

dritten Achse sämtliche 92 Elemente anfügt und in die Raumtabelle die Kombination einträgt. Stellt man die sechs Raumtabellen nicht neben-, sondern übereinander, dann kann man entweder die Salze oder die Nichtmetallmoleküle oder die Metalle übereinanderstellen und in einem einzigen Raumkörper vereinigen. Die räumlichen Modelle lassen erkennen, daß zwischen den verschiedenen Stoffklassen Grenzflächen existieren müssen, deren Festlegung Aufgabe der experimentalen Forschung sein wird.

III. Neue Aufgaben.

Die Aufgaben, die sich aus der mitgeteilten Systematik ergeben, sind namentlich folgende:

1. Es ist darnach zu forschen, ob es außer den in den Tabellen 1 und 2 genannten Bindungsklassen noch andere gibt, insbesondere auch noch unbekannte Kombinationen von mehreren Bindungsarten.

2. Die Untersuchungsmethoden zur Kennzeichnung der einzelnen Stoffklassen und zur Unterscheidung der verschiedenen Klassen voneinander sind auszubauen, u. a. auch, um festzustellen, ob es zwischen den verschiedenen Bindungsarten scharfe Grenzen oder allmähliche Übergänge oder beide Fälle gibt.

3. Die Lage der in vielen Fällen heute schon annehmenden scharfen Grenzen zwischen den Bereichen

der verschiedenen Stoffklassen ist festzustellen; außerdem ist die Abhängigkeit der Lage dieser Grenzen vom Bau der Verbindungen zu ermitteln.

4. Innerhalb der Bereiche der Verbindungen gleicher Bindungsart sind die Zusammenhänge von Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung zu erforschen, um Voraussagen über die Eigenschaften unbekannter Verbindungen vornehmen zu können.

Zusammenfassung.

Aus dem Periodischen System der Atome wird ein Periodisches System der chemischen Verbindungen vom Typus $A_m B_n$ abgeleitet. In diesem System wird erkennbar, daß und in welcher Weise die Elektronenzahlen der beiden Elemente mitbestimmend sind für die Bindungsart, die in der Verbindung vorliegt. Dementsprechend zeigt sich, daß alle Stoffe, die infolge gleicher Bindungsart zur gleichen Stoffklasse gehören, in dem Periodischen System der Verbindungen immer an entsprechenden Stellen liegen. Mit dem Periodischen System der Verbindungen wird eine neue Voraussetzung für die Erforschung des Zusammenhangs zwischen dem Bau der Atome mit den Eigenschaften der aus den Atomen gebildeten Verbindungen geschaffen, die neue Voraussagen und neue Problemstellungen erlaubt. [A. 1.]

Über die Acetylierung der Cellulose.

Von Dr.-Ing. D. KRÜGER und Dr. W. ROMAN.

(Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingeg. 28. Dezember 1933.)

Über die Acetylierung der Cellulose ist in der Literatur, besonders in Patentschriften, ein gewaltiges Beobachtungsmaterial niedergelegt. Die daraus abgeleiteten Vorstellungen über den Verlauf der Acetylierung und die Rolle des Katalysators, ohne den sich bekanntlich die vollständige Acetylierung der Cellulose bis zum Triacetat nicht erreichen läßt, gründen sich jedoch im wesentlichen auf Erfahrungen mit Schwefelsäure, weil diese früher in der Technik ausschließlich oder doch überwiegend als Katalysator benutzt wurde, und beschränken sich auch bei Schwefelsäure im allgemeinen auf die Bedingungen der Katalysatorkonzentration usw., die den praktisch üblichen Verhältnissen nahekommen. Über die Wirkung anderer Katalysatoren ist jedoch mit wenigen Ausnahmen ($ZnCl_2$, Methylaminsulfat¹⁾ und einige andere) kaum etwas bekannt, obwohl sie wichtig ist im Hinblick auf das Verständnis des Mechanismus der Säurewirkung bei der Acetylierung der Cellulose im homogenen oder heterogenen System; einseitige Berücksichtigung der Erfahrungen mit Schwefelsäure kann leicht zu Fehlschlüssen führen. So hat man aus der bekannten starken katalytischen Wirkung großer Mengen Schwefelsäure (5 bis 10%), wie sie den technischen Acetylierungsansätzen entsprechen, den Schluß gezogen, daß vielleicht die lösende Wirkung starker Schwefelsäure oder die Bildung von Sulfoacetaten eine Rolle spielt, daß es sich also gar nicht um eine echte Katalysatorwirkung handele. Die Irrigkeit dieser Auffassung ist bereits früher auf Grund von Versuchen über die Acetylierung der Cellulose mit Überchlorsäure als Katalysator dargetan²⁾ worden; die hohe Aktivität der Überchlorsäure und der Schwefelsäure wurde mit ihrer besonders ausgeprägten Fähigkeit zur Salzbildung, ihrer Protonenaktivität (*Brönsted*) in Zusammenhang gebracht. Im folgenden soll dieser Standpunkt

unter Heranziehung des Verhaltens noch anderer Säuren und von Perchlorsäuregemischen näher begründet werden.

In der Literatur sind zwar fast alle bekannteren anorganischen und einige organische Säuren als Katalysatoren für die Acetylierung der Cellulose vorgeschlagen worden. Die betreffenden Angaben der Patentliteratur sind aber zu wenig zuverlässig. Die dort niedergelegten Versuche lassen sich auch nicht ohne weiteres vergleichen, da quantitative Beziehungen zwischen der Acetylierungsgeschwindigkeit und der Säurekonzentration, der Temperatur oder den Mengen an Essigsäureanhydrid und Eisessig bisher nicht oder nur in speziellen Fällen bekannt³⁾ sind. So konnte sich bis in die neueste Zeit die Vorstellung erhalten, daß es sich bei der Säurewirkung auf die Acetylierung der Cellulose um eine reine Wasserstoffionenkatalyse handele und daß die katalytische Wirksamkeit der Säuren ihrer Stärke in wässriger Lösung entspreche. Tatsächlich zeigen jedoch die sogen. „starken Säuren“ bei der Acetylierung der Cellulose gewaltige Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit, indem die Wirkung von HCl und H_3PO_4 weit hinter denjenigen von $HClO_4$, H_2SO_4 und HJ zurückbleibt (vgl. Tabelle 1).

Sämtliche Versuche wurden mit gereinigten Baumwoll-Linters⁴⁾ und einem Gemisch von gleichen Teilen Essigsäureanhydrid (*Kahlbaum*, rein) und Eisessig (*Kahlbaum*, 99—100%) mit dem Verhältnis 4 Volumenteile Essigsäureanhydrid bzw. Eisessig auf 1 g Linters ausgeführt.

Der stärkste aller bisher bekannten Katalysatoren ist Überchlorsäure; dann folgt Schwefel-

¹⁾ Vgl. insbesondere *Ost*, diese Ztschr. 32, 66, 76, 82 [1919].

²⁾ Krüger u. Tschirch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1874 [1931].

³⁾ Vgl. Krüger, Celluloseacetate und die anderen organischen Ester der Cellulose, Dresden und Leipzig 1933.

⁴⁾ Für die gütige Überlassung der Linters sei an dieser Stelle der Fa. Peter Temming, Glückstadt i. Holstein, bestens gedankt.

Tabelle 1. Acetylierung von Baumwoll-Linters mit Essigsäure-anhydrid-Eisessig in Gegenwart verschiedener Katalysatorsäuren.

Katalysator	Katalysatormenge		Acetylierung: Essigsäure		
	g auf 5 g Linters	mol/l	Dauer h	Temp. °C	%
HClO_4	0,045	0,0113	24	20	62,1
HClO_4	0,0225	0,0056	24	20	58,2
HClO_4	0,0114	0,00285	24	32-33	46,7
HJ	0,433	0,085	25	28-35	62,3
HCl	0,348	0,237	144	33-35	30,9
HCl	0,174	0,119	25	28-35	18,9
HCl	0,035	0,024	144	33-35	18,6
$\text{H}_3\text{PO}_4^*)$	0,65	0,17	22	40	25,9
H_3PO_4	0,228	0,058	144	33	14,3
	—	—	144	36-37	6,2

*) Weitere Versuche mit H_3PO_4 vgl. Abb. 1.

säure⁵). Es ist dabei zu betonen⁶), daß bei den sehr geringen Konzentrationen dieser Säuren, die bereits ausreichen, um bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhte Temperatur in kurzer Zeit Essigsäuregehalte über 60% zu erreichen, die Acetylierungsgemische mit fortschreitender Acetylierung nicht in die üblichen klaren, viscosen Lösungen übergehen, sondern durchsichtige, mehr oder minder steife Gallerten darstellen, die manchmal noch Spuren der ursprünglichen Struktur der Fasern, allerdings in stark gequollenem Zustand, erkennen lassen. Die hochacetylierten Produkte sind aber trotzdem in Chloroform vollständig löslich, und diese Lösungen sind entsprechend der angewandten geringen Katalysatormenge sehr hoch viscos.

Jodwasserstoffsäure ist ebenfalls ein recht starker Katalysator der Celluloseacetylierung. Die HJ-haltigen Acetylierungsgemische sind jedoch, ebenso wie die damit hergestellten Celluloseacetate, durch ausgeschiedenes Jod braun oder gelb gefärbt. Man hat also hier damit zu rechnen, daß neben HJ auch Jod selbst katalytisch wirkt⁷.

Dagegen ist Chlorwasserstoffsäure nur ein relativ schwacher Katalysator. So werden auch in dem einzigen Patent, daß genauere Angaben über die Verwendung von HCl als Katalysator für die Acetylierung der Cellulose macht⁸), recht drastische Bedingungen angewandt (10% HCl, auf Cellulose berechnet, oder 0,3 mol/l; 12-24 h bei 70°⁹).

Mit Phosphorsäure als Katalysator lassen sich ebenfalls bei mäßiger Temperatur hochacetylierte, in Chloroform vollständig und mit hoher Viscosität lösliche Celluloseacetate herstellen, doch sind hierzu weit höhere Konzentrationen und erheblich längere Zeiten erforderlich als bei HClO_4 oder H_2SO_4 (vgl. Abb. 1)¹⁰.

⁵) Krüger u. Tschirch, Mellands Textilber. 13, 541 [1932].
*) Vgl. auch Krüger u. Tschirch, I. c.².

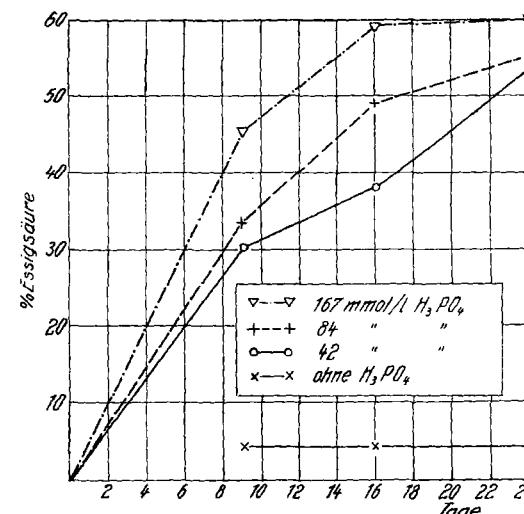
⁷) Vgl. Agfa, Brit. Pat. 22 237 (1911), Franz. Pat. 435 507 (1911).

⁸) Knoll & Co., D. R. P. 201 233 (1906), Amer. Pat. 891 218 (1908), Franz. Pat. 373 994 (1907), Brit. Pat. 2026 B (1907).

⁹) Nach Kodak (Amer. Pat. 1 878 988 [1929]) soll sich der nach den bisherigen Verfahren bei Verwendung von HCl als Katalysator eintretende Abbau der Cellulose vermeiden lassen, wenn man dem Acetylierungsgemisch ein Reduktionsmittel in Mengen von 0,01 bis 5% der vorhandenen HCl zusetzt. Über die Menge der HCl, Temperatur usw. enthält das Patent keine näheren Angaben.

¹⁰) Phosphorsäure wurde zuerst von Landsberg, Brit. Pat. 4886 (1902), Franz. Pat. 316 500 (1901), Öst. Pat. 17 456 (1902), als Katalysator für die Celluloseacetylierung vorgeschlagen. Gemische von Phosphorsäure und Schwefelsäure verwendet die Kodak Co. im Amer. Pat. 1 683 347 (1927) und späteren Patenten. Eine teilweise Acetylierung wird ferner nach Miles

Die Wirkung der Salpetersäure bei der Acetylierung der Cellulose läßt sich nicht ohne weiteres mit der Wirkung der anderen Säuren vergleichen, da Salpetersäure-Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemische in gewissen Konzentrationsbereichen instabil sind¹¹). Bemerkenswert ist, daß kleine Mengen HNO_3 die Wirkung gleichzeitig vorhandener H_2SO_4 herabsetzen¹²). Nach den Untersuchungen von Hantzsch¹³) ist anzunehmen, daß HNO_3 in Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemischen großenteils als Pseudosäure vorliegt. Die Herabsetzung der katalytischen Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von HNO_3 beruht dann wahrscheinlich auf teilweisem Übergang der Schwefelsäure in das salzartige Nitroniumsulfat¹⁴). In der Patentliteratur ist allerdings HNO_3 ebenfalls als Katalysator der Celluloseacetylierung empfohlen worden¹⁵). Auch aus dem Beispiel der Patentschrift geht jedoch hervor, daß HNO_3

Abb. 1. Acetylierung von Cellulose mit Essigsäureanhydrid-Eisessig (1:1) in Gegenwart von H_3PO_4 .

nur ein recht schwacher Katalysator sein kann, indem bei einem Zusatz von 6,5 bis 13% HNO_3 , dem nach 1 bis 3 Tagen nochmals ein Zusatz von 6,5% HNO_3 folgt, zur Auflösung der Cellulose insgesamt 4 bis 6 Tage bei 70° erforderlich sind.

Die großen Unterschiede in der Wirksamkeit der „starken“ Säuren HClO_4 , H_2SO_4 , HJ, HCl, H_3PO_4 ^{14a}) bei der Acetylierung der Cellulose durch Gemische von Essigsäureanhydrid und Eisessig beruhen — wenigstens der Hauptsache nach — nicht auf spezifischen Wirkungen der betreffenden Säure auf die Cellulose, sondern können im Sinne moderner Vorstellungen über die Säurefunktion¹⁵) erklärt werden. In wässriger Lösung werden die „star-

u. C. Dreyfus, Amer. Pat. 1 742 611 (1926) erzielt, wenn man Cellulose mit Gemischen von konzentrierter Phosphorsäure und Eisessig behandelt; vgl. auch Miles u. C. Dreyfus, Amer. Pat. 1 787 542 (1925); British Celanese, Brit. Pat. 263 810 (1926); C. Dreyfus, Amer. Pat. 1 872 700 (1926).

¹¹) Krüger, Cellulosechemie 11, 220 [1930].

¹²) Krüger, I. c.¹¹); vgl. ferner Forentin, Franz. Pat. 445 798 [1912].

¹³) Ztschr. Elektrochem. 29, 221 [1923]; 30, 194 [1924]; 31, 167 [1925]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1933 [1927]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205, 163 [1932].

¹⁴) Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 612, 941 [1925].

^{14a}) Wenigstens in ihrer 1. Dissoziationsstufe.

¹⁵) Brönsted, ebenda 61, 2149 [1928]; diese Ztschr. 43, 229 [1930]; Chem. Reviews 5, 231 [1928]; Hantzsch, I. c.^{13/14}); vgl. auch Hammett, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2666 [1928]; Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 13, 870 [1930]; 14, 1069 [1931]; Ulich, Ztschr. Elektrochem. 39, 483 [1933].

ken" Säuren wegen ihrer großen Tendenz zur Salzbildung schon bei relativ geringer Verdünnung nahezu vollständig als Hydroxoniumsalze gelöst und so durch die nivellierende, salzbildende Wirkung der Base Wasser zu fast gleich gut leitenden, gleich starken Elektrolyten; obwohl die wahre Stärke der Säuren sehr verschieden ist. In dem aus Essigsäureanhydrid und Eisessig bestehenden Medium, das bei der Celluloseacetylierung angewandt wird, werden dagegen Unterschiede in der Säurestärke viel deutlicher zur Geltung kommen, da hier an die Stelle des Wassers als Base die erheblich schwächer basische Essigsäure tritt, ebenso wie in den besonders von *Hall* und Mitarbeitern¹⁶⁾ eingehend untersuchten Eisessiglösungen. Die bei der Acetylierung der Cellulose gefundenen Unterschiede in der Wirksamkeit der anorganischen Säuren entsprechen im wesentlichen den Unterschieden in der wahre Stärke der sogen. „starken“ Säuren, d. h. in ihrer Protonenaktivität (*Brönsted*), die von anderen Autoren aus Katalyseversuchen im homogenen System, aus Indikatorgleichgewichten, aus elektrometrischen und colorimetrischen pH-Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln u. a. gefunden worden sind¹⁷⁾. Die Beobachtungen bei der Acetylierung der Cellulose lassen sich daher — wenigstens qualitativ — auch ohne Berücksichtigung des heterogenen Charakters der Reaktion¹⁸⁾ und ohne die Heranziehung spezieller Eigenschaften der Cellulose oder spezifischer Wirkungen der Säuren auf die Cellulose verstehen. Die hohe katalytische Aktivität der Überchloräure und Schwefelsäure beruht auf ihrer durch die Elektronenstruktur bedingten¹⁹⁾ außerordentlich starken Säurenatur, die sie befähigt, auch schwächsten Basen gegenüber als Protonen-Donator zu fungieren.

In Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemischen werden zwar die stärkeren Säuren in gewissem Grade elektrolytisch dissoziiert sein, indem Protonen an die „Base“ Essigsäure unter Bildung von Acetonium-Ionen abgegeben werden. Die katalytische Wirkung der Säuren bei der Celluloseacetylierung in Gemischen von Essigsäureanhydrid und Eisessig ist jedoch nicht auf die solvatisierten Protonen beschränkt, sondern umfaßt auch die undissoziierten Säuremoleküle, wobei die katalytische Wirksamkeit der undissoziierten Moleküle ihrerseits in der Reihenfolge abnehmender Protonenaffinität der Säuren fällt. Dagegen scheint dem Anion der starken Säuren keine oder nur eine sehr geringe katalytische Wirkung zuzukommen; denn z. B. NaClO_4 ist nahezu unwirksam (s. a. weiter unten).

Auch die katalytische Wirkung von Gemischen von Alkaliperchloraten mit „schwächeren“ Mineralsäuren bei der Celluloseacetylierung ist nur vom Standpunkt einer solchen

¹⁶⁾ *Hall* u. *Conant*, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 3047, 3062 [1927]. *Hall* u. *Werner*, ebenda 50, 2367 [1928]. *Hall*, Chem. Reviews 8, 191 [1931]. *Hall* u. *Voge*, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 239 [1933]. Vgl. auch *Davidson*, Chem. Reviews 8, 175 [1931]. *Hantzschi* u. *Langbein*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204, 193 [1932].

¹⁷⁾ *Brönsted*, I. c. ¹⁶⁾. *Hall* u. Mitarbeiter, I. c. ¹⁶⁾. *Conant* u. *Bramann*, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2305 [1928]. *Hantzschi*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 612 [1925]; 59, 1096 [1926]. *Hantzschi* u. *Weißgerber*, Ztschr. physikal. Chem. 125, 251 [1927]. *Hantzschi*, ebenda 134, 406 [1928]. *Hantzschi* u. *Voigt*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 970 [1929]. *Hantzschi* u. *Langbein*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204, 193 [1932]. *Goldschmidt*, Ztschr. physikal. Chem. 124, 23 [1926]. *Schreiner*, ebenda 111, 419 [1924], u. a.

¹⁸⁾ *Heß* u. *Trogus*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931].

¹⁹⁾ Vgl. *Koszel*, Ann. Physik (4) 49, 229 [1916]. *Fajans*, Naturwiss. 11, 165 [1923].

allgemeinen Auffassung der Säurekatalyse²⁰⁾ zu erklären. Nach *Krüger* ²¹⁾ kann Cellulose in den üblichen Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemischen bei Gegenwart von Alkaliperchlorat und Phosphorsäure vollständig acetyliert werden, obwohl NaClO_4 allein unwirksam ist²²⁾ und H_3PO_4 bei den angewandten Konzentrationen nur eine sehr geringe Wirkung ausübt (vgl. auch Tab. 1 und Abb. 1). Ähnliche Effekte beobachtet man auch, allerdings verschieden stark ausgeprägt, bei Gemischen von NaClO_4 und anderen sauer reagierenden Stoffen, z. B. HCl oder ZnCl_2 .

Tabelle 2.

Vers.	Säure g/4 cm ³	Na-Perchlorat g/4 cm ³	Temp. °C	Zeit h	Essigsäure %
Phosphorsäure					
119	0,065	0,17	—	40	22
110	0,018	0,046	0,0152	42	22,5
234	0,0228	0,058	—	33,4	144
233	0,0228	0,058	0,0175	0,036	33,4
Chlorzink					
120	0,31	0,57	—	40	27
121	0,31	0,57	0,030	0,062	40
126	0,186	0,34	—	60	12
124	0,186	0,34	0,0152	0,031	60
					12
					59,5

(„Chlorzinkessigsäure“) (vgl. Tab. 2). Diese Tatsache ist mit der landläufigen Vorstellung, daß für die Katalyse der Celluloseacetylierung die H-Ionen- (oder richtiger Acetonium-Ionen-) Konzentration im Acetylierungsgemisch maßgebend ist, nicht zu erklären. Denn die Gegenwart des Salzes einer anderen wesentlich stärkeren Säure kann die H-Ionen-Konzentration der phosphorsauren Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemische nicht erhöhen. Wohl könnte die H-Ionen-Aktivität der Gemische durch die Gegenwart von Salzen vergrößert werden. Dieser schon von *Arrhenius* bei der Rohrzuckerinversion diskutierte²³⁾, später von zahlreichen Forschern, insbesondere von *Brönsted* und Mitarbeitern eingehend untersuchte „primäre Salzeffekt“ wird zwar in Eisessig-Essigsäureanhydrid wegen der wesentlich niedrigeren Dielektrizitätskonstante in stärkerem Maße hervortreten als in Wasser²⁴⁾. Quantitative theoretische Voraussagen über die Größe des zu erwartenden Effektes im vorliegenden Fall sind allerdings nicht möglich, da eine befriedigende Theorie der konzentrierten Lösungen, bei denen die vereinfachenden Voraussetzungen der *Debye-Hückelschen* Theorie nicht mehr statthaft sind, noch nicht existiert²⁵⁾. Trotzdem läßt sich auf Grund unserer Versuche schon jetzt mit Sicherheit sagen, daß die Erhöhung der katalytischen Aktivität von Phosphorsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemischen durch NaClO_4 kein „primärer Salzeffekt“ ist. Andernfalls müßten nämlich andere 1-1-wertige Salze in gleicher

²⁰⁾ *Brönsted* u. *Petersen*, Ztschr. physikal. Chem. 108, 185 [1924]. *Brönsted* u. *Duus*, ebenda 117, 299 [1925]. *Brönsted* u. *Teeter*, Journ. physical Chem. 28, 579 [1924]. *Brönsted* u. *Guggenheim*, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2554 [1924]. *Brönsted*, Trans. Faraday Soc. 24, 630 [1928]; Chem. Reviews 5, 231 [1928]. *Brönsted* u. *Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc. 25, 59 [1928]. *Brönsted* u. *Bell*, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2478 [1931]. *Brönsted* u. *Vance*, Ztschr. physikal. Chem. (A) 163, 240 [1933]. Vgl. auch *Dawson*, I. c.²⁰⁾. *Kolthoff*, Chem. Weekbl. 28, 110 [1931].

²¹⁾ Übertr. an Schering-Kahlbaum, D. R. P. 531 276 (1928).

²²⁾ *Kodak Comp.*, Amer. Pat. 1 645 915 (1927).

²³⁾ *Wi. Ostwald*, Ztschr. physikal. Chem. 1, 133 [1887]. *Arrhenius*, ebenda 1, 246 [1887].

²⁴⁾ Vgl. auch *Brönsted* u. *Bell*, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2478 [1931].

²⁵⁾ Vgl. *Falkenhagen*, Elektrolyte, Leipzig 1932, S. 250 ff.

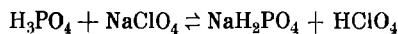
molarer Konzentration Effekte von gleicher Größenordnung geben wie NaClO_4 . Dies ist aber keineswegs der Fall (vgl. Tab. 3); von den untersuchten Salzen — die Zahl der verwendbaren Salze wird durch die geringe

Tabelle 3. Acetylierung von Cellulose durch Gemische von Phosphorsäure (0,18% auf Cellulose berechnet, 2,5 mmol/l) und Salzen. — 7 Tage bei 34—36°.

Salz	Salz-Konzentration	% Essigsäure
—	—	7,8
LiCl	0,135 mol/l	13,4
Na-Benzolsulfonat	0,131 mol/l	4,0
Na-Trichloracetat	0,131 mol/l	3,6
NaClO_4	0,131 mol/l	29,5
NaClO ₄ in Abwesenheit von H_3PO_4 . . .	Gesätt. Lösung in Essigsäure-anhydrid-Eisessig (1:1)	13,9

Löslichkeit der meisten Salze in Essigsäureanhydrid-Eisessig²⁶⁾ sehr beschränkt — ist nur NaClO_4 wirksam.

Man kann dies kaum anders erklären, als daß sich in den Eisessig-Essigsäureanhydrid-Phosphorsäure-Perchlorat-Gemischen ein Gleichgewicht:



einstellt und daß die, wenn auch in geringer Menge vorhandene freie Überchlorsäure, d. h. die Menge und das sogenannte HClO_4 -Moleküle, für die katalytische Wirkung der Gemische von Phosphorsäure und Alkali-perchlorat verantwortlich sind.

In Acetylierungsansätzen, die zu beträchtlichen Anteilen indifferente Lösungsmittel (Benzol) enthalten, wird die Wirkung der undissozierten Säuremoleküle gegenüber der Wirkung solvatisierter Protonen noch mehr hervortreten. Eigene Beobachtungen zeigten, daß tatsächlich unter diesen Bedingungen die Überlegenheit der Überchlorsäure gegenüber der Schwefelsäure noch deutlicher in Erscheinung tritt als bei der Acetylierung in Essigsäure-anhydrid-Eisessig.

²⁶⁾ Über die Löslichkeit von Salzen in Eisessig vgl. Davidson, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1890 [1928]; Davidson u. Geer, ebenda 55, 642 [1933].

Den Mechanismus der Säurewirkung bei der Acetylierung der Cellulose wird man daher nach den oben mitgeteilten Ergebnissen und früheren Arbeiten des einen von uns^{2, 5)} im Sinne der erweiterten protolytischen Theorie der Katalyse von Brönsted so zu verstehen haben, daß die Katalysatorsäure unter Abgabe eines Protons mit der Cellulose einen salzartigen „kritischen Komplex“ bildet, der dann weiter reagiert, wobei als Träger der basischen Eigenschaften des Cellulosemoleküls die Brückensauerstoffatome annehmen sind. Außer der Cellulose dürfte auch das Essigsäureanhydrid zur Bildung solcher reaktionsfähiger Komplexe mit den Säuremolekülen befähigt sein (zu denen nach der erweiterten Brönstedschen Definition des Säurebegriffes sowohl die undissozierten Moleküle der Katalysatorsäure als auch die Acetoniumionen zu rechnen sind). Die Auflösung der Cellulose als Acetat, die beim Acetylieren mit hinreichenden Konzentrationen an Acetatlösungsmittel (Eisessig) dann eintritt, wenn ein gewisser Acetylierungsgrad überschritten wird, ist auch bei Verwendung saurer Katalysatoren weder Voraussetzung noch Kriterium für eine vollständige Acetylierung und kann daher auch nicht die Grundlage für allgemeine Vorstellungen über den Mechanismus der Säurewirkung bilden. Ebensowenig darf die niedrigere Viscosität der üblichen technischen Celluloseacetate und ähnlicher Präparate dazu verleiten, einen Abbau der Cellulose als typisch für den Acetylierungsvorgang zu betrachten.

Zusammenfassung.

Es wird die Katalysatorwirkung von Säuren bei der Acetylierung der Cellulose in Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemischen an Hand der Literatur und eigener Versuche diskutiert. Auf Grund neuer Ergebnisse mit HJ, HCl, HClO_4 , H_3PO_4 und besonders $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaClO}_4$ wird in Anlehnung an die Brönstedsche Theorie der Säurewirkung wahrscheinlich gemacht, daß die Acetylierung der Cellulose in ähnlicher Weise wie zahlreiche chemische Reaktionen über einen salzartigen „kritischen Komplex“ verläuft, den die basischen Teile der Cellulosemoleküle (wahrscheinlich die Brückensauerstoffatome) mit der Katalysatorsäure bilden, und daß undissozierte Säuremoleküle an dem katalytischen Effekt maßgebend beteiligt sind.

[A. 139.]

Hydroxoverbindungen.

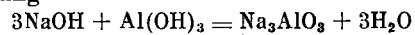
Von Prof. Dr. H. BINTZINGER und J. WALLACH, Jena.

(Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.)

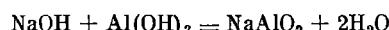
(Eingeg. 24. November 1933.)

Vortragten in der Fachgruppe für Anorganische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

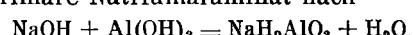
Die beim Auflösen der sogenannten amphoteren Hydroxyde in Lösungen starker Basen eintretende Reaktion wurde bisher fast allgemein als Neutralisationsreaktion angesprochen, bei der unter Wasseraustritt Salzbildung zwischen der starken Base und dem als schwache Säure aufgefaßten amphoteren Hydroxyd eintritt. Die hauptsächlichste Frage bei den auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen galt dem Molverhältnis der an der Reaktion beteiligten Stoffe, etwa ob nach der Gleichung



Natriumaluminat entsteht oder das Natriummetaluminat nach

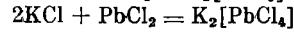
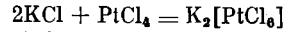


bzw. das primäre Natriumaluminat nach

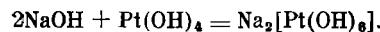


Vom Standpunkt der Komplexchemie aus liegt es aber viel näher, die Reaktion zwischen starker Base und amphoteren Hydroxyd der Art nach einzurichten in die

Gruppe der Reaktionen, bei denen aus zwei oder mehr Verbindungen erster Ordnung eine Anlagerungsverbindung, also eine Verbindung höherer Ordnung entsteht, wie dies z. B. bei der Bildung von Halogenverbindungen aus zwei Halogeniden der Fall ist. Entsprechend den Vorgängen



würden beim Lösen der amphoteren Hydroxyde in starken Basen Hydroxoverbindungen sich bilden, also z. B. Natrium-hexahydroxo-plateat beim Auflösen von Platin(4)hydroxyd in Natronlauge:



Diese Auffassung, die zuerst von P. Pfeiffer¹⁾ im Anschluß an die Arbeiten von Miolati und Bellucci²⁾

¹⁾ P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4036 [1908].

²⁾ A. Miolati u. E. Bellucci, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 22, 445 [1900]; 26, 209 [1901]; 33, 251 [1903]; 44, 168 [1905].