

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Kinetik des hydrolytischen Abbaus der Cellulose

261. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von **G. V. Schulz** und **H. J. Löhmann**²⁾

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1940)

Zusammenfassung

Der hydrolytische Abbau der Cellulose in Phosphorsäure wird in homogener Lösung untersucht, um festzustellen, ob im Cellulosemolekül außer den normalen β -glucosidischen noch leichter spaltbare Bindungen (z. B. Esterbindungen) enthalten sind. Zu diesem Zweck wird die Abbaugeschwindigkeit in einer polymerhomologen Reihe fraktionierter, verschieden stark abgebauter Cellulosen bestimmt. Sind schneller spaltbare Bindungen im nativen Molekül vorhanden, so muß die Hydrolysenkonstante bei abnehmendem Polymerisationsgrad kleiner werden. — Der Abbau wird durch viscosimetrische Messung der Veränderung des Polymerisationsgrades verfolgt.

Der Abbau ist bezüglich der Cellulose eine Reaktion erster Ordnung. Verfolgt man ihn jedoch über eine längere Zeit, so nimmt die nach der ersten Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante allmählich scheinbar ab. Das beruht darauf, daß die Cellulose während der Hydrolyse immer uneinheitlicher wird, und daher der viscosimetrisch bestimmte Polymerisationsgrad in den späteren Stadien der Reaktion gegenüber dem mittleren Polymerisationsgrad zu groß ist. Es wurde, um diesen Effekt zu vermeiden, die Hydrolysegeschwindigkeit eines jeden Präparates nur bis zu einem Abbau von höchstens 40% gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit gehorcht im Bereich von 12—40° C sehr genau der Arrheniusschen Gleichung.

Die Abbaukonstante ist bei Polymerisationsgraden zwischen 130 und 1500 innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Polymerisations-

¹⁾ Zugleich 65. Mitteilung über Cellulose; 260. Mitteilung, gleichzeitig 64. Mitteilung über Cellulose, Cellulosechemie Bd. 18, 285 (1940).

²⁾ D 25, 1940 (Freiburg i. Br.).

grad. Hieraus ergibt sich, daß im Innern der Cellulosekette keine wesentlich schneller spaltenden Bindungen als die β -glucosidischen, insbesondere keine Esterbindungen vorhanden sind. Auch die Auffassung, daß die Celluloseketten besonders leicht in der Mitte spalten, ist hierdurch widerlegt. Die am Ende der Ketten liegenden Bindungen spalten mit höherer Geschwindigkeit.

I. Einleitung

Nachdem durch die Untersuchungen von Staudinger und Mitarbeitern¹⁾ bewiesen worden ist, daß die Cellulose aus Makromolekülen besteht, in denen mehrere tausend Glucosereste hauptvalenzmäßig gebunden sind, und nachdem ferner Haworth²⁾ gezeigt hatte, daß das Hauptverknüpfungsprinzip der Glucosereste die β -glucosidische Bindung ist, erhob sich die Frage, ob ein derart großes Molekül nur Bindungen von einer Art enthält. Es wäre ohne weiteres denkbar, daß neben den β -glucosidischen Bindungen noch andere, z. B. esterartige Bindungen in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen im nativen Cellulosemolekül enthalten seien³⁾. Die Kenntnis über derartige Bindungen wäre von großer Bedeutung für die Beherrschung der Abbauvorgänge der Cellulose, die in der Technik eine große Rolle spielen. Sie wäre ferner möglicherweise geeignet, Licht auf die Vorgänge zu werfen, durch die die Cellulose in den Pflanzen entsteht und die heute noch völlig im Dunkeln liegen⁴⁾.

Es stößt auf außerordentliche Schwierigkeiten, derartige abweichende Bindungen in der Cellulose auf analytischem Wege zu finden, da solche, wenn überhaupt, dann nur in sehr geringer Zahl vorhanden sind. Es wurde daher schon vor längerer Zeit der Versuch gemacht, mit Hilfe reaktionskinetischer Methoden nach derartigen Bindungen zu suchen. Die ersten ge-

¹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); H. Staudinger u. H. Freudenberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2331 (1930); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219—265 (1937); H. Staudinger, Hochmolekulare Verbindungen — Kautschuk u. Cellulose — Springer, Berlin 1932.

²⁾ W. N. Haworth, J. chem. Soc. (London) **1927**, 2809; Helv. chim. Acta **11**, 534 (1928).

³⁾ Nach H. Staudinger u. A. W. Sohn [J. prakt. Chem. (2) **155**, 177 (1940)] kommen bei Oxydationsvorgängen Esterbindungen in das Cellulosemolekül hinein.

⁴⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **182**, 127 (1938).

naueren Messungen in dieser Richtung stammen von Freudenberg und Mitarb.¹⁾ W. Kuhn²⁾ begründete die Methode theoretisch. Die Überlegung hierbei ist qualitativ folgende. Wenn schneller spaltbare Bindungen im Cellulosemolekül vorhanden sind, so müssen bei einem Abbau der Cellulose am Anfang der Reaktion pro Zeiteinheit mehr Bindungen gespalten werden als gegen Ende der Reaktion. Die Abbaugeschwindigkeit (gerechnet als Zahl der Bindungen, die in der Zeiteinheit gespalten werden) müßte also während des Verlaufes der Reaktion abnehmen.

Freudenberg und Mitarb.¹⁾ bauten Cellulose in 53%iger Schwefelsäure ab, und bestimmten die Geschwindigkeit der Reaktion einerseits durch die Titration der aldehydischen Endgruppen nach Bergmann und Machemer³⁾, andererseits durch Verfolgung der optischen Drehung. Ihre Versuche ergaben im Verlauf des Abbaus einen geringen Anstieg der Abbaukonstante (diese wird auf 1 Mol glucosidischer Bindungen bezogen). Sie erklärten ihre Versuche damit, daß die längeren Ketten mit einer von der Kettenlänge unabhängigen Hydrolysenkonstante, die im Verlauf der Reaktion entstehende Cellobiose jedoch mit einer höheren Konstante spaltet. Bestimmt man in einem Sonderversuch die Abbaukonstante der Cellobiose, so kann man nach den von Kuhn aufgestellten Gleichungen, aus diesem Wert und dem Gang der für die Cellulose bestimmten Konstanten die Abbaukonstante der in der Cellulose enthaltenen Bindungen berechnen. Die Versuche stimmten mit der Theorie gut überein.

Nach Rechnungen von Klages⁴⁾ und Kuhn⁵⁾ kann der Reaktionsverlauf auch so aufgefaßt werden, daß allgemein die Bindung eines endständigen Glucoserestes leichter gelöst werden kann als die Bindungen im Innern der Kette.

¹⁾ Freudenberg, Kuhn, Dürer, Bolz, Steinbrunn, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930).

²⁾ W. Kuhn, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930).

³⁾ Bergmann u. Machemer, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930).
— Diese Methode hat nach neueren Untersuchungen von K. Eder (Diss. Freiburg 1940) erhebliche Fehlerquellen.

⁴⁾ F. Klages, Z. physik. Chem. Abt. A. **159**, 357 (1932).

⁵⁾ W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A. **159**, 368 (1932).

Aus den Freudenberg'schen Messungen ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen dieser Versuche der Schluß zu ziehen, daß mindestens 95% der im Cellulosemolekül vorhandenen Bindungen β -glucosidischer Natur sind. Die übrigen 5% der Bindungen lassen sich mit der von Freudenberg angewandten Endgruppenmethode nicht sicher erfassen, da diese auf einen geringeren Prozentsatz gespaltenen Bindungen nicht mehr mit der genügenden Genauigkeit anspricht. Diese Bindungen sind aber für ein Verständnis der Abbauvorgänge und überhaupt des chemischen Baues der Cellulosemoleküle von großer Bedeutung. Das geht schon aus der Überlegung hervor, daß in einem nativen Cellulosemolekül vom Polymerisationsgrad 3000 ein Bruchteil von 5% die respektable Anzahl von 150 einzelnen Bindungen im Molekül bedeutet. Diese werden bei den Freudenberg'schen Versuchen nicht erfaßt. Wird andererseits eine native Cellulose auf den Polymerisationsgrad 100 abgebaut, so wird von den vorhandenen Bindungen nur etwa 1% aufgespalten. Daraus geht hervor, daß über die Vorgänge im eigentlich makromolekularen Gebiet auf Grund der Freudenberg'schen Versuchsergebnisse noch nichts ausgesagt werden kann. Ekenstam drückt das so aus, daß Freudenberg die Cellulose nicht als makromolekularen Stoff, sondern als eine Zuckerart, eine Oligosaccharid betrachtet.

Um den Abbau auch im makromolekularen Bereich zu verfolgen, benutzt Ekenstam¹⁾ daher eine Methode, die gerade auf hohe Molekulargewichte der Cellulose gut anspricht. Er löst Cellulose in konz. Mineralsäure, besonders Phosphorsäure, auf und verfolgt viscosimetrisch die durch den hydrolytischen Abbau hervorgerufene Verkleinerung des Polymerisationsgrades. Auch aus solchen Versuchen läßt sich, wie Ekenstam zeigt, die Abbaukonstante für die einzelnen Bindungen berechnen.

Ekenstam untersuchte auf diese Weise eine große Anzahl von Präparaten (native Baumwolle, Ramie, Zellstoff, Filtrierpapier, ungefällte Cellulose). Seine Resultate lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen. Native Produkte zeigen am Anfang des Abbaues eine relativ hohe Abbaukonstante, die

¹⁾ A. af Ekenstam, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936. (A.-B. Ph. Lindstets Univ. Bokhandel.)

rasch und bei weiterem Abbau dann langsamer abfällt. Zellstoffe und umgefällte Cellulosen (Hydrocellulose) zeigen, wenn man die Reaktion nur bis zu einer Verminderung der Kettenlänge um etwa 70% verfolgt, eine bei einigen Präparaten konstante, bei anderen mehr oder weniger stark abfallende Abbaukonstante. Verfolgt man den Abbau über einen weiten Bereich, so stellt sich meist zunächst ein schwacher Abfall, gegen Ende der Reaktion wieder ein Ansteigen der Abbaukonstante ein. Ekenstam erklärt seine Ergebnisse wie folgt: Native Cellulosen enthalten neben den β -glucosidischen Bindungen noch „native“ Bindungen, die rascher spalten, und die relativ hohe Abbaukonstante zu Beginn der Versuche hervorrufen. In Hydrocellulosen sind nur β -glucosidische Bindungen enthalten, die in kurzen Ketten einen gegenüber der Cellulose etwas beschleunigten Abbau zeigen (in Übereinstimmung mit den Freudenberg'schen Versuchen).

Eine genauere Diskussion der von Ekenstam angewandten Versuchsmethoden ergibt allerdings einige Mängel, die seine Schlußfolgerungen nicht als in jeder Hinsicht gesichert erscheinen lassen. Folgende drei Einwände können gegen die Ekenstamsche Arbeit erhoben werden:

1. Der Polymerisationsgrad zur Zeit 0 ist nicht genau bestimmt worden. Ekenstam suchte ihn zu ermitteln, indem er das Produkt nitrierte. In der Annahme, daß diese Umsetzung polymeranalog verlief, bestimmte er den Polymerisationsgrad des Nitrats und setzte diesen dann als Anfangspolymerisationsgrad bei der Ausrechnung der Abbaukonstante ein. Hiergegen ist einzuwenden, daß die Nitrierung nicht immer unter Aufrechterhaltung des Polymerisationsgrades (polymeranalog) verläuft¹⁾ und daß ferner, wie noch im 3. Abschnitt dieser Arbeit gezeigt werden wird, im Moment der Auflösung in Phosphorsäure ein beträchtlicher Abbau eintritt. Wegen dieser beiden Effekte hat Ekenstam bei den nativen Produkten zweifellos einen zu hohen Anfangspolymerisationsgrad in die Gleichungen eingesetzt, so daß er zu Beginn der Reaktion eine zu hohe Abbaukonstante fand. Der Schluß auf das Vorhanden-

¹⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1940).

sein schneller spaltender „nativer“ Bindungen ist daher experimentell nicht gesichert und muß nachgeprüft werden.

2. Die K_m -Konstanten für die Ausrechnung des Polymerisationsgrades waren für Phosphorsäurelösung von Cellulose damals noch nicht genau bekannt, so daß die Absolutwerte, die Ekenstam für die Abbaukonstante findet, umgerechnet werden müßten.

3. Während des Abbaus ändert sich die Polymolekularität der Cellulose. Da der viskosimetrische Durchschnittspolymerisationsgrad vom mittleren Polymerisationsgrad je nach der Uneinheitlichkeit der Substanz verschieden stark abweicht, sind die Ekenstamschen Molekulargewichtsbestimmungen um einen beträchtlichen Faktor unsicher. Ist der Polymerisationsgrad der Ausgangssubstanz wesentlich größer als der der abgebauten Substanz, und ist ferner die Spaltungswahrscheinlichkeit für jede Bindung in der Kette gleich groß, so gilt für die Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade nach W. Kuhn¹⁾ die Gleichung

$$n_P = \alpha^2(1 - \alpha)^P.$$

Hierin ist n_P die Anzahl Mole vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol (162) g Ausgangssubstanz, α der Bruchteil der aufgespaltenen Bindungen. Diese Verteilung entspricht vollständig derjenigen eines Polymerisats²⁾. Wie G. V. Schulz³⁾ zeigte, ist in einem solchen Falle der viscosimetrische Polymerisationsgrad doppelt so hoch wie der mittlere, den man osmotisch oder durch Endgruppenbestimmung erhält. Geht man von einem relativ einheitlichen Produkt aus, in dem der viscosimetrische Polymerisationsgrad mit dem mittleren annähernd übereinstimmt, und baut dieses stark ab, so ist aus diesem Grunde gegen Ende der Reaktion der mittlere Polymerisationsgrad halb so groß wie der viscosimetrisch bestimmte, der Abbau also weiter fortgeschritten als es nach der Messung erscheint. Rechnet man nun aus den Versuchen die Abbaukonstante aus, so muß diese (für den Fall, daß sie für alle Bindungen gleich ist) einen scheinbaren Gang bis auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes zeigen.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. **30**, 379 (1935).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940).

In den Fällen, in denen Ekenstam den Abbau über ein größeres Intervall verfolgt, zeigt sich in der Tat ein solcher Gang [vgl. Tab. 50, 57, 58 der Arbeit von Ekenstam¹⁾]. Bei dem Abbau einer nativen Baumwolle, den wir vom Polymerisationsgrad 1400—70 verfolgten, konnten wir auch einen sehr ausgeprägten Gang in diesem Sinne feststellen (vgl. Tab. 1 und Abb. 1). Da eine genaue Ermittlung der Polymolekularität, die für die Eliminierung dieses Effektes notwendig wäre, bisher bei derartigen Präparaten nicht vorgenommen wurde, kommt hierdurch eine sehr beträchtliche Unsicherheit in die Bestimmung der Abbaukonstante hinein.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, unter grundsätzlicher Beibehaltung der von Ekenstam angewandten Meßmethoden, aber unter Vermeidung der bei ihm noch vorhandenen Fehlerquellen die Frage der rascher spaltenden Bindungen noch einmal in Angriff zu nehmen.

Zur Vermeidung des unter 1. genannten Fehlers, benutzten wir bei der Auswertung Molekulargewichtsbestimmungen, die in der gleichen Lösung, in der der Abbau gemessen wurde, vorgenommen waren. Auf diese Weise vermieden wir hypothetische Annahmen über den Anfangspolymerisationsgrad.

Der zweite Fehler war leicht zu vermeiden, da inzwischen durch Staudinger und Daumiller²⁾ genaue Bestimmungen der K_m -Konstante für Cellulosen und Phosphorsäure ausgeführt worden waren. Wir machten noch einige Kontrollbestimmungen, die mit denen von Staudinger und Daumiller gut übereinstimmten.

Zur Vermeidung des dritten Fehlers schlugen wir für die Bestimmungen einen anderen Weg ein als Ekenstam. Wir gingen von folgender Überlegung aus. Befinden sich im Cellulosemolekül rascher spaltbare Bindungen, so werden diese beim Abbau zuerst gelöst, so daß von diesen in den abgebauten Molekülen um so weniger vorhanden sein müssen, je weiter der Abbau fortgeschritten ist. D. h. je kleiner der Polymerisationsgrad ist, um so niedriger wird die experimentell gefundene Abbaukonstante. Wir bestimmten daher die Abbaukonstante in

¹⁾ A. af Ekenstam, a. a. O.

²⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2508 (1937).

Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad, an Stelle der von Ekenstam bestimmten Abhängigkeit von der Zeit. In diesem Fall kann man sich von dem durch das Anwachsen der Uneinheitlichkeit entstehenden Fehler freimachen, in dem man bei der Messung fraktionierte und daher relativ einheitliche Cellulosen verwendet.

Es ergab sich daher die Aufgabe, eine polymerhomologe Reihe hydrolytisch abgebauter Cellulosen von möglichst großer Einheitlichkeit herzustellen. Das geschah auf folgendem Wege. Von einem gut definierten Ausgangsmaterial (Baumwolle mit dem Polymerisationsgrad 3000) wurden einzelne Proben in Phosphorsäure gelöst und verschieden lange abgebaut. Die Abbauprodukte, die sich außer im Polymerisationsgrad noch in ihrer Polymolekularität unterschieden, wurden fraktioniert. Leider kann man nun Cellulose, wie schon Ekenstam mitteilt, in Phosphorsäure nicht sehr wirksam fraktionieren und als weiterer störender Effekt würde bei der Fraktionierung in Phosphorsäure noch ein unerwünschter Abbau eintreten. Dieses wurde dadurch umgangen, daß die abgebauten uneinheitlichen Cellulosen acetyliert wurden, dann diese Acetylcellulosen fraktioniert und die Fraktionen verseift wurden. Diese Operationen können wie Staudinger und Daumiller¹⁾ zeigten, polymeranalog, also unter Aufrechterhaltung des Polymerisationsgrades, ausgeführt werden. Im folgenden wird gezeigt, daß bei der polymeranalogen Umwandlung auch kein irreversibler Eingriff in das Cellulosemolekül, der zu einer Veränderung der Abbaukonstante führt, erfolgt (vgl. Abschnitt VI).

Von jedem Vertreter der so erhaltenen polymerhomologen Reihe wurde die Abbaugeschwindigkeit gemessen und daraus die Abbaukonstante (pro Mol glucosidischer Bindung) ausgerechnet. Es wurde hierbei jeweils nur so weit abgebaut (um etwa 40% des Polymerisationsgrades), daß die sich durch den Abbau verändernde Polymolekularität keinen Einfluß auf die gemessene Hydrolysenkonstante haben konnte. Es sei das Ergebnis der Messungen vorweggenommen: Vom Polymerisationsgrad 1500 bis 130 ist kein Abfall der Hydrolysenkonstante zu bemerken.

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219—265 (1937).

Es sind daher keine „nativen“ Bindungen wie Ekenstam annimmt, im Cellulosemolekül vorhanden.

Wir versuchten ferner, den Abbau in kinetischer Hinsicht genauer zu charakterisieren, so daß er mit anderen hydrolytischen Spaltungsreaktionen verglichen werden konnte. Zu diesem Zweck wurde die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Cellulose und der Phosphorsäure sowie von der Temperatur genauer bestimmt. Aus diesen Versuchen ergibt sich auch ein weiterer Beweis dafür, daß die Cellulose in Phosphorsäure homogen gelöst ist.

Es wird häufig angenommen, daß die Cellulosemoleküle vorwiegend in der Mitte gespalten werden. Unsere Versuche zeigen, daß dieses nicht der Fall ist, sondern daß alle im Innern des Moleküls liegenden glucosidischen Bindungen die gleiche Spaltungswahrscheinlichkeit haben¹⁾.

II. Rechnerische Beziehungen

Die Messung der Abbaugeschwindigkeit muß, um viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen durchführen zu können, in sehr verd. Lösung durchgeführt werden. Das hat den Vorteil, daß der eine Reaktionspartner, das Wasser, in großem Überschuß vorhanden ist, so daß die Reaktion, wenn sonstige Komplikationen ausgeschaltet sind, nach der ersten Ordnung verläuft. Die Kontrollmessungen, die im Abschnitt V mitgeteilt werden, bestätigen diese Auffassung. Befinden sich demnach in der Lösung n Mole spaltbarer Bindungen (pro Liter), so können wir schreiben

$$(1) \quad \frac{dn}{dt} = -Kn,$$

wobei K die Abbaukonstante und t die Zeit bedeuten.

Um die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades \bar{P} von der Zeit zu erhalten, geht man zweckmäßig von der selbstverständlichen Gleichung

$$(2) \quad \frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{d\bar{P}}{dn} \frac{dn}{dt}$$

¹⁾ Dies nahm auch W. Kuhn bei seinen Berechnungen an [Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1503 (1930)], ohne daß allerdings damals ein Beweis hierfür vorlag.

aus. Aus (1) und (2) folgt

$$(3) \quad \frac{d\bar{P}}{dt} = -\frac{d\bar{P}}{dn}Kn.$$

Der Zusammenhang zwischen \bar{P} und n ergibt sich aus folgendem. Die Konzentration der Glucosereste sei c (Mol/l). Da die Anzahl der Glucosereste in einem Cellulosemolekül um 1 größer ist als die Zahl der Bindungen, ist die Molkonzentration der Cellulose durch den Ausdruck $c-n$ gegeben. Andererseits ist die gleiche Größe gleich der Glucosekonzentration dividiert durch den mittleren Polymerisationsgrad. Es ist also

$$c - n = \frac{c}{\bar{P}}$$

bzw.

$$(4) \quad n = c \left(1 - \frac{1}{\bar{P}}\right).$$

Hieraus folgt:

$$(5) \quad \frac{d\bar{P}}{dn} = \frac{P^2}{c}$$

Durch Einsetzen von (5) in (3) ergibt sich

$$(6) \quad \frac{d\bar{P}}{dt} = K(\bar{P}^2 - \bar{P}).$$

Durch Integration ergibt sich

$$(7) \quad t = \frac{1}{K} \ln \frac{1 - \frac{1}{P_a}}{1 - \frac{1}{P_t}}$$

worin P_a der Anfangspolymerisationsgrad, P_t der mittlere Polymerisationsgrad zur Zeit t bedeuten.

Entwicklung des Logarithmus in eine Reihe ergibt

$$(8) \quad \ln \left(1 + \frac{1}{P}\right) = \frac{1}{P} - \frac{1}{2P^2} + \frac{1}{3P^3} \mp \dots$$

Bei hohen Polymerisationsgraden genügt es, das 1. Glied der Reihe zu verwenden. Wir erhalten dann an Stelle von (7)

$$(9) \quad t = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_a}\right).$$

Aus den Polymerisationsgraden zu Beginn der Messung und zur Zeit t errechnet sich dann die Hydrolysenkonstante nach

$$(10) \quad K = \frac{1}{t} \frac{\bar{P}_a - \bar{P}_t}{P_a \cdot P_t}.$$

Berücksichtigt man in der Reihe (8) das 2. Glied, so erhält man

$$(11) \quad K = \frac{1}{t} \frac{\bar{P}_a - \bar{P}_t}{\bar{P}_a - \bar{P}_t} \left(1 + \frac{\bar{P}_a + \bar{P}_t}{\bar{P}_a \cdot \bar{P}_t} \right).$$

Bei einem Abbau bis zum Polymerisationsgrad 100 bleibt der Fehler bei Anwendung von (10) unter 1%, bis zum Polymerisationsgrad 10 reicht Gleichung (11) mit der gleichen Genauigkeit aus. Bei weiterem Abbau greift man zweckmäßig auf Gleichung (7) zurück. Gleichung (10) wird von Ekenstam¹⁾ bei seinen Messungen verwendet.

Wenn alle im Makromolekül vorhandenen Bindungen die gleiche Hydrolysenkonstante besitzen, so muß der aus den Versuchen nach (7) bzw. (10) oder (11) berechnete K -Wert unabhängig vom Polymerisationsgrad sein. Spalten die am Ende der Kette befindlichen Glucoseresste rascher als die im Innern befindlichen, so tritt bei Verkleinerung des Polymerisationsgrades eine Erhöhung der Konstante ein, da sich die Zahl der Endgruppen während des Abbaus erhöht. Dieser Effekt wurde, wie schon bemerkt, von Freudenberg und Mitarbeitern²⁾ und Ekenstam¹⁾ beobachtet. — Befinden sich einzelne rascher spaltende Bindungen im Innern der Kette, so tritt bei zunehmendem Abbau ein Abfall des nach (7), (10) oder (11) bestimmten K -Wertes ein, da diese Bindungen zuerst gespalten werden. Treten beide Erscheinungen zugleich auf, so geht K in Abhängigkeit von der Zeit und vom Polymerisationsgrad durch ein Minimum. Die genauere Berechnung dieser Effekte soll in einer späteren Arbeit vorgelegt werden.

Unter der Hydrolysenkonstante versteht man im allgemeinen die Spaltungs-(Abbau-)Konstante bei der Wasserstoffionenaktivität $\alpha_{\text{H}^+} = 1$. Die „saure“ Hydrolysenkonstante ist also durch die Gleichung

$$(12) \quad K_s = \frac{K}{\alpha_{\text{H}^+}}$$

definiert. Nun bereitet es Schwierigkeiten, in konz. Säuren ein eindeutiges Maß für die Wasserstoffionenaktivität zu finden, worauf noch im Abschnitt Vb eingegangen wird. Wir haben uns aus diesem Grund damit begnügt, im Rahmen dieser Arbeit aus den Versuchen nur die Abbaukonstante K zu berechnen.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

III. Herstellung einer polymerhomologen Reihe hydrolytisch abgebauter Cellulosen von etwa gleicher Einheitlichkeit

a) Charakterisierung der Ausgangscellulose

Als Ausgangsmaterial zu den Untersuchungen diente Baumwolle¹⁾, die in gedrehten Strängen von schwach bräunlicher Farbe vorlag; im ganzen Material verteilt waren noch kleinere braune Kapselstückchen. Diese und die übrigen Nichtcellulosebestandteile wurden folgendermaßen entfernt:

Es wurde 6 Stunden unter Rückfluß und unter sauerstoff-freiem Stickstoff mit 2^o/_o-iger Natronlauge gekocht; hierbei gehen die Kapselstückchen in Lösung und die Natronlauge färbt sich braun. Dann verdrängt man möglichst schnell das Alkali durch Auswringen der Baumwolle unter Wasser und läßt auch noch über Nacht unter fließendem Wasser stehen. Anschließend wird 10 Stunden lang mit Aceton extrahiert und schließlich bei 35° C i. V. getrocknet.

Nach dieser Behandlung war die Baumwolle frei von Kapselstückchen und die Farbe war rein weiß. Die Gewichtsabnahme betrug 9^o/_o.

Es zeigte sich, daß bei dieser Behandlung ein geringer Abbau eintrat; denn der Polymerisationsgrad der ursprünglichen Substanz betrug 2950 und ging durch die Reinigung auf 2500 zurück. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden viscosimetrisch in Schweizerlösung ausgeführt. Die angegebenen Polymerisationsgrade sind Durchschnittswerte.

Es besteht die Möglichkeit, daß sich durch die alkalische Behandlung Oxystellen im Cellulosemolekül ausbilden, wie wohl auch schon der geringe Abbau oxydativ erfolgt ist. Aus diesem Grunde wurde bei den nachfolgenden Messungen von der ungereinigten Baumwolle ausgegangen. Es ist nicht anzunehmen, daß die Nichtcellulosebestandteile in die bei den Messungen verwendeten Präparate gelangen, da beim Lösen in Phosphorsäure die braunen Kapselstücke ungelöst zurückbleiben und außerdem nach längerem Stehen einer Lösung

¹⁾ Wir erhielten die Baumwolle von der Kollnauer Baumwollspinnerei und -weberei, wofür wir Herrn Dir. Jeanmaire auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

sich ein grauer, schmieriger Rückstand abfiltrieren läßt, der wohl aus den Wachsen und Fetten der nativen Baumwolle besteht.

b) Auflösung in Phosphorsäure und hydrolytischer Abbau

Um eine noch einigermaßen bewegliche und rührbare Lösung zu erhalten, kann man von der Baumwolle vom Polymerisationsgrad 3000 nur etwa 4—5 g im Liter lösen. Die Lösungen wurden nach den Angaben von Ekenstam¹⁾ (vgl. S. 26—37) hergestellt. Als Durchträngungssäure (1) und als „Dispergierungssäure“ (2) wurden folgende Konzentrationen benutzt:

Säure 1:	73,2%, $d = 1,559$
„ 2:	etwa 85%, $d = 1,679$

Es wurden dann die Lösungen in folgender Weise hergestellt:

In einem 2 $\frac{1}{2}$ -Liter-Weithalskolben wurden 4—5 g Baumwolle mit 220 ccm Säure 1 über Nacht in verschlossenem Kolben im Eisschrank stehen gelassen. Nach etwa 15 Stunden wurden 750 ccm der vorher auf 0° gekühlten Säure 2 zugegeben und unter mehrmaligem Umschütteln noch etwa 2 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Erst dann wurde mechanisch so lange gerührt, bis Lösung eingetreten ist. Rührt man gleich nach Zugabe der Säure 2, so entstehen oft gequollene Klumpen, die am Rührer und an der Wand kleben bleiben und sich einer Lösung entziehen. Während der gesamten Auflösung wurde mit Kältemischung gekühlt und ein starker, getrockneter CO₂-Strom eingeleitet, um Luftfeuchtigkeit auszuschließen. — Nach etwa 5 Stunden ist Lösung eingetreten. Der Kolben wurde dann gut verschlossen in einen 20°-Thermostaten gesetzt und die Cellulose unter der Einwirkung der Phosphorsäure auf den gewünschten Polymerisationsgrad abgebaut.

Der Abbau wird durch die Ausfällung abgebrochen. Hierbei wurde wie folgt verfahren: Ungelöste Anteile wurden durch eine Glasfilternutsche (1 Gl) abfiltriert, das Filtrat dann in langsamem Strahl in eine 4-fache Menge gut durchrührten Eiswassers gegossen. Die freiwerdende Verdünnungswärme

¹⁾ A. a. O.

wurde durch weiteres Zugeben von Eis kompensiert. — Die Cellulose, die in weißen Flocken ausfällt, wurde sofort abzentrifugiert und durch 6—7-maliges Aufrühren mit Wasser und Zentrifugieren säurefrei gewaschen.

Ein kleiner Teil dieser feuchten säurefreien Cellulose wurde mit Alkohol, dann Aceton und schließlich Cyclohexan¹⁾ gut gewaschen und zur Molekulargewichtsbestimmung am Hochvakuum getrocknet. — Die Cyclohexanbehandlung bewirkt ein Auflockern der Flocken, die dann bei der Trocknung nicht verhornen oder zusammenkleben. Die umgefällte Cellulose ist ein weißes, je nach Polymerisationsgrad flockiges bis pulveriges Produkt. Die quantitative Durchführung einer derartigen Umfällung an einer bis zum Polymerisationsgrad 70 abgebauten Baumwolle ergab, daß ein Verlust nicht eintrat. Auch die niedermolekularen Anteile fallen quantitativ aus.

Auf diesem Wege wurden folgende Präparate hergestellt:

Tabelle 1

Durchschnittspolymerisationsgrade verschieden lange in Phosphorsäure abgebauter Cellulosen (Abbau bei 20° C; Konzentration der Phosphorsäure: 14 molar)

Nr.	Zeit des Abbaus in Stunden	\bar{P} in Schweizer- lösung	$K_{20}^{\circ} \cdot 10^7$ nach (10) bzw. (11)
1	0	1400	—
2	12	518	16,8
3	13	475	17,8
4	15	447	16,9
5	39	263	13,2
6*)	45	237	13,0
7	61	186	13,0
8	61	183	12,7
9	119	113	11,4
10	159	88	11,1
11	207	80	9,5
12	208	76	9,9
13	209	73	10,3
14	5 Wochen**)	18	

*) Unter N₂ abgebaut.

***) Thermostat hat vorübergehend versagt, daher kann die Konstante nicht ausgerechnet werden.

¹⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Zeit bei dieser Abbaureihe. Man sieht, daß alle Punkte sehr gut auf eine Kurve (Kurve I) passen, die erst steil abfällt, dann aber flacher wird. (Über Spalte 4 der Tab. 1 und über Kurve II vgl. S. 271).

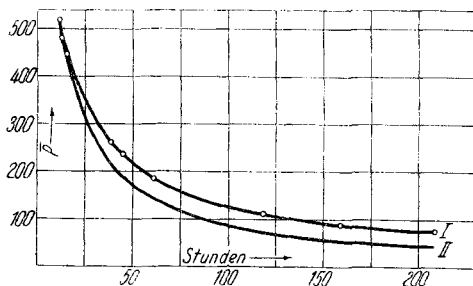


Abb. 1. Abhängigkeit des viscosimetrischen Durchschnittspolymerisationsgrades von der Zeit beim Abbau in 14 mol. Phosphorsäurelösung

Während bei allen Abbauversuchen unter Luft gearbeitet wurde, wurde Nr. 6 der Tab. 1 unter Sauerstoffausschluß und unter gereinigtem Stickstoff abgebaut. Da auch der Polymerisationsgrad dieser umgefällten Cellulose genau auf der Kurve liegt, ist zu schließen, daß der Abbau rein hydrolytisch erfolgt und weder direkt noch indirekt durch Luftsauerstoff beeinflußt wird.

Für die nachfolgende Acetylierung wurden folgende Produkte zusammengefaßt:

Nr. 2 mit Nr. 3 Nr. 7 mit Nr. 8 Nr. 12 mit Nr. 13;
außerdem wurde Nr. 14 acetyliert.

c) Die Acetylierung

Um polymeranologe Umsetzung der Cellulose zum Triacetat zu erreichen, wurde mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin acetyliert, wobei wir uns an die Vorschriften von K. Hess und N. Ljubitsch¹⁾ sowie H. Staudinger und H. Eilers²⁾ hielten.

¹⁾ K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1462 (1928).

²⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1611 (1935).

Hierbei tritt oft Braunfärbung der ausgefällten Triacetatfaser auf. Es wurde versucht, dieses durch Variation des Acetyliergemisches zu vermeiden. Die Untersuchung hatte das folgende Ergebnis:

Tabelle 2
Acetylierungsversuche

Nr.	Zusatz in cem			Farbe der Acetatfaser	% Acetyl	\bar{P}
	Pyridin	Essigsäureanhydrid	Eisessig			
1	20	20	—	braun	44,7	755
2	20	13,4	6,6	weiß	44,9	660
3	20	10	10	„	41,7	etwa 600
4	20	20	ohne Cellulosezusatz: starke Braunfärbung des Gemisches			

Man sieht aus dieser Tabelle, daß ein Eisessigzusatz von 15% genügt, die Faser rein weiß zu erhalten, wobei sich auch das gesamte Gemisch kaum verfärbt. Jedoch findet hierbei gleichzeitig ein geringer Abbau statt. Ein größerer Zusatz von Eisessig führt zu einer unvollständigen Acetylierung. — Die Tatsache, daß sich das Acetyliergemisch auch ohne Cellulosezusatz stark braun färbt, zeigt daß die Verfärbung nicht durch Veränderung der Cellulose zustande kommt¹⁾. Es wurden alle Präparate im folgenden ohne Eisessigzusatz hergestellt, um eine polymeranaloge Umsetzung zu garantieren. Bei der nachfolgenden Fraktionierung gehen alle Verunreinigungen in die erste Fraktion, die bei den kinetischen Messungen nicht benutzt wurde.

Tab. 3 zeigt noch einmal die zur Acetylierung gelangten umgefällten Cellulosen sowie den Polymerisationsgrad der daraus hergestellten Triacetate.

Die Acetylgehalte entsprachen gut den theoretischen Werten der Triacetylcellulose von 44,8²⁾. Es wurde großer Wert auf 100%-ige Acetylierung gelegt, da sonst die Fraktionierung, außer vom Molekulargewicht, vom Acetylgehalt beeinflusst werden könnte.

¹⁾ Nach Mitteilung von Herrn Prof. H. Staudinger entsteht im Gemisch von Pyridin und Eisessig Keten, das sich zu dunkelgefärbten Produkten polymerisiert.

²⁾ Die Analysen führte in dankenswerter Weise Herr Dr. S. Kautz aus.

Tabelle 3

Die zur Weiterverarbeitung verwendeten Cellulosen sowie ihre Triacetate
(die Nr. beziehen sich auf Tab. 1)

Nr.	2	3	7	8	12	13	14
\bar{P} der Cellulose in Schweizerlösung	518	475	186	183	76	73	18
\bar{P} des Triacetats in m-Kresol	480		150*)		70		18

*) Der geringe Abbau entstand durch 2-maliges Acetylieren; nach der 1. Acetylierung war der theoretische Acetylgehalt (44,8%, nicht ganz erreicht.

d) Fraktionierung der Triacetate

Fraktioniert werden die Triacetate am besten aus Chloroformlösung durch Zugabe von Äther¹⁾. Aus Versuchen ergab sich folgende Methode als günstig:

Das Triacetat (1 g) wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst, die Lösung dann mit der mindestens 5-fachen Menge Aceton verdünnt. Die Lösung ist meist trübe durch kleine ungelöste Teile, die man durch Zentrifugieren abtrennt (Fraktion 0). Dann wurde durch Zugabe von Äther fraktioniert ausgefällt. Bei 20° im Thermostaten fallen die ersten Fraktionen langsam und gelatinös aus, die letzten schneller und flockig. Jede Fraktion wurde noch einmal in Chloroform gelöst, etwaige ungelöste Verunreinigungen abfiltriert, dann mit Aceton verdünnt und mit Äther ausgefällt. — Die mit Äther aus Chloroform gefällten Triacetate sind nicht mehr faserig, beim Trocknen bilden sich Filme oder feste Klumpen. Die Fraktionen mit einem Polymerisationsgrad unter 150 lassen sich leicht pulverisieren, die höheren nicht mehr. Da sich die höheren verhornten Acetate schwer verseifen lassen, wurde nach Möglichkeit ein dünner Film hergestellt, was man durch langsames Eindunsten der Chloroformlösung in einer weiten KrySTALLISIERSCHELE leicht erreichen kann.

Die Ergebnisse der Fraktionierungen sind in den Tab. 4 bis 7 zusammengestellt.

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937), erwähnten diese Methode kurz, die ihnen zur Reinigung ihrer Acetate diene.

Tabelle 4

Fraktionierung von Triacetat Nr. 2/3
(Polymerisationsgrad des Ausgangs-
produktes: 480)

Nr. der Fraktion	Gewichts- %	\bar{P}
1	35,0	640
2	11,7	590
3	30,2	470
4	17,7	380
5	5,4	150

Tabelle 5

Fraktionierung von Triacetat Nr. 7/8
(Polymerisationsgrad des Ausgangs-
produktes: 150)

Nr. der Fraktion	Gewichts- %	\bar{P}
1	10,5	255
2	8,2	215
3	47,7	175
4	15,2	125
5	7,4	90
6	10,9	50

Tabelle 6

Fraktionier. von Triacetat Nr. 12/13
(Polymerisationsgrad des Ausgangs-
produktes: 70)

Nr. der Fraktion	Gewichts- %	\bar{P}
1	36,0	91
2	16,7	60
3	19,9	49
4	15,5	40
5	11,7	23

Tabelle 7

Fraktionierung von Triacetat Nr. 14
(Polymerisationsgrad des Ausgangs-
produktes: 17,5)

Nr. der Fraktion	Gewichts- %	\bar{P}
1	30,3	20,5
2	14,6	18,4
3	19,5	16,0
4	8,0	14,4
5	16,0	11,4
6	11,6	8,6

Man sieht bei allen Fraktionierungen einen ziemlich guten Fraktioniereffekt, der allerdings nach den niedrigen Polymerisationsgraden hin wesentlich besser ist als nach den höheren. Dies ist auf die oben erwähnte starke Fällungsverzögerung nach Zugabe von Äther zurückzuführen. Der Anteil, der nach etwa 15 Stunden ausgefällt ist, tritt nie als flüssige Phase auf, wie z. B. bei der Fraktionierung von Cellulosenitrat¹⁾, Polystyrolen usw., sondern in einer gelatinösen Form, in der ähnliche Verhältnisse eintreten wie bei den Polyäthylenoxyden²⁾, die sich auch sehr schwer fraktionieren lassen. Die großen ersten Fraktionen wurden noch 1—2-mal erneut auseinanderfraktioniert (vgl. Tab. 8) und durch öftere Wiederholung hätten

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936); Abt. A, **179**, 321 (1937); G. V. Schulz u. B. Jirgensons, ebendort Abt. B, **46**, 105 (1940).

²⁾ E. H. Lovell u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1916 (1939); G. V. Schulz u. E. Nordt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 116 (1940).

sich auch wohl noch höhermolekulare Fraktionen herausholen lassen. Jedoch wurden bei einem Fraktioniereffekt, wie ihn die Tabellen angeben, die Aufteilung beendet, da die Behandlung mit Chloroform, Aceton und Äther nicht ganz ohne Abbauwirkung auf das Triacetat zu sein scheint und außerdem immer ein Substanzverlust eintritt. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit kann die Fraktionierung aber als ausreichend angesehen werden, da zur Verseifung und anschließenden kinetischen Messung nach Möglichkeit immer eine mittlere Fraktion gewählt wurde, die naturgemäß einheitlicher ist als die am Rand liegenden Fraktionen.

Tabelle 8

Fraktionierschema einer Acetylcellulose mit dem mittleren Polymerisationsgrad 585 (Ausgangsmenge: 1 g)

Fraktions-Nr.	Zugabe von Äther in ccm	Gewicht in mg der Fraktion	Gewichts-%	Polymerisat.-Grad
0	—	23	2,29	—
1	70	840	84	—
2	200	110	10,97	360
3	ingedunstet	16	1,59	225
1 a	50	51	5,08	643
1 b	10	567	56,58	660
1 c	20	43	4,29	483
1 d	ingedunstet	112	19,16	430
1 b A	30	325	38,32	710
1 b B	ingedunstet	155	18,26	455

e) Verseifung

Verseift wurden die Triacetate unter Sauerstoffausschluß mit 0,5 n-methylalkoholischer Natronlauge¹⁾. Nach etwa 15 Stdn. gießt man unter Rühren in die berechnete neutralisierende Menge verd. Essigsäure, filtriert, wäscht 24 Stunden lang mit Wasser, dann kurz mit Alkohol, Aceton, Cyclohexan und trocknet i. V. bei 35°. (Bei der Verseifung geht bei braunen Fasern ein Teil des Farbstoffes in Lösung.)

¹⁾ M. Samec, Kolloidchem. Beihefte 39, 438 (1934); H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 818 (1936); H. Staudinger u. G. Daumiller, a. a. O.

Zur Kontrolle der Polymeranalogie der verseiften Cellulose mit dem Triacetat wurden einige Probeverseifungen an verschiedenen abgebauten Präparaten durchgeführt. Diese bestätigen wie Tab. 9 zeigt, daß die Verseifung nach dieser Methode unter Aufrechterhaltung des Polymerisationsgrades verläuft, wie auch Staudinger und Daumiller¹⁾ gefunden hatten.

Tabelle 9
Kontrolle der Polymeranalogie bei der Verseifung

Herkunft	Acetat		Vers. Acetat
	\bar{P} in m-Kresol $K_m = 6,3 \times 10^{-4}$	\bar{P} in Schweizerlösung ²⁾	\bar{P} in Schweizerlösg. $K_m = 5,0 \times 10^{-4}$
Linters 700 aus H_3PO_4 umgefällt	560	580	540
Linters 1400 aus H_3PO_4 umgefällt	700	710	695
desgl.	730	750	670
Linters 1400 Acetat-Fraktion	280	—	280
Linters 1400 in H_3PO_4 abgebaut und umgefällt	295	300	330
Baumwolle in H_3PO_4 abgebaut und umgefällt	740	750	740

Durch die vorangehend beschriebene Methode wurde eine Reihe verschieden stark abgebauter Cellulosen hergestellt, deren einzelne Glieder von etwa gleicher Einheitlichkeit sind. Die Präparate sind in Tab. 10 zusammengestellt³⁾.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Beim Auflösen des Triacetates in Schweizerlösung tritt gleichzeitig eine Verseifung ein. Wie schon H. Staudinger u. G. Daumiller (a. a. O.) nachwiesen, tritt hierbei kein Abbau ein. Die Messungen in Schweizerlösung wurden unter strengstem Luftausschluß ausgeführt.

³⁾ Es wurde durch Analysen von Dr. S. Kautz festgestellt, daß in verseiften Produkten die Acetylgruppen quantitativ entfernt waren. Es sei darauf hingewiesen, daß der Acetylgehalt durch saure Verseifung bestimmt werden muß, da bei alkalischer Verseifung leicht Zersetzung eintritt.

Tabelle 10

Die für die kinetischen Messungen hergestellten Präparate

Fraktions- bezeichnung	Aussehen des Acetates	Polym.-Grad des Acetates in m-Kresol	Bezeichnung der aus dem Acetat ge- wonnenen Cellulose	Polym.-Grad in Phosphor- säure	Aussehen
2/3; Fr. 1	grauer Film	(640)	I	482	grauer Film
2/3; Fr. 4	hellgelb, ver- hornt, nicht pulverisierbar	381	II	383	grau hart
7/8; Fr. 3	hellbraun, ver- hornt, nicht pulverisierbar	175	III	174	hellbraun, hart
12/13; Fr. 1	gelb, pulveri- sierbar	91	IV	90	hellgelbes Pulver
12/13; Fr. 3	hellgelb, pulvrig	49	V	49,5	helles Pulver
12/13; Fr. 4	desgl.	40	VI	32	„ „
14; Fr. 1	weißes Pulver	20	VII	19,5	weißes Pulver

IV. Bestimmung des Polymerisationsgrades der Cellulosen in Phosphorsäurelösung

a) Allgemeines

Die Abbaugeschwindigkeit der Cellulose wurde in der Weise gemessen, daß Celluloselösungen bestimmter Konzentration in Phosphorsäure hergestellt und in Ostwald-Viscosimeter eingefüllt wurden. Die gefüllten Viscosimeter wurden in Thermostaten (mit 12, 20, 29, 40° C) gebracht, zu bestimmten Zeiten daraus entnommen und die Durchflußzeit der Lösung bei 0° C gemessen. Gleich nach der Herstellung der Lösung wurde deren Dichte im Pyknometer gemessen und daraus die Phosphorsäurekonzentration berechnet.

Der Durchschnittspolymerisationsgrad \bar{P} wurde aus der spezifischen Viscosität η_{sp} nach der Staudingerschen Gleichung

$$(20) \quad \bar{P} = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{sp}}{c}$$

(c = Konzentration in g/Liter) berechnet. Die spezifische Vis-

cosität konnte aus den Durchflußzeiten der Phosphorsäure t_0 und der Celluloselösung t_c nach der Gleichung

$$\eta_{sp} = \frac{t_c - t_0}{t_0}$$

ermittelt werden, da die Dichte der Phosphorsäurelösung durch die geringen darin enthaltenen Mengen Cellulose nicht merklich beeinflußt wird, zumal die Cellulose fast die gleiche Dichte hat wie die Phosphorsäure der angewandten Konzentration. Die K_m -Konstante wurde von Staudinger und Daumiller¹⁾ bestimmt. Für die Messungen dieser Arbeit wurde sie noch einmal nachkontrolliert.

Aus der zeitlichen Veränderung des Polymerisationsgrades wurde nach Gleichung (10) bez. (11) die Abbaukonstante ausgerechnet.

Im folgenden wird zunächst die Herstellung der Lösungen und die Bestimmung der K_m -Konstante beschrieben und dann kurz auf die Meßmethode eingegangen.

b) Herstellung der Lösung

Die Angaben von Ekenstam²⁾ haben sich als am geeignetsten erwiesen, Cellulose in Phosphorsäure in Lösung zu bringen. — Er stellte fest, daß Cellulose sich in diesem Lösungsmittel nur dann löst, wenn sie mit einer Phosphorsäure ganz bestimmter Konzentration vorbehandelt wird. Die von Ekenstam experimentell ermittelte Konzentration der „Durchtränkungs-säure“, die die besten Lösungsbedingungen hervorruft, liegt bei 73,2% Phosphorsäure, was einer Zusammensetzung von $H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ genau entspricht. Er schließt hieraus, daß sich zunächst die Additionsverbindung



ausbilden muß, und daß nur diese in der dann zugegebenen konzentrierteren „Dispergierungssäure“ in Lösung geht.

Die Konzentration der Dispergierungssäure ist so zu wählen, daß die Gesamtkonzentration in einem „Dispergierungsgebiet“ liegt, das Ekenstam experimentell ermittelte und das Abb. 2 zeigt. Diese ist der Arbeit von Ekenstam entnommen, jedoch sind die Molekulargewichte mit den neuen K_m -Konstanten (vgl.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2508 (1937).

²⁾ A. a. O. S. 241.

S. 262) berechnet. Danach ändert sich die Auflösungskonzentration mit dem Molekulargewicht und mit der Temperatur, die während der Auflösung herrscht, und zwar wird das Konzentrationsgebiet, in dem noch Auflösung erzielt werden kann, mit steigendem Molekulargewicht immer enger, und verschiebt sich mit fallender Temperatur immer weiter zu niedrigeren Phosphorsäure-Molaritäten. — Die günstigsten Lösungsbedingungen erhält man, wenn man sich in der Mitte dieses Gebietes befindet.

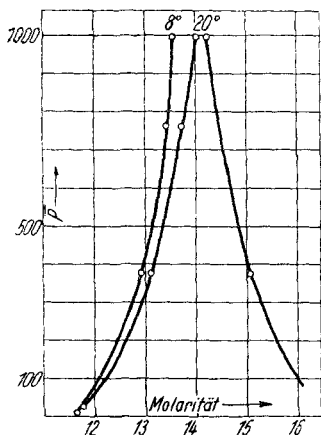


Abb. 2. Dispergierungsgebiet von Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades nach Ekenstam. Die Polymerisationsgrade wurden mit Hilfe der neu ermittelten K_m -Konstanten ausgerechnet

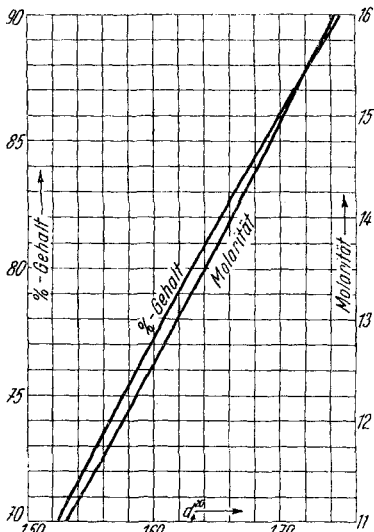


Abb. 3. Prozentgehalt (g H_3PO_4 in 100 g Lösung) und Molarität der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Dichte¹⁾

In der vorliegenden Untersuchung wurde mit zwei Phosphorsäurekonzentrationen gearbeitet, die aus der käuflichen 89%-igen Phosphorsäure hergestellt wurden:

1. der Durchträngungssäure: Säure 1,
 $d_4^{20} = 1,5590$, 11,65 molar, 73,2%-ig,
2. der Dispergierungssäure Säure 2,
 $d_4^{20} = 1,6825$, 14,5 molar, 84%-ig.

Den Zusammenhang zwischen Dichte, Molarität und Prozentgehalt zeigt Abb. 3.

¹⁾ Nach Landolt-Börnstein und Critical Tables.

Mit diesen Säuren erhielt man Lösungen, deren Dichte zwischen 1,640 und 1,655 lagen, was einer Molarität von 13,5—13,9 entspricht. Diese Werte fallen gut in die Mitte eines Dispergierungsgebietes (Abb. 2), das man sich noch etwas weiter links als die beiden eingezeichneten denken muß, da alle Auflösungen bei 0° und tieferer Temperatur vorgenommen wurden. Durch Zugabe geringer Mengen Wasser nach der Auflösung wurde oft die Dichte noch weiter herabgesetzt.

Im einzelnen wurde bei der Lösung wie folgt vorgegangen:

In einem 100-ccm-Weithalsrundkolben wird so viel von der zu messenden Substanz eingewogen, daß die Lösung einen η_{sp} -Wert von etwa 0,15 enthält. — Alle Substanzen sind durch mehrtägiges Trocknen im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz gebracht und sind praktisch wasserfrei. — Aus einer automatischen Standbürette wurden unter Eiskühlung 11,0 ccm der Säure 1 (Durchträngungssäure) zugegeben und je nach Beschaffenheit des Materials wie folgt weiter behandelt: Pulverige Cellulosen mit großer Oberfläche sind nach 2—3-stündigem Rühren unter Kühlung schon so gut durchtränkt und gequollen, daß Säure 2 zugegeben werden kann. — Verhornte, harte Produkte, die man gelegentlich bei der Verseifung erhält, läßt man am besten gut verschlossen über Nacht im Eisschrank mit der Säure 1 stehen. — Hochmolekulare Cellulose (Baumwolle vom Polymerisationsgrad 2500 z. B.) bringt man am besten in Lösung, wenn man sie während der Durchträngung mit einem unten breit gedrückten Glasstab zerquetscht und verteilt, da sich sonst leicht runde, harte, halbgequollene Klumpen ausbilden, die von der Lösungssäure nur sehr schwer angegriffen werden. Nach dieser Durchträngungsvorbereitung wird ebenfalls aus einer automatischen Vorratsbürette 39 ccm der Dispergierungssäure Nr. 2 zugegeben. Durch Rühren wird nun am schnellsten die Auflösung erreicht, jedoch hat man sich auch hierbei etwas nach der Substanz zu richten; so ist es bei hochmolekularen Cellulosen, die in Faserform vorliegen, besser, erst einige Zeit ohne Rühren zu lösen, da sich sonst die Fasern um den Rührer wickeln und unlösliche Klumpen bilden. — Auf gute Kühlung ist um so mehr zu achten, je höher der Polymerisationsgrad ist. Es wurde allgemein mit Kochsalz/Eismischung gekühlt, also Temperaturen von -15 bis -5° eingehalten, um einen Abbau nach Möglichkeit zu vermeiden. Bei niedermolekularer Cellulose genügt aber auch Eistemperatur. — Die Auflösungszeit hängt erstens ab von der Genauigkeit der Konzentration der Durchträngungssäure: Durchträngungssäuren, mit einer Konzentration, die von der Dichte 1,5596 abweichen, verschlechtern die Auflösungsbedingungen wesentlich. Ferner ist naturgemäß die äußere Beschaffenheit der Substanz von Einfluß; so brauchte man oft $1\frac{1}{2}$ Tage, um verhornte Cellulosen zu lösen. — Schließlich steigt die Auflösungszeit mit dem Molekulargewicht. Die native Baumwolle von

einem Polymerisationsgrad 2500 löst sich nur sehr schwierig innerhalb von 50 Stunden, während die ganz niedermolekularen abgebauten Cellulosen mit einem Polymerisationsgrad von etwa 50 sich fast momentan lösen. — Um zu vermeiden, daß die hygroskopische Phosphorsäure Wasser aus der Luft aufnimmt, wird während des Rührens ein kräftiger Strom getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet. Auf diese Weise gelingt es sehr genau, eine bestimmte Phosphorsäure-Konzentration zu erreichen. — Da konz. Phosphorsäure Glas angreift, wurden sämtliche Geräte, die zur Messung Verwendung fanden, vorher mit konz. Phosphorsäure bei 100° 2 Tage lang behandelt und so gegen weitere Ausätzung konstant gemacht. Besonders wichtig ist dies bei Pyknometer, Pipette und Viscosimeter.

c) Bestimmung der K_m -Konstante der Cellulose in Phosphorsäurelösung

H. Staudinger und G. Daumiller¹⁾ hatten durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen festgestellt, daß bei Cellulose-Triacetaten Molekulargewicht und Viscosität gemäß Gleichung (20) einander proportional sind. Die K_m -Konstante der Triacetate ist nach diesen Messungen in *m*-Kresol $6,3 \cdot 10^{-4}$. Verseift man die Triacetate, deren Molekulargewichte bekannt sind und mißt die Viscosität der so gewonnenen Cellulosen in Schweizerlösung und in Phosphorsäure, so ergibt sich, daß auch in diesen Lösungen die Staudinger-Gleichung zutrifft. Nach den Bestimmungen von H. Staudinger und G. Daumiller ist die K_m -Konstante in Schweizerlösung $5 \cdot 10^{-4}$ und in Phosphorsäure $18-21 \cdot 10^{-4}$ ²⁾.

Bei der K_m -Konstanten-Bestimmung gingen wir in Anlehnung an H. Staudinger und G. Daumiller folgendermaßen vor: Durch die genannten Autoren ist nachgewiesen¹⁾, daß man Cellulose mehrmals hintereinander acetylieren und verseifen kann, ohne daß sich der Polymerisationsgrad ändert. Bestimmt man also nebeneinander beim Triacetat in *m*-Kresol und bei der daraus durch Verseifung in methylalkolischer Natronlauge zurückgenommene Cellulose in Phosphorsäure die spezifische Viscosität, so müssen sich die erhaltenen Werte direkt wie die K_m -Konstanten der beiden Produkte in diesem Lösungsmittel verhalten. Es ist also

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, a. a. O.

²⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2508 (1937).

$$(21) \quad \frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{Cell. H}_3\text{PO}_4}}{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{Ac. mK}}} = \frac{(K_m)_{\text{Cell. H}_3\text{PO}_4}}{(K_m)_{\text{Ac. mK}}} = Q.$$

Hier bezieht sich der Index Ac. mK auf Messungen der Acetate in m-Kresol, der Index Cell. H₃PO₄ auf Celluloselösungen in Phosphorsäure. Unter der Voraussetzung, daß die Staudingersche Gleichung (20) für Cellulose in Phosphorsäure zutrifft, muß Q vom Polymerisationsgrad unabhängig sein. Aus dem Verhältnis Q und aus dem von Staudinger und Dammiller auf Grund osmotischer und viscosimetrischer Messungen berechneten K_m-Wert in m-Kresol (6,3 · 10⁻⁴) ergibt sich für die K_m-Konstante in Phosphorsäure

$$(22) \quad K_{m\text{Cell. H}_3\text{PO}_4} = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot Q.$$

Tab. 11 gibt die Untersuchung wieder. Die K_m-Konstante der Triacetate in m-Kresol (Spalte 2) steigt nach Bestimmungen von H. Staudinger und K. Eder¹⁾ bei niedrigen Polymerisationsgraden an. In Spalte 5 ist unter η_{sp}/c_{korrr.} folgendes zu verstehen: es wurde der hydrolytische Abbau während der Lösungszeit berücksichtigt, d. h. es wurde nach der Formel

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{korrr.}} = \frac{\eta_{sp}/c_{\text{gemessen}}}{1 - \eta_{sp}/c_{\text{gem.}} \cdot K_0 \cdot t}$$

die sich aus Gleichung (10) (S. 247) ableitet, η_{sp}/c auf die Nullzeit extrapoliert.

Tabelle 11

Ermittlung der K_m-Konstante in Gleichung (21) für Lösungen von Cellulosen in Phosphorsäure bei 0° C

Acetat in m-Kresol			Verseiftes Acetat in Phosphorsäure				
$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$ m-Kresol	\bar{P}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$ gem. korrr.	Q nach (21)	$K_m \cdot 10^4$ H ₃ PO ₄ bei 0° nach (22)	\bar{P} nach (20) $K_m = 20,0 \cdot 10^4$	
24,0	6,3	381	74,8	76,6	3,19	20,1	383
11,0	6,3	175	34,4	34,8	3,16	19,9	174
5,73	6,3	91	17,0	18,0	3,14	19,8	90
3,1	6,3	49	9,88	9,9	3,19	20,1	49,5
1,25	6,4	19,5	3,9	3,9	3,12	20,0	19,5
0,66	7,6	8,6	1,58	1,58	2,40	18,3	7,9
						19,7	

¹⁾ Diss. K. Eder, Freiburg i. Br. 1940.

K_0 bedeutet hier die Abbaukonstante bei der Lösungstemperatur ($3,0 \cdot 10^{-8}$) und t die Auflösungszeit in Minuten.

Spalte 7 verzeichnet die nach Gleichung (22) ermittelten Werte für K_m cell. H_3PO_4 , aus denen sich der Durchschnitt $K_m = 19,7 \cdot 10^{-4}$ ergibt. Hierbei sei bemerkt, daß diese K_m -Konstanten für Messungen bei 0° (Eistemperatur) gilt, für 20° ist sie etwa $18 \cdot 10^{-4}$.

Wir benützten bei den folgenden Messungen, die sämtlich bei Eistemperatur vorgenommen wurden, die abgerundete K_m -Konstante $20 \cdot 10^{-4}$.

Ekenstam rechnete wie schon erwähnt (S. 244) mit einer K_m -Konstante $12,4 \cdot 10^{-4}$. Er bestimmte diesen Wert durch vergleichende Messungen an den Cellulosenitrat, die er aus den in Phosphorsäure gemessenen Cellulosen herstellte. Da diese Nitrate aber oft eine Erhöhung erfahren¹⁾, ist der Faktor Q [Gleichung (21)] bei Ekenstam zu klein und es ergibt sich somit eine zu niedrige K_m -Konstante.

d) Meßmethode

Die Celluloselösung enthält noch von der Auflösung her Kohlensäure, die die Viscosität beeinflußt. Um die Kohlensäure möglichst zu entfernen, wurde unter Vorschalten eines Trockenturms und unter weiterer Kühlung mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Beim Schütteln schäumt die Lösung auf und nach 15 Minuten ist die Kohlensäure größtenteils entfernt.

Es ist nötig, die Lösung zu filtrieren, denn sie kann, auch wenn sie vollkommen klar erscheint, kleine, glasklare, gequollene Teilchen enthalten, die nicht ohne weiteres zu erkennen sind²⁾. Durch eine Glasfilternutsche (3 G 3), oben verschlossen mit einem durchbohrten Gummistopfen mit Glasrohr, wurde die Lösung durch den Nutschenstiel in den Tiegelraum hineingesaugt, also umgekehrt als sonst üblich. Auch hierbei ist

¹⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1939).

²⁾ Die Masse dieser gelegentlich auftretenden Teilchen ist so gering, daß der hierdurch auftretende Konzentrationsfehler nicht ins Gewicht fällt. Durch mehrfache Reproduktion jeder Meßreihe (mit neuen Einwaagen) konnten mögliche Fehler sofort erkannt werden.

auf Kühlung und schnelles Arbeiten zu achten. Von der filtrierten Lösung wurden entsprechende Mengen in das Viscosimeter und Pyknometer pipettiert. Die Viscosität wurde in Ostwald-Viscosimetern bei 0° C gemessen.

Die Abmessungen eines Viscosimeters sind etwa:

Kugel über der Kapillare:	1 ccm
Durchmesser der „	1,10—1,15 mm
Länge der „	10 cm.

Gefüllt wird das Viscosimeter mit 3 ccm Lösung.

Die Viscosität der Phosphorsäure ist abhängig von ihrer Dichte, daher war es notwendig, für jedes Viscosimeter die Abhängigkeit der Durchflußzeit von der Dichte der Phosphorsäure zu bestimmen.

Die Bestimmung der Dichte wurde in einem 5 ccm Pyknometer mit eingeschliffenem Kapillarstöpsel vorgenommen.

V. Kinetische Messungen

a) Die Reaktionsordnung

Der Abbau der Cellulose in Säuren ist eine hydrolytische Spaltung der (in der Hauptsache glucosidischen) Bindung zwischen je 2 Glucoseresen, die durch die Ionen der Säure (wahrscheinlich hauptsächlich die Wasserstoffionen) katalytisch beschleunigt wird¹⁾. Da sich der Reaktionspartner, das Wasser, in großem Überschuß befindet, muß die Reaktion bezüglich der Cellulose nach der ersten Ordnung gehen. Diese Annahme wurde auch von Kuhn²⁾ und später Ekenstam³⁾ bei ihren Berechnungen vorausgesetzt.

Aus folgenden Gründen erschien es uns jedoch wünschenswert, die Reaktionsordnung nachzuprüfen. Beim Vergleich der Abbaugeschwindigkeit verschiedener Polymerisationsgrade (Abschnitt V, e.) müssen die Messungen in sehr stark verschiedener Konzentration vorgenommen werden, da die Berechnung des Polymerisationsgrades aus der Viscosität nur möglich ist, wenn

¹⁾ Daß es sich hierbei auch in konzentrierten Säuren um eine reine H⁺-Ionenkatalyse handelt, wurde besonders durch die Messungen von L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. 56, 830 (1934) wahrscheinlich gemacht.

²⁾ W. Kuhn, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1503 (1930).

³⁾ Alf af Ekenstam, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936, A.-G. Ph. Linstedts Univ. Bokhandel.

die spezifische Viscosität sich innerhalb geringer Grenzen hält. Da die Polymerisationsgrade, die in dieser Arbeit durchgemessen wurden, über einen Bereich von 2 Größenordnungen variieren, mußten wegen Gleichung (20) die Konzentrationen ungefähr im selben Maße variiert werden. Um die Abbau-geschwindigkeit der verschiedenen Polymerisationsgrade quantitativ miteinander vergleichen zu können, mußte daher zunächst ein möglicherweise eintretender Einfluß der Konzentration mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Ein Einfluß der Cellulosekonzentration auf die Abbau-geschwindigkeit erscheint auch trotz des Wasserüberschusses nicht ganz ausgeschlossen, da in letzter Zeit von verschiedenen Autoren die Ansicht vertreten wurde, daß die Cellulose in Phosphorsäure nicht völlig homogen gelöst sei, sondern dort in Form von Mizellen vorläge. Allerdings geht aus der von H. Staudinger u. G. Daumiller¹⁾ bewiesenen Proportionalität zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität in Phosphorsäurelösungen hervor, daß diese Auffassung nicht zutreffen kann. Würden die Cellulosemoleküle in der Phosphorsäure-lösung zu großen Mizellen vereinigt sein, so wäre zu erwarten, daß in verschiedenen Konzentrationen das Gleichgewicht zwischen Mizellen und molekular gelöstem Anteil variierte, und dieses würde wahrscheinlich von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindig-keit sein. Fände sich keine Abhängigkeit der nach der ersten Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten von der Kon-zentration, so wäre dieses ein Beweis mehr dafür, daß die Cellulose in Phosphorsäure molekular gelöst ist.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit wurde am Präparat III vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengefaßt. Die Cellulosekonzentration wurde so variiert, daß sich η_{sp}/c -Werte von etwa 0,05, 0,10, 0,15, 0,2 und 0,3 ergaben.

Man sieht, daß bei η_{sp} 0,3 das aus der Viscosität berechnete Molekulargewicht schon etwas höher liegt, jedoch spielt diese geringe Erhöhung bei der Berechnung der Abbaukonstanten noch keine Rolle.

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2512 (1937).

Tabelle 12

Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der Cellulose-Konzentration.
 Abbautemperatur: 20°. Untersucht an Präparat III.

Konzentration g/Liter	η_{sp} (Anfang)	Dichte	P_{Anfang}	Zeit in Minuten	% Abbau	$K \cdot 10^7$ Minuten ⁻¹	$K \cdot 10^7$ Mittelwert	$K_{1,635}^{20} \cdot 10^7$ nach Gl. (24)
0,1451	0,050	1,6547	174	1000	22	16,4	16,4	14,65
				2470	41	16,4		
0,2958	0,096	1,6445	169	1050	20	13,8	15,0	14,4
				2550	41	16,1		
0,4292	0,151	1,6466	176	1050	22	15,7	15,8	14,7
				2515	41	15,8		
0,5686	0,184	1,6517	162	990	20	16,1	16,4	14,75
				2540	41	16,7		
0,8350	0,308	1,6532	184	1000	23	16,1	16,3	14,65
				2505	43	16,4		

In Spalte 8 der Tab. 12 ist die auf die Phosphorsäuredichte 1,635 bezogene Konstante angegeben [vgl. Abschn. V, b), S. 269]. Die Konstanz dieser Werte über den gemessenen Konzentrationsbereich ist durchaus befriedigend. Man sieht, daß die Reaktion innerhalb des gemessenen Bereiches sehr genau nach der 1. Ordnung verläuft.

Man kann hieraus im Sinne der obigen Ausführungen den Schluß ziehen, daß die Cellulose in Phosphorsäure molekular und nicht mizellar gelöst ist.

Im folgenden wurde bei einem η_{sp} -Wert von ca. 0,15 gemessen. In diesem Gebiet ist η_{sp}/c noch unabhängig von der Konzentration und die Änderung von η_{sp} im Laufe des Abbaus genügend groß, um die Durchflußzeit mit der erforderlichen Genauigkeit messen zu können.

b) Einfluß der Phosphorsäurekonzentration

Wie schon aus der Tab. 12 ersichtlich, ändert sich die Abbaukonstante mit der Phosphorsäuredichte, und zwar nimmt mit steigender Phosphorsäuremolarität die Geschwindigkeit des Abbaus zu. Bevor man nun an die Bestimmung der Abbaukonstanten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht herangang,

war es wichtig, die Abbaukonstante bei verschiedenen Phosphorsäuredichten an einem Präparat durchzumessen. Dabei kann man, um nicht das Dispergierungsgebiet zu überschreiten, die Dichte nur innerhalb gewisser Grenzen variieren. Beim Präparat III konnte die Dichte z. B. nur von 1,607—1,657 variiert werden. Die Phosphorsäuremolarität ändert sich dann von 12,7—14,0.

Tabelle 13
Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der Phosphorsäurekonzentration bei 20°.

d_{20}^4	$K_{20^\circ} \cdot 10^7$	$K_{20}^{1,635} \cdot 10^7$ ber. nach Gl. (24)
1,607	12,3	14,7
1,622	13,3	14,5
1,6235	13,4	14,4
1,629	13,8	14,3
1,6405	15,1	14,65
1,6445	15,5	14,65
1,646	15,1	14,2
1,647	15,7	14,65
1,6515	16,1	14,65
1,6545	16,4	14,7
1,657	17,1	15,1

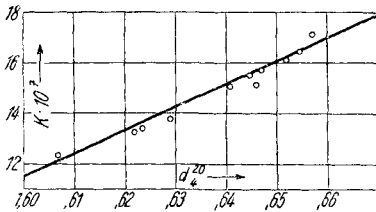


Abb. 4. Abhängigkeit der Abbaukonstante von der Phosphorsäurekonzentration

Tab. 13 und Abb. 4 geben die Meßergebnisse bei einer Abbautemperatur von 20° wieder. Die Messungen wurden am Präparat III ausgeführt.

Das Ansteigen der K -Konstante mit größerer Dichte wird, wie man sieht, mit guter Näherung durch eine Gerade

wiedergegeben, auf der die Meßpunkte mit einer maximalen Streuung von $\pm 3\%$ liegen. Die Dichte $d_4^{20} = 1,6350$ liegt ungefähr in der Mitte des gemessenen Bereichs, auf diesen Dichtewert wurden deshalb alle folgenden Messungen bezogen. Man erreicht dies graphisch, indem man den gemessenen K -Wert parallel der Geraden bis $d = 1,635$ verschiebt, oder rechnerisch mit folgender empirischen Formel:

$$(23) \quad K_{1,635} = \frac{K_a}{1 + F(d - 1,635) - F^2(d - 1,635)^2}.$$

Hierbei ist K_a die Abbaukonstante bei der Dichte d , $K_{1,635}$ bei der Dichte 1,635 und F ein Faktor, der die Neigung der Geraden ausdrückt, und der in unserem Fall $F = 6,66$ ist. Man kann Gleichung (23) noch vereinfachen, indem man statt F einen Faktor F' einsetzt und mit ihm erreicht, daß das quadratische Glied des Nenners fortfällt, das etwa 10% des zweiten Gliedes ausmacht:

$$(24) \quad K_{1,635} = \frac{K_a}{1 + F'(d - 1,635)}.$$

Gleichung (24) stimmt nicht so gut wie Gleichung (23), jedoch ist die Übereinstimmung mit den Versuchen, wenn man $F' = 6,0$ setzt, immer noch sehr gut. Spalte 3 der Tab. 14 gibt die so errechneten, auf $d_4^{20} = 1,635$ bezogenen Werte für K wieder. die maximal um 3% um den Mittelwert $K_{1,635}^{20} = 14,65$ streuen.

Ferner wurde die Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der Dichte der Phosphorsäure noch bei 12°, 29° und 40° bestimmt. Hierbei ergaben sich Geraden, deren relative Neigung bei 29° und 40° mit der bei 20° gemessenen übereinstimmt. Bei 12° scheint die Gerade etwas weniger geneigt zu sein. Da jedoch bei sehr langen Abbauzeiten, wie man sie für 40% Abbau bei 12° braucht, und bei sehr kurzen Abbauzeiten (bei 40°) die Meßgenauigkeit nachläßt, wurde für alle Temperaturen die gleiche Phosphorsäure-Konzentrationsabhängigkeit eingesetzt und für jede Temperatur mit Gleichung (24)

$$K_{1,635} = \frac{K_a}{1 + 6,0(d - 1,635)}$$

auf $d_4^{20} = 1,635$ bezogen.

Es wäre von großem Interesse, aus der in der beschriebenen Weise ermittelten Abbaukonstanten die Hydrolysenkonstante K_s nach Gleichung (19) zu berechnen. Das wäre besonders deshalb wichtig, weil man dann diese Werte mit den Hydrolysenkonstanten anderer durch Wasserstoffionen katalysierter Reaktionen vergleichen könnte. Diesem Vorhaben treten jedoch in Lösungen konzentrierter Säuren große Schwierigkeiten entgegen, weil es von vornherein nicht feststeht, auf welchem Wege hierbei a_{H^+} zu ermitteln ist. Bekanntlich stimmen die auf verschiedenen Wegen ermittelten Wasserstoffionenaktivitäten

(Leitfähigkeit, Wasserstoffelektrode, Indicatormethode, Inversionsgeschwindigkeit) in Lösungen konz. Säuren untereinander nicht überein. Nach Beobachtungen von Hammet und Paul¹⁾ ist jedoch bei hydrolytischen Reaktionen die katalytische Wirkung der H-Ionen proportional ihrer nach der Indicatormethode ermittelten Aktivität H_0 . Vergleicht man allerdings die in 1n-HCl ermittelte Hydrolysenkonstante der Cellobiose mit der auf Grund der Hammetschen Aktivitätswerte ausgerechneten Hydrolysenkonstante in 50% Schwefelsäure, so findet man keine gute Übereinstimmung, wie Tab. 14 zeigt.

Tabelle 14

Vergleich der Hydrolysenkonstante der Cellobiose in verdünnter Salzsäure und konz. Schwefelsäure

	HCl(1 n)		H ₂ SO ₄ (50 %)	
	18°	30°	18°	30°
$K(\text{sec}^{-1})$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
a_{H^+}	0,91	0,91	—	—
H_0	—	—	881	881
K_s	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$

In der Tab. 14 sind die Hydrolysenkonstanten in Salzsäure einer Arbeit von Moelwyn-Hughes²⁾ entnommen (die Werte sind auf 18° und 30° umgerechnet). Die Abbaukonstanten in H₂SO₄ sind von Freudenberg gemessen³⁾. Die Wasserstoffaktivitäten H_0 sind von Hammet und Deyrup⁴⁾ nach der Indikatormethode bestimmt. Die Werte der 2. und 4. bzw. der 3. und 5. Sp. unterscheiden sich, wie man sieht noch um Faktoren der Größe 4—5.

Um hier Klarheit zu gewinnen, ist geplant, die Wasserstoffaktivitäten in den von uns benutzten Phosphorsäurelösungen nach verschiedenen Methoden zu ermitteln, um den wahren Wert der Hydrolysenkonstante wenigstens abschätzen zu können. Durch die Einberufung des einen von uns (L.) ist die Ausführung dieses Planes vorläufig verhindert worden.

¹⁾ L. P. Hammet und M. A. Paul, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 830 (1934).

²⁾ E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Farad. Soc. **25**, 503 (1929).

³⁾ K. Freudenberg, ebendort **32**, 74 (1936).

⁴⁾ L. P. Hammet und A. J. Deyrup, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2721 (1932).

c) Einfluß der Zeit auf die Abbaukonstante

Betrachtet man die Spalte 4 der Tab. 1, die die Reihe abgebauter und umgefällter Cellulosen wiedergibt (S. 251), so bemerkt man, daß mit fortschreitender Hydrolyse die Abbaukonstante scheinbar kleiner wird; K für 20° sinkt von etwa 17 auf $10 \cdot 10^{-7}$. — Als Anfangspolymerisationsgrad ist hier 1400 zur Berechnung von K eingesetzt, da sich bei direkter Umfällung aus Phosphorsäure dieser Wert ergab, (siehe hierzu auch S. 279). — Kurve II in Abb. 2 gibt den berechneten Zeitverlauf des hydrolytischen Abbaus mit der Abbaukonstante $17 \cdot 10^{-7}$ wieder.

In dieser Beobachtung des Absinkens der Abbaukonstanten im Verlauf der Hydrolyse haben wir in etwas deutlicherer Form dieselbe Erscheinung vor uns, die bei den kinetischen Messungen Ekenstams auftritt und die in der Einleitung (S. 243) diskutiert wurde. Wie dort läßt sich dieser Effekt damit erklären, daß die Polymolekularität einer relativ einheitlichen Cellulose durch hydrolytischen Abbau größer wird, wenn man mit W. Kuhn einen rein statistischen Abbau der Glucosebindungen annimmt¹⁾ und daher die viscosimetrischen Messungen nicht den richtigen Wert des mittleren Molekulargewichtes liefern.

Es galt nun zu untersuchen, ob diese Erscheinung sich schon bei einem Abbau um 20 und 40 % bemerkbar macht. Einige zu deren Zweck angestellte Messungen sind in Tab. 15 zusammengestellt. Sie gibt 3 von mehreren Messungen wieder, die zur Bestimmung der Abbaukonstante in Abhängigkeit von Phosphorsäurekonzentration und von der Temperatur am Präparat III unternommen wurden. Spalte 5 gibt die Abbaukonstante jeweils bei etwa 20 und 40 % Abbau wieder; bei 12° als Abbaupemperatur wurde nur etwa um 15 bzw. 25 % abgebaut. Es zeigt sich, daß ein Gang der Konstante nicht festzustellen ist. Die vorhandenen Schwankungen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, wenn man bedenkt, daß ein Fehler von $\pm 0,1$ sec beim Abstoppen der Durchflußzeit schon ± 5 % der Konstanten bedeuten. Hieraus ergibt sich, daß man bis

¹⁾ W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930).

Tabelle 15

Temperaturabhängigkeit der Hydrolysenkonstante. Messungen in drei verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen (Präparat III)

T °C	Dichte	Abbauzeit in Min.	Polym.- grad	$K \cdot 10^7$ min^{-1}	$\bar{K} \cdot 10^7$	$K_{1,035} \cdot 10^7$ nach Gl. (24)
12	1,607	0	176			
		2620	155	3,29		
		5311	135	3,29	3,29	3,95
20	1,607	0	175			
		1180	138	12,7		
	1,606	0	170			
		1110	139	12,0		
		2540	110	12,6	12,3	14,7
29	1,607	0	166			
		272	132	56,8		
		501	108	64,7	61,0	73,3
40	1,607	0	167			
		66	117	389		
		139	87	393	391	460
12	1,629	0	180			
		2530	156	3,45		
		5405	135	3,39	3,42	3,55
20	1,629	0	179			
		1005	144	13,8		
		2570	110	13,7	13,8	14,3
29	1,629	0	164			
		262	130	62,0		
		503	106	66,2	64,1	66,5
40	1,629	0	164			
		60	117	406		
		121	91	401	404	419
40	1,629	0	163			
		60	116	413		
		120	90	411	409	424
12	1,640	0	173			
		2600	150	3,46		
		5530	129	3,55	3,51	3,41
20	1,640	0	176			
		984	139	15,2		
		2555	105	15,1	15,1	14,65
29	1,640	0	175			
		255	136	64,4		
		495	109	69,6	67,0	65,1
40	1,640	0	176			
		123	92	424		
		250	58	457	440	427

zu 40 % Abbau eine innerhalb der Meßgenauigkeit gleichbleibende Konstante bestimmen kann.

d) Die Temperaturabhängigkeit der Abbaukonstante

Durch Messung des Abbaus bei verschiedenen Temperaturen wurde nachgeprüft, ob die Temperaturabhängigkeit der Abbaukonstante der Arrheniusschen Gleichung

$$(25) \quad K = A \cdot e^{-q/RT}$$

gehört. Eine solche Untersuchung ist besonders deshalb von Interesse, weil nach Messungen von Skrabal¹⁾ sowie Moelwyn-Hughes²⁾ häufig bei hydrolytischen Reaktionen Gleichung (25) nicht zutrifft.

Zur Nachprüfung der Arrhenius-Gleichung wurden in Abb. 5 die Logarithmen der auf die Dichte 1,635 bezogenen

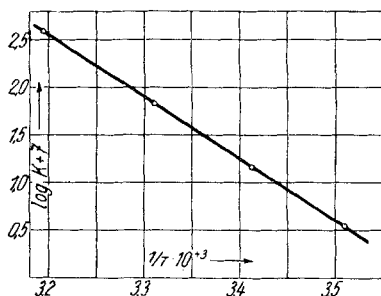


Abb. 5. Abhängigkeit der Abbaukonstante von der Temperatur

Abbaukonstanten (vgl. Tab. 16) gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Man sieht, daß für den hydrolytischen Abbau der Cellulose, die Arrheniussche Gleichung sehr gut zutrifft. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich $q = 29600$ Cal und $A = 3 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ bzw. $1,8 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$. Der Wert für q stimmt sehr gut mit dem von Freudenberg³⁾ für den Abbau in Schwefelsäure erhaltenen (29800) überein.

¹⁾ A. Skrabal und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **119**, 305 (1926); **122**, 362 (1926).

²⁾ E. A. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. Abt. B **26**, 281 (1934).

³⁾ K. Freudenberg, Trans. Faraday Soc. **32**, 74 (1936).

Tabelle 16

Mittelwerte der Hydrolysenkonstanten und Aktionskonstante nach (25); $q = 29600$ Cal. Präparat III ($\bar{P} = 175$)

Temperatur °C	$K_{1,685}$, mit Angabe des durchschnittlichen Fehlers aus 8 Messungen	$A \cdot 10^{-16}$ min ⁻¹
12	3,55 ± 0,33	1,82
20	14,5 ± 0,5	1,78
29	66,3 ± 4,7	1,79
40	396 ± 30	1,88

Den für q erhaltenen Wert kann man nicht ohne weiteres gleich der Aktivierungswärme der Reaktion setzen, da bei der Veränderung der Temperatur die Reaktion des Mediums nicht konstant bleibt. Da als Katalysator der Hydrolyse hauptsächlich die Wasserstoffionen wirksam sind, erleidet die Reaktion bei Erhöhung der Temperatur außer der direkten Beschleunigung noch eine indirekte durch die Erhöhung der Dissoziation der Phosphorsäure. Der wahre Wert für die Aktivierungsenergie dürfte daher einige K -cal unter den oben angegebenen liegen. Im Zusammenhang damit ist auch die gefundene Aktionskonstante A wahrscheinlich um etwa eine Größenordnung zu hoch. Die gute formale Gültigkeit von Gleichung (25) erlaubt es aber, den Abbau durch zwei statt eine Konstante zu charakterisieren, was eine schärfere Erfassung der Unterschiede bei Vergleichsbestimmungen erlaubt¹⁾.

Für eine genaue Berechnung der Aktivierungsenergie wäre es ferner nötig, die Zahl der inneren Freiheitsgrade F der zu hydrolysierenden Moleküle zu kennen. Es ist dann an Stelle des Ausdruckes $e^{-q/RT}$ in der Arrheniusschen Gleichung

$$e^{-q/RT} \left(\frac{q}{RT}\right)^F \frac{1}{F!}$$

zu setzen. Da jedoch die Zahl der Freiheitsgrade, die für die Reaktion maßgebend sind, nicht bekannt ist, läßt sich dieser Ausdruck nicht realisieren. Moelwyn-Hughes²⁾ berechnet auf Grund bestimmter Annahmen, die jedoch nicht frei von Willkür sind, für die Spaltung von Disacchariden $F \approx 45$. Danach käme für die wahre Aktivierungswärme ein etwa doppelt so hoher Wert heraus, als bei Anwendung der einfachen Arrheniusgleichung.

e) Abhängigkeit der Hydrolysenkonstante vom Polymerisationsgrad

Nachdem an einem bestimmten Cellulosepräparat (III) die Abhängigkeit des Abbaues von den wichtigsten äußeren Be-

¹⁾ Vgl. W. Hüchel, Ber. dtsch. chem. Ges. Abt. A 67, 129 (1934).

²⁾ E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Faraday Soc. 25, 503 (1929).

dingungen geklärt war, wurde untersucht, in welcher Weise die Abbaukonstante von der Länge der Kettenmoleküle abhängig ist. Es sollte hierdurch festgestellt werden, ob sich in der Kette des Cellulosemoleküls andere als glukosidische Bedingungen, die rascher spalten, befinden. Ferner war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß glukosidische Bindungen, die in längere Ketten eingebaut sind, aus sterischen Gründen mit einer anderen Geschwindigkeit spalten, als solche, die in kürzeren Molekülen sitzen¹⁾.

Zur Untersuchung gelangten die Präparate I—VII aus Tab. 10. Ferner wurden Bestimmungen an der Ausgangsbaumwolle gemacht, die nach dem oben angegebenen Verfahren (S. 249) gereinigt wurde und deren Polymerisationsgrad auf Grund der Messungen in Schweizers Reagens etwa 2500 ist. Da es bei diesem Präparat sehr lange dauert (etwa 2 Tage), bis es in Phosphorsäure vollständig gelöst ist, war es nicht zu vermeiden, daß hierbei ein Abbau auf ungefähr die Hälfte der ursprünglichen Kettenlänge eintrat. Es ergeben sich am Anfang der Messung Polymerisationsgrade von 1530 und von 1010 (vgl. Anhang). Da dieses Präparat nicht fraktioniert ist, ist es möglicherweise uneinheitlicher als die anderen untersuchten Präparate. Hierdurch ist es wahrscheinlich zu erklären, daß seine Abbaukonstante um etwa 10⁰/₁₀ niedriger ist als die der anderen Produkte. Tab. 17 faßt sämtliche Messungen zusammen.

Tabelle 17

Abhängigkeit der Abbaukonstante sowie der Arrheniusschen Konstanten vom Polymerisationsgrad

Polymerisationsgrad	$K_{1,635} \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$				q kcal	$A \cdot 10^{-16}$ min^{-1}
	12°	20°	29°	40°		
1530	3,12	12,8	60,8	—	29,6	1,62
1010	2,90	12,9	64,8	—	29,6	1,62
482	3,49	14,4	65,2	381	29,6	1,82
383	3,55	14,5	66,3	396	29,6	1,82
174	3,56	14,5	66,1	380	29,6	1,83
131	—	—	66,6	386	29,6	1,85
60	—	20,4	83,7	495	29,6	2,16
32	—	—	99,9	656	29,6	2,93
19,5	—	—	255,0	893	28,9	1,81

¹⁾ C. E. H. Bawn, Trans. Far. Soc. 32, 176 (1936).

Die Abbaugeschwindigkeiten wurden im allgemeinen bei vier Temperaturen gemessen. Bei den Präparaten mit den Polymerisationsgraden 1530 und 1010 wurde die Konstante bei 40° nicht bestimmt, da hier der Abbau zu rasch geht, um ihn noch genau messen zu können. Bei den niedermolekularen Produkten wurde der Abbau bei den niederen Temperaturen nicht mehr gemessen, da er hierbei zu langsam verläuft.

Die Abbaukonstanten, die alle Mittelwerte aus mehreren Messungen sind, zeigen eine annähernde Konstanz im Bereich der Polymerisationsgrade 131—1530. Die etwas tieferen Werte bei den Polymerisationsgraden 1010 und 1530 liegen, wie gesagt, wahrscheinlich an ihrer etwas höheren Uneinheitlichkeit. Einen besonders guten Vergleich erlauben die Aktionskonstanten in der letzten Spalte der Tab. 17, die man als über vier Temperaturen gemittelte Geschwindigkeitskonstanten auffassen kann. (In jedem dieser *A*-Werte sind etwa 10—20 Einzelmessungen verarbeitet.)

Da in einem großen Bereich der höheren Polymerisationsgrade kein Abfall der Abbaukonstanten mit fallendem Polymerisationsgrad eintritt, kann man mit großer Sicherheit den Schluß ziehen, daß keine rascher spaltenden Bindungen in der Cellulosekette enthalten sind. Es ist von Interesse, festzustellen, welche Art von Bindungen auf Grund der vorliegenden Versuche jetzt als ausgeschlossen gelten können. Zu diesem Zweck sind die Hydrolysenkonstanten einer Anzahl von Bindungstypen, die den Arbeiten von Moelwyn-Hughes¹⁾ und Skrabal²⁾ entnommen sind, in Tab. 18 zusammengestellt worden. Wegen der fehlenden *H*⁺-Aktivitätswerte in Phosphorsäure können wir die Hydrolysenkonstanten aus unseren Versuchen leider nicht ausrechnen. Man ist jedoch zu der Annahme berechtigt, daß sich die *K*-Konstanten für die verschiedenen Körperklassen in Phosphorsäure näherungsweise wie die in der Tab. 18 angegebenen *K_s*-Konstanten verhalten. In der 3. Spalte der Tab. 18 stehen die entsprechenden Konstanten für OH-Ionen.

¹⁾ E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Farad. Soc. 25, 513 (1929); die *K_s*-Werte sind aus den Messungen bei 60° für 25° C und min⁻¹ umgerechnet.

²⁾ A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 340 (1927); A. Skrabal u. R. Skrabal, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 449 (1938).

Tabelle 18
Hydrolysenkonstanten für einige Bindungstypen bei 25° C

Art der Bindung	K_a (Größenordnung)	K_b (Größenordnung)
Glucosidische Bindungen	10^{-6}	—
Ätherbindungen	10^{-10}	—
Acetalbindungen	10^{-3} bis 10^{-2}	—
Esterbindungen	10^{-3}	10

Eine Einzeldiskussion von Tab. 18 ergibt folgendes:

Es ist auf Grund unserer Versuche nicht möglich, die verschiedenen Arten glucosidischer Bindungen zu unterscheiden, falls bei Überwiegen des einen Bindungstyps (β -glucosidische Bindung) eine andere Bindung in geringer Menge zugegen ist, da die Konstanten zu dicht beieinander liegen.¹⁾ Auch bei einer Steigerung der Genauigkeit der hier angewandten Methode wird es kaum möglich sein, etwa eine Trennung der α - und der β -glucosidischen Bindungen zu erzielen, wenn nicht ein sehr wesentlicher Prozentsatz der andersartigen Bindung vorhanden ist. Das ist jedoch bereits durch die Messungen von Freudenberg und Mitarbeitern ausgeschlossen.

Ätherbindungen, die ungefähr 10^4 -mal langsamer spalten, können durch die hier angewandte Methode grundsätzlich nicht nachgewiesen werden, da sie zu keiner Erhöhung der Abbaukonstante bei den höheren Polymerisationsgraden führen. Da ihre Hydrolysenkonstante sehr viel kleiner ist als die der glucosidischen Bindungen müßte allerdings ein größerer Teil von ihnen bei einem Abbau, der bis zu einem Gemisch von Cellobiose und Glucose durchgeführt wird, erhalten bleiben, so daß die entsprechenden Abbauprodukte im Reaktionsgemisch auffindbar sein sollten.

Auszuschließen ist auf Grund unserer Versuche, daß im Molekül Acetal oder Esterbindungen vorliegen, da deren Konstanten um 3—4 Größenordnungen über denen der glucosidischen Bindungen liegen. Insbesondere müßte es dann unmöglich sein,

¹⁾ Nach Freudenberg (a. a. O.) sind die Abbaukonstanten der Cellobiose und Maltose in 50%iger Schwefelsäure (bei 18°C) $1,07$ bzw. $1,43 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Nach Messungen von Moelwyn-Hughes (a. a. O.) bei 60° unterscheiden sich die Konstanten etwas stärker, jedoch nicht größenordnungsmäßig.

Cellulose in der stark alkalischen Schweizerlösung ohne Abbau zu lösen. Wie im Abschnitt IIIa gezeigt wurde, kann man aber bei Sauerstoffausschluß ohne weiteres die Ausgangscellulose vom Polymerisationsgrad 3000 unabgebaut in Lösung bringen und längere Zeit in diesem Zustand erhalten. Die Auffassung von Ekenstam, daß in der nativen Cellulosekette Esterbindungen oder andere leichter spaltbare „native“ Bindungen vorhanden sind, kann durch die hier vorgelegten Messungen als widerlegt angesehen werden. Ein wesentlicher weiterer Beweis für die Gleichartigkeit aller Bindungen ist die Unabhängigkeit der Aktivierungswärme vom Polymerisationsgrad.

Es wurde von verschiedenen Autoren die Auffassung vertreten, daß die Celluloseketten in der Mitte besonders leicht gespalten werden. Das müßte sich darin äußern, daß die Abbaukonstante in langen Ketten größer ist als in kurzen. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, daß dieses nicht der Fall ist. Eher scheint es, daß ein Bereich am Ende der Kette rascher spaltet als die mittleren Bezirke. Eine weitere Konsequenz der „Mittenspaltung“ wäre die, daß bei ihr relativ einheitliche Produkte entstehen. Insbesondere die von W. Kuhn¹⁾ berechnete sehr uneinheitliche Verteilung würde dann nicht auftreten, da sie auf der Voraussetzung beruht, daß alle Bindungen im Cellulosemolekül gleich schnell spalten. Aus den Fraktionierungsversuchen des Abschnittes III d geht jedoch hervor, daß die abgebauten Cellulosen sehr uneinheitlich sind. Über genauere Fraktionierungsversuche wird demnächst berichtet.

Eine Betrachtung der Tab. 17 zeigt, daß die Abbaukonstanten im Bereich der Polymerisationsgrade 100 bis 20 stark zunehmen. Eine solche Zunahme ist zu erwarten, da, wie schon Freudenberg in den erwähnten Arbeiten zeigte, die β -glucosidische Bindung der Cellobiose rascher spaltet als die entsprechenden Bindungen im Innern der Cellulosekette. Eine genauere Rechnung zeigt jedoch, daß die Zunahme wesentlich stärker ist als auf Grund einer rascher spaltenden Endgruppe zu erwarten wäre. Über diesen Effekt wird demnächst ausführlicheres mitgeteilt werden.

¹⁾ A. a. O. S. 240.

VI. Umfällungs- und Abbauprobungen an verschiedenen Präparaten

Nachfolgend wird über einige Messungen berichtet, die als Vorversuche zu den vorangehend mitgeteilten Untersuchungen dienten. Durch sie sollten folgende Fragen geklärt werden:

1. Welche Versuchsbedingungen müssen angewandt werden, um Baumwollcellulosen unter möglichst geringem Abbau aus Phosphorsäure umzufällen?

2. Wie weit sind die an unserm Baumwollpräparat erhaltenen Resultate auch für andere Cellulosepräparate gültig?

3. Hat die polymeranaloge Umsetzung (Acetylierung und Verseifung) Einfluß auf die experimentell bestimmte Abbaukonstante?

Einige Versuche, die zur Beantwortung der ersten Frage dienten sind in Tab. 19 zusammengestellt.

Bei dem Versuch, Cellulose mit Phosphorsäure umzufällen, beobachteten wir jedesmal einen ziemlich starken Abbau, der sich auch bei sorgfältigem und schnellem Arbeiten nicht vermeiden ließ. In der zweiten Spalte der Tabelle sind die Polymerisationsgrade der Ausgangsprodukte, gemessen in Schweizerreagens angegeben. Wurden die Produkte in Phosphorsäure aufgelöst, dann wieder ausgefällt und der Polymerisationsgrad wieder in Schweizerlösung gemessen, so ergaben sich die Polymerisationsgrade in Spalte 3, es war also ein beträchtlicher Abbau eingetreten.

Tabelle 19
Umfällversuche an einigen Präparaten

Substanz	Polym.-Grad in Schweizer- lösung	Aus Phosphorsäurelösung umgefällt Polymerisationsgrad gemessen in		
		Schweizer- lösung	Phosphor- säure	berechnet nach Gl. (26)
Baumwollinters 1	760	555	500	753
„ 2	1535	730	640	1440
Baumwolle	3000	1400	1050	2700

Nun ist ein gewisser Abbau von vornherein beim Umfällen zu erwarten, da ja während der Behandlung mit Phosphorsäure die Hydrolyse bereits wirksam ist. Dieser Abbau ist

aus der Auflösungszeit t und der Abbaukonstante bei 0° ($3,0 \cdot 10^{-8}$) zu berechnen. Es müßte nämlich wegen Gl. (10) für den nach der Auflösung vorliegenden Polymerisationsgrad P_t die Beziehung

$$(26) \quad P_t = \frac{P_0}{1 + P_0 K t}$$

gelten, wobei P_0 der vor der Auflösung vorhandene Polymerisationsgrad (gemessen in Schweizerlösung) ist. Diese Werte sind in der 5. Spalte der Tab. 19 eingetragen. Es zeigt sich, daß diese durchaus nicht mit den gemessenen Polymerisationsgraden übereinstimmen.

Wir zogen hieraus zunächst den Schluß, daß in der nativen Cellulose leichter spaltbare Bindungen vorhanden sind, die bei der Auflösung in Phosphorsäure bereits gespalten werden, eine Auffassung, die auch von Ekenstam¹⁾ vertreten wird. Die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse geben jedoch eine einwandfreie Widerlegung dieser Annahme, denn jedesmal, wenn wir Cellulose in Phosphorsäure homogen aufgelöst hatten, fanden wir bis zu Polymerisationsgraden von 1500 hinauf eine normale, vom Polymerisationsgrad völlig unabhängige Konstante (vgl. Tab. 17). Man könnte ferner annehmen, daß in die Cellulosemoleküle der untersuchten (zum Teil gebleichten) Linterspräparate durch Oxydation empfindliche Stellen hineingebracht seien, die bei der Auflösung bereits aufgespalten würden²⁾. Nun zeigte sich aber, daß sämtliche Linterspräparate, wenn sie erst einmal in Phosphorsäure gelöst waren, innerhalb der Fehlergrenzen die normale Abbaukonstante besaßen, wie eine Anzahl derartiger Messungen zeigt, die in Tab. 20 zusammengestellt sind.³⁾ Es mußte sich

¹⁾ A. af Ekenstam, a. a. O.

²⁾ Estergruppen (vgl. Staudinger u. Sohn, a. a. O.) konnten diese allerdings nicht sein, da solche beim Auflösen in Schweizerlösung gespalten werden, also bereits bei der Bestimmung von P_0 nicht mehr vorhanden sind.

³⁾ Diese Versuche sind als Vorversuche zu betrachten und daher nicht so genau wie die in den vorigen Abschnitten mitgeteilten Hauptversuche. Der Mittelwert aus den Abbaukonstanten (Spalte 6) ist $15,9 \cdot 10^{-7}$; er liegt etwas höher als der der Messungen des vorigen Abschnittes ($14,5 \cdot 10^{-7}$). Diese Differenz erklärt sich dadurch, daß der Thermostat etwas anders eingestellt war.

also um einen Prozeß handeln, der nicht durch irgendwelche spezielle Gruppen im Molekül hervorgerufen wird, sondern der sich an den normalen Bindungen abspielt.

Tabelle 20
Abbauversuche mit Baumwollinters¹⁾

Versuch	Polym.Grad nativ in Schweizer- lösung	Behandlung	Polym.Grad der umgef. Cellulose in Schweizer- lösung	Polym.Grad in Phosphor- säure am Anfang der Messung	$K_{1,635}^{20} \cdot 10^7$
1	760	aus Phosphorsäure umgefällt	560	484	16,0
2	760	dasselbe, acetyliert und in 0,5 methy. NaOH verseift	555	494	16,5
3	1300	aus Schweizerlösung umgefällt	1200	517	16,4
4	1300	aus Phosphorsäure umgefällt	820	446	16,8
5	1535	aus Schweizerlösung umgefällt	1230	523	15,6
6	1535	aus Phosphorsäure umgefällt	700	591	16,3
7	1535	dasselbe, acetyliert u. verseift	730	610	15,8
8	1535	in Phosphorsäure abgebaut und ausgefällt	295	295	14,7
9	1535	dasselbe, acetyliert u. verseift	295	288	16,5
10	1535	hieraus Acetatfraktion verseift	280	283	16,1

Man muß demnach annehmen, daß beim Auflösen (und möglicherweise Ausfällen) der Cellulose ein stärkerer Angriff auf die glucosidischen Bindungen erfolgt. Dieses wäre in der Tat leicht zu verstehen. Die Auflösung der Cellulose (besonders die Bildung der Ekenstamschen Anlagerungsverbindung) ist eine stark exotherme Reaktion. Bei dieser wird daher in unmittelbarer Umgebung der Cellulosemoleküle eine größere Wärmemenge frei, die zur Abführung eine gewisse Zeit erfordert. In diesem Zeitintervall kann vorübergehend ein stärkerer Abbau vor sich gehen. Die hierdurch hervorgerufene Verkleinerung des Polymerisationsgrades ist natürlich um so größer, je höher der Polymerisationsgrad ist. Bei $\bar{P} < 500$ macht sich der zusätzliche Abbau kaum mehr bemerkbar. Rechnet man

¹⁾ Für die freundliche Überlassung der Linterspräparate danken wir der Firma Peter Tenning A.-G. (Glückstadt).

aus dem Abbau die Zahl der gespaltenen Bindungen aus, so ergibt sich, daß bei einer Auflösung etwa jede 2000. Bindung gespalten wird, unabhängig vom Polymerisationsgrad.

Auf diesen Effekt ist es auch zurückzuführen, daß die in Phosphorsäure gemessenen Polymerisationsgrade sehr oft tiefer liegen als die in Schweizerlösung gemessenen, wie ein Vergleich der 3. und 4. Spalte von Tab. 20 zeigt.

Die Tabelle gibt gleichzeitig Antwort auf die Frage, ob die Abbaukonstante von der Art des benutzten Präparates abhängt. In der Tabelle ist nur ein Teil der von uns gemachten Messungen angeführt. Versuche an einer Anzahl verschiedener Baumwoll- und Baumwollinterpräparate ergaben in allen Fällen die gleiche Abbaukonstante in Phosphorsäure. Darüber, ob in Cellulosen anderer Herkunft (etwa Zellstoffen aus Holz) noch andere als β -glucosidische Bindungen vorhanden sind, kann auf Grund unserer Messungen selbstverständlich nichts ausgesagt werden.

Die dritte oben erwähnte Frage, ob die polymeranaloge Umsetzung etwa die Bindungen im Cellulosemolekül verändert, so daß nicht mehr die ursprüngliche Konstante gefunden wird, kann auch auf Grund der Versuche in Tab. 20 beantwortet werden. Ein Vergleich der Versuche 1 und 2; 6 und 7; 8, 9 und 10 zeigt, daß die Acetylierung und nachfolgende Verseifung keine Veränderung der Abbaukonstanten hervorruft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir vielmals für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie gebührt unser verbindlichster Dank für gewährte Beihilfe.