diesen Arbeiten als 0.1-proz. bezeichnet werden.

³⁶⁾ Dissertat. Lund 1936, Tab. 30 und 32.

³⁷⁾ A. af Ekenstam hat Trinitrate mit 14% Stickstoff untersucht, deren K_m -Konstante noch nicht bestimmt ist; vergl. Dissertat. S. 84.

³⁸⁾ diese K_m -Konstante ergibt sich durch Umrechnung der af Ekenstamschen Werte.

dann ergibt sich, daß der Autor durch Nitrierung der Cellulose polymeranaloge Nitrate erhalten hat (vergl. Tab. 6).

Tabelle 6.
Überführung von Cellulosen in polymeranaloge Nitrate
nach A. af Ekenstam.

Ausgangsprodukt	η_{sp}/c der Cellulose in H_3PO_4	Mol.-Gew. der Cellulose $K_m = 21 \times 10^{-4}$	Polym.-Grad der Cellulose	η_{sp}/c_{grn} d. Cellulosenitrate in Aceton	Mol.-Gew. d. Cellulosenitrate $K_m = 11 \times 10^{-4}$	Polym.-Grad der Cellulosenitrate
Filtrierpapier Munktell	190	91000	560	186	169000	580
Cellulose aus Acetylcellulose	74.3	35000	220	71.6	65000	220
Hemicellulose	3.53	1700	10	3.30	3000	10

Die Versuche der Tab. 5 liefern indirekt eine Bestätigung für den früher gefundenen Wert der K_m -Konstanten der Cellulose. Dieser Wert muß zur K_m -Konstanten der Cellulosenitrate im Verhältnis von 1:2 stehen, da die spezif. Viscosität der Lösung von Nitrocellulosen in Aceton nach Tab. 5 doppelt so hoch ist wie die gleichkonzentrierter Lösungen von polymeranalogen Cellulosen in Schweizers Reagens. Da die K_m -Konstante der Cellulosenitrate 11×10^{-4} ist, so ist die K_m -Konstante der Cellulose 5.5×10^{-4} . Durch Vergleich der Viscosität von Celluloselösungen in Schweizers Reagens und der von polymeranalogen Celluloseacetaten in *m*-Kresol wurde für Cellulose eine K_m -Konstante von 5.0×10^{-4} erhalten. Der Wert der K_m -Konstanten der Cellulose in Schweizers Reagens führt also nach zwei verschiedenen — allerdings indirekten — Bestimmungsmethoden zu annähernd demselben Wert³⁹⁾ und ist dadurch gesichert.

VI) Nitrieren von umgefällten Cellulosen unter verschiedenen Bedingungen (mitbearbeitet von H. Haas).

Nach Tab. 1 erhält man beim Nitrieren von umgefällter Cellulose mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch mehr oder weniger abgebaute Nitrate, während mit Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemisch polymeranaloge Ester gebildet werden. Es wurde eine Reihe umgefällter Cellulosen mit Salpetersäure-Phosphorsäure- (Zusammensetzung vergl. Abschn. II) und Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch (Verhältnis 2:1) nitriert. Mit letzterem Nitriergemisch bilden sich abgebaute Produkte, und zwar ist der Abbau bei den verschiedenen Produkten ungefähr gleich⁴⁰⁾.

³⁹⁾ bei makromolekularen Stoffen sind Abweichungen der Konstanten um 10% nicht besonders auffallend, schon deshalb nicht, weil hier nie mit einheitlichen Stoffen, sondern nur mit polymereinheitlichen Stoffen gearbeitet wird.

⁴⁰⁾ größere Unterschiede treten ein, wenn eukolloide Produkte mit den verschiedenen Nitriergemischen behandelt werden, da die sehr hochmolekularen Produkte durch das Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch rascher abgebaut werden.

Tabelle 7⁴¹⁾.

Nitrierung von umgefällten Cellulosen bei Gegenwart von Phosphorsäure und Schwefelsäure.

η_{sp} 1% Cellulose	Polym.-Grad Cellulose $K_m = 5 \times 10^{-4}$	Nitrierung bei Gegenwart von Phosphorsäure		Nitrierung bei Gegenwart von Schwefelsäure		H ₃ PO ₄ - Nitrat
		η_{sp} 1%	Polym.-Grad $K_m = 11 \times 10^{-4}$	η_{sp} 1%	Polym.-Grad $K_m = 11 \times 10^{-4}$	H ₂ SO ₄ - Nitrat
2.4	480	5.1	460	2.4	220	2.1
2.25	450	4.7	430	2.1	190	2.3
1.8	360	3.6	330	1.5	135	2.4
1.7	340	3.4	310	1.6	145	2.1
0.75	150	1.5	135	0.9	80	1.7
0.37	75	0.85	77	0.45	41	1.9

VII) Versuche zur Überführung von Cellulose-nitraten in polymeranaloge Cellulosen (mitbearbeitet von K. Feuerstein).

Nach früheren Arbeiten kann man Cellulose unter besonderen Acetylierungsbedingungen in polymeranaloge Acetate verwandeln, und diese Acetate können wieder durch Verseifen in die Ausgangscellulosen zurückgeführt werden⁴²⁾. Unsere Beweisführung für den makromolekularen Bau der Cellulose wäre um ein weiteres Beispiel erweitert worden, wenn man die gleichen Versuche auch auf dem Gebiet der Cellulosenitrate hätte durchführen können. Man sollte also nicht nur Cellulose in polymeranaloge Nitrate überführen können, wie es in Abschnitt V beschrieben ist, sondern man sollte diese Nitrate wieder durch Verseifen in die Ausgangscellulosen zurückverwandeln können.

Die Verseifung von Cellulosenitraten zu Cellulose ist bei ihrer großen technischen Bedeutung vielfach studiert worden. Bekanntlich bietet die Überführung der Nitrocellulose in Cellulose erhebliche Schwierigkeiten; bei der Einwirkung von Alkalien wird die Cellulose dadurch völlig zerstört, daß das Cellulosemolekül oxydativ unter Bildung von niedermolekularen Produkten abgebaut wird⁴³⁾. Diese Beobachtung, daß die Salpetersäure-ester der Cellulose beim Behandeln mit Alkalien tiefgreifend verändert werden, ist übrigens nicht alleinstehend. Auch die Salpetersäure-ester von niederen Alkoholen⁴⁴⁾ zeigen gegenüber Alkali ein anomales Verhalten; dieses führte dazu, ihnen eine andere Konstitution zuzuschreiben⁴⁵⁾. Bei der Verseifung

⁴¹⁾ durch Tab. 7 erfahren die früheren Versuche, vergl. Buch, S. 506, eine Korrektur. Es war damals noch nicht bekannt, daß beim Nitrieren mit Salpetersäure-Schwefelsäure ein Abbau der Cellulose erfolgte. Ebenso war damals die K_m -Konstante der Cellulose in Schweizer-Lösung nicht genau bekannt. Da sich beide Fehler ungefähr aufheben, so errechnete sich damals eine K_m -Konstante von Cellulosenitraten in Butylacetat von 13×10^{-4} , die von der heute bestimmten 14×10^{-4} nur wenig abweicht; vergl. H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1993 [1937].

⁴²⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 483; H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

⁴³⁾ O. Silberrad u. R. C. Farmer, Journ. chem. Soc. London **89**, 1759 [1906]; W. Will, B. **24**, 400 [1891]; G. Lunge u. E. Weintraub, Ztschr. angew. Chem. **12**, 473 [1899].

⁴⁴⁾ Nef, A. **309**, 126 [1899].

⁴⁵⁾ Klason u. Carlson, B. **39**, 2752 [1906]; B. **40**, 4191 [1907]; Majrich, Chim. et Ind. **29**, Sond.-Nr. 6 bis 727—735 [Juni 1933].

von Cellulosenitrat mit Säuren tritt neben der Abspaltung der Nitrogruppe auch ein starker Abbau der Cellulose ein⁴⁶⁾.

Um aus Cellulosenitrat Cellulose zu erhalten, ist es am günstigsten, die Abspaltung der Nitrogruppe bei Gegenwart von Reduktionsmitteln vorzunehmen. Um Cellulosenitrate in polymeranaloge Produkte überzuführen, wurden sie bei Gegenwart der verschiedensten Reduktionsmittel verseift; doch tritt dabei immer ein weitgehender Abbau ein⁴⁷⁾. Praktische Bedeutung besitzt lediglich die Reduktion von Cellulosenitrat mit Polysulfiden oder Sulphydraten⁴⁸⁾, ein Verfahren, das in der Technik zur Herstellung von Nitroseten oder Nitrofilmen⁴⁹⁾ angewandt wird. Aber auch unter diesen Versuchsbedingungen, die wir vielfach variierten, erfolgte stets ein starker Abbau der Cellulosekette; die entstehenden Cellulosen, die noch $\frac{1}{2}$ —1% Stickstoff enthalten, besitzen je nach den Denitrierungsbedingungen einen Polymerisationsgrad von 120—300, einerlei, ob man von mesokolloiden oder eukolloiden Cellulosenitrat vom Polymerisationsgrad 500—3000 ausgegangen ist. Deshalb ist auch die Nitrosete relativ niedermolekular und hat einen Polymerisationsgrad von etwa 200⁵⁰⁾. Kunstfäden mit derartig stark abgebauter Cellulose besitzen keine günstigen Festigkeitseigenschaften mehr⁵¹⁾.

Obwohl Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad 500 bis über 2000 leicht zugänglich sind, wird man aus diesen solange keine brauchbaren Kunstseiden herstellen können, als nicht eine Denitrierungsmethode gefunden ist, die ihre Umwandlung in Cellulosen ohne wesentlichen Abbau erlaubt. Schon früher hat man häufig die Erfahrung gemacht, daß man aus Cellulosenitrat, die große Unterschiede in der Viscosität ihrer Lösungen aufweisen, durch Denitrierung Cellulosen erhält, deren Lösungen ungefähr die gleiche Viscosität besitzen. Man hat von einer Nivellierung der Cellulose-Eigenschaften gesprochen⁵²⁾. Nachdem die Konstitution der Cellulosenitrate und der Cellulose aufgeklärt ist, lassen sich diese Erfahrungen erklären: da größere Moleküle leichter und rascher abgebaut werden als kleinere, so entstehen bei der Denitrierung von Cellulosenitrat des verschiedensten Polymerisationsgrades Cellulosen vom Polymerisationsgrad 150—300.

VIII) Über die Nitrierung von nativen Cellulosen (mitbearbeitet von H. Haas).

Bei der Nitrierung nicht abgebauter nativer Cellulose, Baumwolle, Ramie usw. erhält man Nitrate, die nach Viscositätsmessungen einen Poly-

⁴⁶⁾ C. Haeussermann, Chem.-Ztg. **29**, 421 [1905]; B. **36**, 2956 [1903].

⁴⁷⁾ einige der in der Patentliteratur beschriebenen Verfahren zur Reduktion der Cellulosenitrate liefern überhaupt keine brauchbaren Ergebnisse.

⁴⁸⁾ B. Rasso u. E. Dörr, Journ. prakt. Chem. **108**, 113 [1924]; Chardonnet, Dtsch. Reichs-Pat. 46125, 56655.

⁴⁹⁾ vergl. Weingand, Über die Herstellung von Wursthüllen, Papierfabrikant **35**, 93 [1937] (C. **1937** I, 4580); Die Herstellung von Flaschenkapseln, Chem.-Ztg. **59**, 173 [1935] (C. **1935** I, 2920).

⁵⁰⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, A **526**, 97 [1937].

⁵¹⁾ über den Zusammenhang zwischen Festigkeitseigenschaften und Polymerisationsgrad vergl. H. Staudinger, Melliland Textilber. **18**, 53 [1937]; H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, Melliland Textilber. **18**, 681 [1937].

⁵²⁾ Rogowin u. Schlachover, Angew. Chem. **48**, 647 [1935].

merisationsgrad von 2000 und mehr besitzen⁵³). Da die Ausgangscellulosen einen geringeren Polymerisationsgrad als ihre Salpetersäure-ester hatten, so war diese Beobachtung mit den anderen Erfahrungen auf diesem Gebiet nicht in Einklang zu bringen¹³).

Bei diesen ersten Versuchen wurde zur Berechnung des Polymerisationsgrades der Cellulose als K_m -Konstante 10×10^{-4} benutzt; tatsächlich ist diese aber 5×10^{-4} ¹⁴). Danach ist der Polymerisationsgrad der Ausgangs-cellulose doppelt so hoch, wie in der früheren Arbeit angenommen wurde. Somit besteht kein oder kein erheblicher Unterschied in den Polymerisationsgraden der Cellulosenitrate und ihrer Ausgangscellulosen. Die dann noch vorhandenen Differenzen sind darauf zurückzuführen, daß bei Viscositätsmessungen in Schweizer's Reagens nach der früheren Arbeitsweise ein gewisser Abbau der höchstmolekularen äußerst empfindlichen Cellulosen erfolgen kann, möglicherweise durch Spuren von Luft, die dem cellulosehaltigen Material anhaften⁵⁴). Deshalb wurde der Polymerisationsgrad von eukolloider Cellulose unter besonders sorgfältigen Bedingungen bestimmt, und zwar wurde ein oxydativer Abbau der Makromoleküle durch Spuren von Luftsauerstoff dadurch verhindert, daß zur Schweizer-Lösung Spuren von Kupferchlorür zugesetzt wurden⁵⁵). Bestimmt man den Polymerisationsgrad von mesokolloiden Cellulosen in Schweizer-Lösung, so erhält man ungefähr die gleichen Werte, ob man mit oder ohne Kupferchlorür-Zusatz arbeitet, da die relativ kurzen Moleküle dieser Produkte nicht sehr empfindlich sind. Dagegen ergibt sich bei den höchstmolekularen eukolloiden Cellulosen aus den Viscositätsmessungen in Schweizer-Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorür ein höherer Polymerisationsgrad als ohne diesen Zusatz. Diese sehr langen Moleküle sind besonders empfindlich; man macht allgemein die Erfahrung, daß die fadenförmigen Makromoleküle um so leichter durch Reagenzien oder thermisch abgebaut werden, je länger sie sind⁵⁶). Bei ungefällten Cellulosen ist der Unterschied zwischen den nach beiden Methoden bestimmten Polymerisationsgraden in der Regel geringer als bei Faser-cellulosen, wahrscheinlich deshalb, weil letztere Spuren von Luft einschließen.

Wenn man unter diesen vorsichtigen Bedingungen den Polymerisationsgrad der Cellulose durch Viscositätsmessungen bestimmt und mit dem der Cellulosenitrate vergleicht, die aus diesen nativen Cellulosen durch Verestern mit Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemisch erhalten worden sind, so bekommen wir gleiche Werte. Auch die Faser-cellulosen lassen sich also in polymeranalogue Nitrate umwandeln.

⁵³) H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 512.

⁵⁴) nimmt man beispielsweise an, daß ein Cellulosemolekül vom Polym.-Grad 2000 durch 1 Sauerstoffmolekül in zwei Bruchstücke vom Polym.-Grad 1000 gespalten wird, so genügen 1.25 cmm Luft, um die spezif. Viscosität einer Schweizer-Lösung von 4 mg Cellulose dieses Polymerisationsgrades in 25 ccm Lösungsmittel auf die Hälfte herabzusetzen. Wenn auch praktisch eine solche Mittenspaltung nie erfolgt, so kann man aus einem solchen Beispiel erkennen, welche außerordentlich geringen Mengen Sauerstoff schon einen erheblichen Abbau der Cellulosemoleküle herbeiführen können; vergl. H. Staudinger, Svensk kem. Tidskr. XLIX, 3 [1937].

⁵⁵) ein Zusatz von Kupferchlorür ist schon mehrfach empfohlen worden, um den Abbau von Cellulose in Schweizer-Lösung zu verhindern; vergl. E. Scheller, Melliland Textilber. 1935, S. 787.

⁵⁶) Buch, S. 511.

Tabelle 8.

Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose durch Viscositätsmessungen in Schweizer-Lösung mit und ohne Zusatz von Kupferchlorür.

Celluloseart	Linters umgefällt	Faser-Linters stark gebleicht	Linters umgefällt	Umgefällte Ramie	Native Ramie
Polym.-Grad der Cellulose ohne CuCl gemessen	190	280	480	2000	2600
Polym.-Grad der Cellulose mit CuCl gemessen	200	300	500	2700	3400

Tabelle 9.

Bestimmung des Polymerisationsgrades von Faserzellulosen
in Schweizer's Reagens.

Nr.	Ausgangsmaterial	c_{gm}	c %	η_r	η_{sp} 1 %	Polym.-Grad der Cell. $K_m = 5 \times 10^{-4}$
1	Faser-Linters, sehr stark gebleicht	0.00802	0.130	1.199	1.53	300
2	Faser-Linters, stark ge- bleicht	0.00230	0.0373	1.150	4.02	800
3	Faser-Linters, gebleicht.	0.00129	0.0209	1.141	6.75	1350
4	Faser-Linters, leicht ge- bleicht	0.00087	0.0141	1.113	8.00	1600
5	Native Faser-Linters . . .	0.00067	0.0109	1.145	13.3	2700
6	Native Ramie	0.00051	0.00828	1.139	16.8	3400

Tabelle 10.

Bestimmung des Polymerisationsgrades von Faserzellulose-Nitraten durch
Viscositätsmessungen in Acetonlösung.

Nr.	Ausgangsmaterial	c_{gm}	c %	η_r	η_{sp} 1 %	Polym.-Grad Nitro-Cell. $K_m = 11 \times 10^{-4}$
1	Faser-Linters, sehr stark gebleicht . . .	0.000782	0.0211	1.074	3.50	320
2	Faser-Linters, stark gebleicht	0.000260	0.0070	1.085	12.1	1100
3	Faser-Linters, ge- bleicht	0.000422	0.0114	1.184	16.1	1450
4	Faser-Linters, leicht gebleicht	0.000386	0.0104	1.195	18.8	1700
5	Native Faser-Linters	0.0000163	0.00439	1.146	33.2	3000
6	Native Ramie	0.0000130	0.00352	1.137	39	3500

Tabelle 11.

Vergleich der Polymerisationsgrade von Faserzellulosen mit denen der Faserzellulosenitrate.

Nr.	Ausgangsmaterial	Polym.-Grad der Cellulose	Polym.-Grad d. Nitrocellulose	Polym.-Grad d. Nitr.
		$K_m = 5 \times 10^{-4}$	$K_m = 11 \times 10^{-4}$	Polym.-Grad d. Cell.
1	Faser-Linters, sehr stark gebleicht	300	320	1.1
2	Faser-Linters, stark gebleicht	800	1100	1.4
3	Faser-Linters, gebleicht	1300	1450	1.1
4	Faser-Linters, leicht gebleicht	1600	1700	1.1
5	Native Faser-Linters	2700	3000	1.1
6	Native Ramie	3400	3500	1.0

Nach diesen neuen Untersuchungen besitzt die native Cellulose in der Baumwolle, Flachs und anderen Fasern einen Polymerisationsgrad von mindestens 3000⁵⁷⁾; ihre langen fadenförmigen Makromoleküle haben also eine Länge von 1.5 μ . Dieses Ergebnis steht mit den neuen Vorstellungen über den Bau der Cellulosefaser in gutem Einklang; denn Makromoleküle dieser Länge können sich über mehrere Krystallbereiche erstrecken⁵⁸⁾.

391. Rudolf Weidenhagen und Hans Wegner: Über Alkylamide der Imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5) (V. Mitteil.¹⁾ über Imidazole).

[Aus d. Biochem. Abteil. d. Instituts für Zucker-Industrie, Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1937.)

Die freie Imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5)^{1a)} (I) ist von Knoop²⁾ beim Abbau des Histidins aufgefunden worden. Zu der gleichen Säure gelangten Windaus und Ullrich³⁾ in einer Ausbeute von 4% d. Th. bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd-Ammoniak auf Glucose nach dreijähriger Reaktionsdauer. Fargher und Pyman⁴⁾ erhielten sie aus der Dicarbonsäure-(4,5), die beim Kochen mit Anilin unter teilweiser Decarboxylierung das Anilid der Monocarbonsäure liefert, aus dem sich durch Hydrolyse die

⁵⁷⁾ unveröffentl. Versuche von A. W. Sohn. Über die Polymerisationsgrade in Holz wird später berichtet.

⁵⁸⁾ E. Sauter, Ztschr. physik. Chem. (B) **35**, 83, 117 [1937]; Frey-Wyssling: „Der Aufbau der pflanzlichen Zellwände“, Protoplasma **25**, Heft 2 [1936].

¹⁾ IV. Mitteil.: Weidenhagen, Herrmann u. Wegner, B. **70**, 570 [1937].

^{1a)} entspr. der im „Beilstein“ benutzten Bezeichnung.

²⁾ Beitr. chem. Physiol. Pathol. **10**, 111 [1907].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **90**, 366 [1914].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 228 [1919].