

288. H. Staudinger und A. W. Sohn: Über makromolekulare Verbindungen, 227. Mitteil.*): Über normale und fehlerhafte Cellulosen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 2. August 1939.)

1) Polymeranaloge Umsetzungen.

Die Erkenntnis des makromolekularen Aufbaus der Cellulose, also der Tatsache, daß die Kolloidteilchen in verdünnten Lösungen von Cellulose und ihrer Derivate Makromoleküle sind, gründet sich vor allem auf polymeranaloge Umsetzungen. An zahlreichen Beispielen¹⁾ wurde nachgewiesen, daß man unter geeigneten Versuchsbedingungen Cellulosen verestern und veräthern kann, ohne daß sich ihr Durchschnittspolymerisationsgrad (\bar{M}_p) ändert. Ebenso kann man aus den Acetaten durch Verseifen die Ausgangscellulosen wieder zurückgewinnen. Bei unzweckmäßig gewählten Versuchsbedingungen, z. B. beim Acetylieren von Cellulosen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorzink, tritt dagegen ein Abbau der Cellulosen ein; der DP der Acetate ist geringer als der der Ausgangscellulosen. Solchen Abbau beobachtet man sehr häufig, wenn man die nötigen Vorsichtsmaßregeln bei den chemischen Umsetzungen vernachlässigt und z. B. Celluloseacetate bei Gegenwart von Luft verseift; schon geringe Mengen von Luftsauerstoff genügen dabei zu einer oxydativen Spaltung der Cellulosemoleküle²⁾. In allen Fällen, in denen der DP des Reaktionsproduktes geringer gefunden wird als der des Ausgangsproduktes, können diese Unstimmigkeiten auf eine Spaltung der Cellulosemoleküle zurückgeführt werden.

Eine überraschende Beobachtung auf dem Gebiet der Cellulose besteht darin, daß beim Nitrieren einer ganzen Reihe von Cellulosesorten, hauptsächlich von technischen Produkten, der DP der Nitrate höher als der der Ausgangscellulosen gefunden wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Zellstoffe, gebleichte Linters, oder auch Kunstfasern mit einem Gemisch von Salpetersäure-Phosphorsäure nitrirt, also unter Bedingungen, unter denen die Cellulosemoleküle nicht abgebaut werden³⁾. Der Polymerisationsgrad der Nitrate kann dabei in einigen Fällen (vergl. Beispiel 4 der Tafel 1) mehrfach größer sein als der der Ausgangscellulosen. Bei anderen Zellstoffen dagegen (vergl. Produkte 7 und 8) werden wieder polymeranaloge Nitrate erhalten. Dabei wurde der Durchschnittspolymerisationsgrad bzw. das Durchschnittsmolekulargewicht der Cellulosen und der Cellulosenitrate durch Viscositätsmessungen in Schweizer's Reagens⁴⁾ bzw. in Aceton ermittelt und nach folgender Formel berechnet:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \quad \text{oder} \quad \eta_{sp}/c = K_m \cdot P$$

*) Zugl. 53. Mitteil. über Cellulose; 226. Mitteil., zugl. 52. über Cell. vergl. H. Staudinger, *Melliand Textilber.* im Druck.

¹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, *B.* **63**, 3132 [1930]; H. Scholz, *B.* **67**, 84 [1934]; G. Daumiller, *A.* **529**, 219 [1937]; R. Mohr, *B.* **70**, 2296 [1937]; F. Reinecke, *A.* **535**, 47 [1938]; vergl. die Zusammenfassung in *Papierfabrikant* **36**, 373, 381, 473, 481 [1938].

²⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, *B.* **71**, 2283 [1938]; *Zellstoff u. Papier* **12** [1938].

³⁾ A. af Ekenstam, *B.* **69**, 549 [1936]; *Dissertat.*, Lund 1936; H. Staudinger u. R. Mohr, *B.* **70**, 2296 [1937].

⁴⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, *B.* **63**, 3132 [1930]. Unsere Versuchsanordnung ist mittlerweile von A. Lottermoser u. Wulsch, *Koll.-Ztschr.* **83**, 194 [1938] veröffentlicht worden.

τ_{sp} ist dabei die spezif. Viscosität, c_{gm} die Konzentration der Lösung in Grundmolen pro Liter, c die in Gramm pro Liter⁵⁾. Die K_m -Konstante der Nitrate in Aceton⁶⁾ beträgt 11×10^{-4} , die der Cellulosen in Schweizers Reagens⁷⁾ 5×10^{-4} .

Tafel 1. Vergleich der Durchschnittspolymerisationsgrade (DP) von technischen Faserzellulosen und Zellstoffen und ihrer Nitrate.

Nr.	Material	DP der Cellu- losen	DP der Nitrate	Ester- gruppen- zahl
1	Linters, gebleicht	1370	1940	0.4
2	Linters, stark gebleicht	800	1100	0.4
3	Ramie, gebleicht	1000	1550	0.5
4	Edelzellstoff aus Fichte	720	2400	2.3
5	Strohzellstoff, gebleicht	800	1370	0.7
6	Buchenzellstoff I	1030	1490	0.4
7	Buchenzellstoff II	920	980	0.1
8	Buchenzellstoff III	1270	1220	—

Aufklärung in dieses scheinbar verworrene Gebiet kam dadurch, daß zu den Umsetzungen nicht die technischen Cellulosen, sondern durch Umfällen aus Schweizers Reagens⁸⁾ gereinigte Produkte verwandt wurden. Solche umgefällten Cellulosen lassen sich, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde^{8a)}, mit Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemisch in polymeranaloge Nitrate überführen, verhalten sich also stets normal.

So werden auch die Cellulosen Nr. 1—6 der Tafel 1, die durch ein abweichendes Verhalten bei der Nitrierung ausgezeichnet sind, durch Umfällen in „normale Cellulosen“ verwandelt. Vergl. Tafel 2.

Tafel 2. Überführung der Cellulosen der Tafel 1 (1—6) nach dem Umfällen in die polymeranaloge Nitrate.

Nr.	Ausgangsmaterial für Celluloseumfällung	DP der Cellulosen	DP der Nitrate
1	Linters, gebleicht	1220	1260
2	Linters, stark gebleicht	660	690
3	Ramie, gebleicht	840	840
4	Edelzellstoff aus Fichte	640	650
5	Strohzellstoff, gebleicht	720	800
6	Buchenzellstoff I	770	720

⁵⁾ Um Verwechslungen zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, daß in den ersten Veröffentlichungen die Konzentration in Grundmolen pro Liter vielfach mit c bezeichnet wurde; vergl. z. B. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930].

⁶⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2336 [1935]; H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2296 [1937].

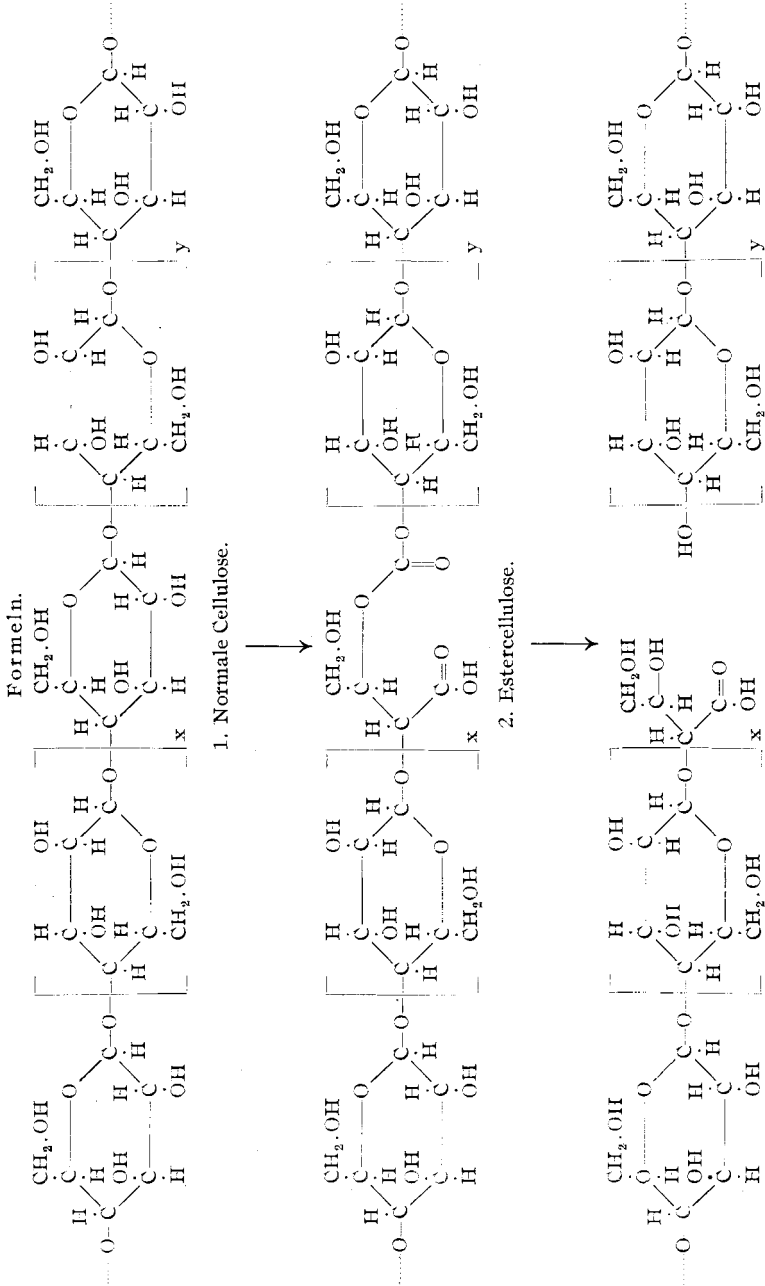
⁷⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, B. **70**, 2508 [1937]; H. Staudinger u. R. Mohr, l. c.

⁸⁾ H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. **68**, 1225 [1935];

^{8a)} H. Staudinger u. R. Mohr, l. c.

2) Estercellulosen.

Zur Klärung dieser Unstimmigkeiten wurde früher angenommen, daß normale Cellulosemoleküle, die aus einer ununterbrochenen Kette von Glucoseresten aufgebaut sind, unter sich esterartig gebunden sind, und zwar müssen diese



*) Das linke Spaltstück wird ebenfalls als normale Cellulose bezeichnet, obwohl es eine anders gebaute Endgruppe besitzt.

Bindungen am Ende der normalen Ketten erfolgen⁹⁾. Derartige Esterbindungen werden beim Lösen in Schweizers Reagens gesprengt; dadurch sind in diesen Lösungen nur die Ketten der normalen Cellulosemoleküle gelöst. Beim Behandeln dieser Cellulosen mit Nitriergemisch bleiben aber die esterartigen Bindungen erhalten; deshalb ist der Polymerisationsgrad der Nitrate höher als der der Cellulose selbst.

Solche esterartigen Bindungen zwischen den Fadenmolekülen der Cellulose können auf verschiedene Weise hergestellt werden; einmal bilden sie sich beim Kochen von Cellulosen mit Oxalylchlorid; dabei tritt gleichzeitig ein Abbau der Celluloseketten ein. Die Nitrate derartiger „Oxalylcellulosen“ haben einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangscellulosen selbst, wenn man diese in Schweizers Reagens, jene in Aceton mißt.

Besonders wichtig sind die esterartigen Bindungen, die durch Behandeln von normalen Cellulosen mit Oxydationsmitteln, z. B. beim Bleichen, hervorgerufen werden. Dabei wird die Cellulose nicht nur oxydativ abgebaut¹⁰⁾, sondern es erleiden auch die Glucosereste der Cellulosekette eine chemische Veränderung. Die Oxycellulosen enthalten, wie durch frühere Arbeiten bekannt ist, eine größere Zahl von Carboxylgruppen¹¹⁾ als die nativen Cellulosen; weiter lassen sich in ihnen Carbonylgruppen nachweisen¹²⁾. Durch solchen oxydativen Eingriff kann auch ein Glucoserest in einer Kette derart verändert werden, daß in der Kette esterartige Bindungen, und zwar Kohlensäureester etwa vorstehender Formel¹³⁾ entstehen.

Durch Ammoniak oder Alkalien werden derartige Kohlensäureester-Bindungen leicht verseift, und so entstehen aus den „fehlerhaften Cellulosen“ normale. Die leichte Verseifung von Kohlensäureestern unter diesen Bedingungen ist in der Literatur bekannt¹⁴⁾. Dagegen liefern solche fehlerhaften Cellulosen beim Nitrieren scheinbar keine polymeranalogen Nitrate, da die Kohlensäureesterbindungen durch das Nitriergemisch nicht gesprengt werden. Die Beständigkeit von Kohlensäureestern gegen konz. Salpetersäure ist aus anderen Beispielen bekannt. So lassen sich Phenylcarbonate in Nitrate verwandeln, ohne daß dabei Verseifung eintritt¹⁵⁾. Durch Viscositätsmessungen der Nitrate in Acetonlösung erhält man so die Gesamtlänge, also den Gesamtpolymerisationsgrad. Bei Berechnung des Durchschnittspolymerisationsgrades dieser Nitrate bleiben die wenigen fehlerhaften Stellen in den Fadenmolekülen unberücksichtigt. In Schweizers Reagens findet man dagegen die Länge der normalen Celluloseketten, also der Ketten, die keine spaltbaren Bindungen enthalten¹⁶⁾.

Danach sind also verschiedene Arten von Celluloseketten zu unterscheiden. Als „normale Celluloseketten“ werden solche bezeichnet, die aus Glucose-

⁹⁾ H. Staudinger, *Cellulosechem.* **15**, 66 [1934].

¹⁰⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, *Papierfabrikant* **35**, 469 [1937].

¹¹⁾ C. G. Schwalbe u. E. Becker, *B.* **54**, 545 [1921].

¹²⁾ Fr. Müller, *Helv. chim. Acta* **22**, 208, 217, 376 [1939].

¹³⁾ Die Zwischenstufen beim Übergang von normaler Cellulose in eine Estercellulose sollen hier noch nicht formuliert werden.

¹⁴⁾ A. Skrabal, *Monatsh. Chem.* **38**, 305 [1917].

¹⁵⁾ I. D. Riedel, *Deutsch. Reichs-Pat.* 264012; C. **1913** II, 1181; *Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat.* **11**, 193.

¹⁶⁾ Es ist dabei nicht ausgeschlossen, daß diese normalen Celluloseketten noch Fehlerstellen tragen, die durch Schweizers Reagens nicht gespalten werden.

resten entspr. Formel 1 aufgebaut sind. Sind dagegen in die Ketten Fremdgruppen eingelagert, so sollen solche Celluloseketten als „fehlerhafte Celluloseketten“ bezeichnet werden¹⁷⁾. Besonders wichtig sind dabei solche fehlerhaften Cellulosemoleküle, die Esterbindungen enthalten. Solche Cellulosen wie die der Formel 2 sollen als „Estercellulosen“ bezeichnet werden. Die Zahl dieser Estergruppen kann dabei so bestimmt werden, daß man den DP der Nitrate mit dem der Cellulosen in Schweizers Reagens vergleicht¹⁸⁾. Dabei ist

$$\text{Estergruppenzahl} = \frac{\text{DP der Nitrate in Aceton}}{\text{DP der Cellulose in Schw. Reagens}} - 1$$

Liegt die Estergruppenzahl einer Cellulose über 1, so bedeutet das, daß durchschnittlich jedes ihrer Makromoleküle mindestens eine Estergruppe enthält. Ist die Estergruppenzahl kleiner als 1, so besteht die Cellulose aus einem Gemisch von normalen Cellulosemolekülen und Estercellulosen.

Solche fehlerhaften Cellulosen mit Esterbindungen werden besonders beim Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln erhalten. Bei Gegenwart von alkalischen Oxydationsmitteln werden dagegen diese Esterbindungen mehr oder weniger gespalten. Davidson hat vor kurzem darauf hingewiesen¹⁹⁾, daß Baumwollcellulose beim Behandeln mit verdünnten Chromsäure-Lösungen derart verändert wird, daß ihre Nitrate höherviscose Lösungen liefern als die Ausgangscellulosen. Er bringt diese Beobachtung mit oxydativen Änderungen in der Cellulosekette in Zusammenhang²⁰⁾. Die Bildung eines Kohlensäureesters²¹⁾ nach obiger Formulierung gibt für diese Beobachtungen eine Erklärung. Über die Estergruppenzahl solcher mit verd. saurer Bichromatlösung erhaltenen Cellulosen orientiert Tafel 3.

Tafel 3. Durchschnittspolymerisationsgrade von Baumwollcellulosen, die durch Oxydation mit verdünnter saurer Bichromatlösung erhalten wurden, und ihrer Nitrate (Estercellulosen mit hoher Estergruppenzahl).

Nr.	DP der Cellulosen (normale Cellulosen)	DP der Nitrate (Estercellulosen)	Estergruppen- zahl
I	460	1530	2.3
II	360	1700	3.7
III	260	1400	4.4
IV	185	740	3.0

¹⁷⁾ Dabei soll vorläufig der Fall nicht diskutiert werden, bei dem normale Cellulosemoleküle nicht am Ende durch Fremdgruppen, sondern an einer beliebigen Stelle durch Querbindungen miteinander verknüpft werden.

¹⁸⁾ Beim Lösen der Cellulose in Phosphorsäure tritt keine vollkommene Verseifung ein. Über die Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades von fehlerhaften Cellulosen in Phosphorsäure wird später berichtet.

¹⁹⁾ G. F. Davidson, Journ. Textile Inst. **29**, 195 [1938].

²⁰⁾ Die gleiche Annahme wurde auch in der Dissertation von A. W. Sohn, 1938 Freiburg, gemacht.

²¹⁾ Diese Kohlensäureester-Bindungen haben sich dem direkten Nachweis entzogen.

Fällt man diese so erhaltenen Esterzellulosen aus Schweizers Reagens um, so erhält man aus ihnen normale Cellulosen, die polymeranaloge Nitrate liefern. Vergl. Tafel 4.

Tafel 4. Umwandlung der Esterzellulosen der Tafel 3 in normale Cellulosen durch Umfällen aus Schweizers Reagens.

Nummer	DP der Cellulosen (normale Cellulosen)	DP der Nitrate (normale Cellulosen)
I	400	430
II	290	310
III	240	255
IV	170	195

Gleiches ist beim Behandeln mit Natronlauge der Fall. Vergl. Tafel 5.

Tafel 5. Umwandlung der Esterzellulosen der Tafel 3 in normale Cellulosen durch Behandeln mit Natronlauge.

Nummer	DP der Cellulosen (normale Cellulosen)	DP der Nitrate (normale Cellulosen)
I	420	480
II	320	390
III	270	300
IV	185	195

3. Die Bedeutung der Estergruppenzahl für die Festigkeit der Textilien.

Die Festigkeit der Fasern hängt von der Gesamtkettenlänge der Cellulose ab, also vom Durchschnittspolymerisationsgrad der Esterzellulosen, wie er durch Viscositätsmessungen der Nitrate ermittelt wird. Die Esterzellulosen haben nach Tafel 6 ungefähr eine Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Knickbruchfestigkeit²²⁾ wie Hydrozellulosen, also wie normale Cellulosen vom gleichen DP; vergl. Tafel 6a und 6b.

Der DP der normalen Celluloseketten dieser Esterzellulosen I—IV ist sehr gering, so daß man auf Grund von Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens annehmen könnte, daß stark abgebaute Cellulosen vorliegen, die den Fasern keine besondere Festigkeit verleihen. Ein Vergleich der Tafel 6a mit Tafel 6c zeigt, daß Hydrozellulosen, also abgebaute normale Cellulosen, die den gleichen DP wie die normalen Celluloseketten der Esterzellulosen besitzen, eine sehr geringe Festigkeit aufweisen. Beurteilt man also die Festigkeit einer Cellulosefaser auf Grund des DP aus Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens, so kommt man zu unrichtigen Ergebnissen, falls keine normale Cellulose, sondern eine Esterzellulose vorliegt.

²²⁾ Bestimmt im Apparat von E. Franz u. J. Henning, *Melliand Textilber.* **17**, 121 [1936]; vergl. dazu H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, *Melliand Textilber.* **18**, 681 [1937].

Tafel 6. Vergleich der Fasereigenschaften von Estercellulosen mit denen von Hydrocellulosen²³⁾ desselben Durchschnittspolymerisationsgrads.
a) Estercellulosen der Tafel 3.

Nummer	DP der normalen Cellulosen	DP der Ester- cellulosen	Reißfestigkeit (trocken) in g/den	Bruchdehnung (trocken) in %	Knick- bruchfestigkeit
I	460	1530	2.8	8.6	6900
II	360	1700	2.2	9,4	3700
III	260	1400	2.1	7.3	1000
IV	185	730	1.4	5.4	200

b) Hydrocellulosen (abgebaute, normale Cellulosen).

Nummer	DP der normalen Cellulosen	Reißfestigkeit (trocken) in g/den	Bruchdehnung (trocken) in %	Knick- bruchfestigkeit
V	1500	2.1	4.9	5000
VI	1700	1.8	6.0	8000
VII	1400	1.9	5.1	9000
VIII	700	1.3	4.8	4000

c) Hydrocellulosen (abgebaute, normale Cellulosen).

Nummer	DP der normalen Cellulosen	Reißfestigkeit (trocken) in g/den	Bruchdehnung (trocken) in %	Knick- bruchfestigkeit
IX	480	1.0	3.3	120
X	350	0.5	2.3	14
XI	270	0.2	0.8	2
XII	190		nicht meßbar	

Um die Festigkeitseigenschaften von cellulosehaltigem Material, wie Zellstoffen, Kunstseiden, Zellwollen, Zellfolien usw., beurteilen zu können, ist es deshalb notwendig, diese in Nitrate überzuführen und durch Viscositätsmessungen der Nitratlösungen den DP der Estercellulosen, also die Gesamtkettenlänge der Cellulosemoleküle, zu ermitteln. Viscositätsmessungen in Schweizer's Reagens liefern weiter den DP der normalen Celluloseketten, also die Länge der Cellulosemoleküle, die gegen Alkalien beständig sind. Um eine Cellulose genauer zu charakterisieren, muß dann weiter der Verteilungsgrad der Estercellulosen ermittelt werden ebenso wie auch der der normalen Cellulosen, die man aus diesen Estercellulosen durch Behandeln mit Alkali erhalten kann. Dazu müssen die Estercellulosen durch 1-stgd. Kochen mit 2-n.Natronlauge unter Stickstoff verseift, nach dem

²³⁾ H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, l. c.

Waschen und Trocknen nitriert und die so erhaltenen normalen Nitrate aus Acetonlösung fraktioniert werden. Erst auf Grund dieser Daten läßt sich der Gebrauchswert von Zellstoffen und Fasern richtig beurteilen.

Eine Unterscheidung der Estercellulosen von den normalen Cellulosen ist für die Textilindustrie von großer Bedeutung; denn Estercellulosen von genügend hohen DP haben, wie oben gezeigt wurde, noch brauchbare Festigkeit. Infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien erleiden Textilmaterialien aus Estercellulosen mit hoher Estergruppenzahl durch Waschen mit Seifen große Schädigungen. Vergleicht man beispielsweise die Haltbarkeit von zwei Textilmaterialien aus Kunstfasern von DP 400, von denen das eine normale Celluloseketten enthält, das andere infolge Bleichens Estercelluloseketten, so wird das Material aus normalen Celluloseketten durch Waschen mit Seife nicht geschädigt; dagegen wird ein solches mit Estercellulosen starke Einbuße seiner Festigkeit erfahren. Kunstfasern des Viscose- und Kupferverfahrens sind aus normalen Celluloseketten aufgebaut. Durch Bleichen oder Waschen mit oxydativen Waschmitteln können in ihre Celluloseketten Estergruppen hineinoxidiert werden. Dabei erleidet das Textilmaterial zunächst keine merkbare Schädigung, falls nicht gleichzeitig ein Abbau der Celluloseketten erfolgt; die Schädigung tritt erst beim Behandeln mit alkalischen Waschmitteln ein.

Die großen Unterschiede in den Zellstoffen (vergl. Tafel 1) finden durch die neuen Beobachtungen eine Erklärung. Die Zellstoffe, die eine große Estergruppenzahl aufweisen, sind solche, die in neutraler oder saurer Lösung gebleicht wurden, während bei den „normalen Zellstoffen“ (Tafel 1, 7 und 8) die Estercellulosen durch alkalische Behandlung in normale Cellulosen verwandelt wurden.

Es muß weiter untersucht werden, ob derartige Schädigungen von normalen Celluloseketten außer beim Behandeln mit Oxydationsmitteln auch bei anderen Operationen z. B. beim Färben oder beim langen Erhitzen erfolgt, weiter, ob sie durch Zusätze wie Titandioxyd gefördert werden.

Die genaue Verfolgung derartiger Schädigungen von Cellulosemolekülen ist hauptsächlich für die Kunstfaserindustrie von Bedeutung; denn die heute nach dem Viscose- und Kupferverfahren hergestellten Fasern besitzen einen DP von 250 bis 500²⁴⁾. Eine relativ geringe Erniedrigung des Polymerisationsgrades ruft in diesem kritischen Gebiet große Änderungen der Festigkeit des Textilmaterials hervor. Bei den Naturfasern, wie Baumwolle, Flachs, Ramie, die einen Polymerisationsgrad von 2000 bis 3000 haben, macht sich ein Absinken desselben auf 700 bis 800 im Gebrauchswert des Textilmaterials nur wenig bemerkbar, da sich in diesem Gebiet die Festigkeitseigenschaften mit abnehmendem Polymerisationsgrad kaum ändern²⁵⁾. Deshalb bedarf die Bleiche und Wäsche von Textilmaterial aus Kunstfasern einer sorgfältigen Untersuchung unter Beachtung der in dieser Arbeit niedergelegten Gesichtspunkte.

²⁴⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 72 [1936]; H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, l. c.

²⁵⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1565 [1937]; H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, l. c.; H. Staudinger, M. Sorkin u. F. Reinecke, Papierfabrikant **36**, 489 [1938].

Die Möglichkeiten für fehlerhafte Stellen in einem Cellulosemolekül sind natürlich mit den vorstehend geschilderten Esterbindungen in der Kette noch nicht erschöpft. Bei einem so kompliziert gebauten Molekül wie dem der Cellulose können solche fehlerhaften Stellen in der verschiedensten Weise auftreten und verschiedenartigste Reaktionsmöglichkeiten hervorrufen. Es wird die zukünftige Aufgabe sein, durch genaue wissenschaftliche Untersuchung der Cellulose nach verschiedener Vorbehandlung einen möglichst genauen Einblick in den Bau solcher fehlerhaften Stellen zu gewinnen.

Das Eindringen in diese Fragen wird dadurch erleichtert, daß gerade auf dem Gebiete der Cellulose die Beziehungen zwischen Viscosität ihrer Lösungen und der Kettenlänge ihrer Fadenmoleküle eine Klärung gefunden haben.

289. Terje Enkvist: Organische Katalysatoren für die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid, II. Mitteil.: Katalysatoren mit alcoholischem Hydroxyl als aktive Gruppe (Versuche von Hellä Merikoski und Paavo Tikkanen)*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsinki (Helsingfors), Finnland.]

(Eingegangen am 9. August 1939.)

Bei der technischen Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak in Gegenwart von Alkalien werden einfache Alkohole wie Methanol, Äthanol und Butanol als Katalysatoren verwendet¹⁾. Mit Rücksicht darauf wurden bei der vorliegenden Arbeit kompliziertere Substanzen mit alcoholischem Hydroxyl auf ihre katalytische Fähigkeit zur Spaltung von Formamid in Kohlenoxyd und Ammoniak geprüft, und zwar in der Hoffnung, auf diesem Wege durch Aktivierung nach Langenbeck neue, auch für die Synthese von Formamid wirksame Katalysatoren zu finden.

Die verwendete Methodik war dieselbe, die früher*) angegeben wurde. Jedoch wurde die Messung des Kohlenoxyds jetzt durch titrimetrische Bestimmung des entwickelten, im Kohlendioxidstrom als Ammonium-carbaninat wegsublimirenden Ammoniaks ergänzt. Hierbei wurde das Ammoniak in einem hinter das Reaktionsgefäß geschalteten Blasenähler in Salzsäure aufgefangen (Rücktitrierung mit Natronlauge, Indikator: Alizarinsulfonsaures Natrium).

Die Versuchsergebnisse werden im folgenden tabellarisch dargestellt.

Formamid: stets 0.20 ccm, 2-mal im Vak. destilliert, Schnp. +2.1°. Natriumcarbonat: Kahlbaum, zur Analyse, bei etwa 210° entwässert. Schmelzpunkte: Roths Apparat.

*) I. Mitteil. B. 72, 878 [1939]; vergl. auch Finska Kemistsamfundets Meddelanden 48, 58 [1939] (in deutscher Sprache).

¹⁾ Roeßler u. Haßbacher, Chemical Co, Amer. Pat. 1787483 (C. 1931 I 1825); Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., Amer. Pat. 1567312 (C. 1926 II, 3005); Bergwerksverb. zur Verwert. v. Schutzrechten d. Kohlentechnik. Dtsch. Reichs-Pat. 674149 (C. 1939 I, 5044).