

**55. G. V. Schulz: Über die Kinetik des oxydativen Celluloseabbaus
in Schweizerlösung*).**

(Experimentell bearbeitet von Gertrud Sing.)

[Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.]
(Eingegangen am 21. September 1946.)

Native Baumwollellulose vom Polymerisationsgrad 3300 wird in Schweizerlösung durch Hindurchblasen von Luft bzw. Sauerstoff unter definierten Bedingungen abgebaut und die zeitliche Abnahme des (osmometrischen) Polymerisationsgrades verfolgt. Gleichungen werden abgeleitet, um aus dem zeitlichen Gang des Polymerisationsgrades auf den Reaktionsmechanismus zu schließen und die Geschwindigkeitskonstante der jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion zu berechnen.

Es zeigt sich, daß die Cellulosekette neben den normalen β -glucosidischen Bindungen noch mindestens 2 Sorten schneller spaltbarer Bindungen enthält, welche als A'- und A''-Bindungen unterschieden werden. Es liegen im ganzen also mindestens 3 Sorten von Bindungen vor:

A'-Bindungen, welche nach der 1. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 8.6 kcal spalten. In einem Cellulosemolekül sind 2—3 derartige Bindungen enthalten.

A''-Bindungen, für welche sich ein zweistufiges Reaktionsschema ergibt. Sie kommen in etwa gleicher Anzahl vor wie die A'-Bindungen. Insgesamt sind 5 A-Bindungen in einer Cellulosekette vom Polymerisationsgrad 3300 enthalten.

B-Bindungen, welche nach der 0. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 19 kcal spalten. Es sind die normalen β -glucosidischen Bindungen.

Da sich die verschiedenen Bindungen in der Reaktionsordnung und in der Aktivierungsenergie unterscheiden, kann man durch Veränderung der Konzentration und der Temperatur ihr gegenseitiges Geschwindigkeitsverhältnis bedeutend verschieben. Unter „normalen“ Bedingungen unterscheiden sich die Geschwindigkeiten um 3 bis 4 Größenordnungen.

Die Geschwindigkeitsversuche stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Fraktionierversuchen. Letztere zeigen, daß die schneller spaltenden Bindungen regelmäßige Abstände in der Kette haben. — Es wird versucht, ein chemisches Modell des Spaltungsvorganges aufzustellen.

I. Einleitung.

In den letzten Jahren konnte durch eine Reihe von Arbeiten*) 1) 2) 3) nachgewiesen werden, daß im Molekül der nativen Cellulose neben den hauptsächlich vorkommenden β -glucosidischen Bindungen noch andersartige Bindungen in geringer Menge enthalten

*) Zur Kinetik des Abbaus von Kettenmolekülen, V. Mitteil.; IV. Mitteil.: Ztschr. physik. Chem. [B] 52, 49 [1942]. Die hier beschriebenen Versuche wurden in den Jahren 1943 und 1944 im Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock ausgeführt. Ein Teil von ihnen ist bereits an anderer Stelle (Ztschr. f. Naturforsch. 1, 268 [1946]) vorläufig veröffentlicht.

1) G. V. Schulz und E. Husemann, Ztschr. physik. Chem. [B] 52, 23 [1943].

2) E. Husemann, Cellulosechemie 1944, 132.

3) G. V. Schulz und E. Husemann, Ztschr. f. Naturforsch. 1, 268 [1946].

sind. Da letztere unter dem Einfluß verschiedener Agentien leichter aufgespalten werden als die β -glucosidische Bindung („Lockstellen“), haben sie trotz ihrer geringen Anzahl einen beträchtlichen Einfluß auf die chemische Stabilität des Gesamt moleküls und damit auch auf die Widerstandsfähigkeit der aus Cellulose aufgebauten natürlichen und künstlichen Fasern. Das Vorkommen dieser andersartigen Bindungen machte sich bei unseren bisherigen Versuchen dadurch bemerkbar, daß abgebaute Cellulosen eine sehr viel einheitlichere Molekülgröße haben, als bei Vorliegen von nur einer Art von Bindungen, welche nach statistischen Gesetzen spalten, zu erwarten wäre. Aus diesem Befund ist gleichzeitig zu schließen, daß die leichter spaltbaren Bindungen in regelmäßigen Abständen angeordnet sind, so daß das Cellulosemolekül unter geeigneten Umständen überwiegend in Bruchstücke gleicher Länge zerfällt. Wie E. Husemann⁴⁾ auf elektronenoptischem Weg nachwies, stehen diese im Einzelmolekül auftretenden Perioden mit übermolekularen Zellstrukturen in engem Zusammenhang.

Das Cellulosemolekül ist demnach nicht — wie man meist annahm — eine Aneinanderreihung beliebig vieler Glucosereste in β -glucosidischer Bindung, sondern es ist nach einem architektonischen Plan aufgebaut. Dieser äußert sich in den großen Perioden, nach denen die speziellen Bindungen angeordnet sind, und der einheitlichen Länge des Gesamt moleküls. Trotz der andersartigen Bausteine besteht demnach eine Verwandtschaft zwischen der Cellulose (und wahrscheinlich auch anderen Polysacchariden) und den Proteinen, deren bis ins einzelne gehende Periodenstruktur durch die Arbeiten zahlreicher Forscher aufgefunden wurde.

Aus dem oben beschriebenen Befund erwächst die Aufgabe, auch auf reaktionskinetischem Wege die schneller spaltenden Bindungen zu erfassen. Von größter technischer Bedeutung wäre es insbesondere, die Rolle dieser Sondergruppen beim heterogenen Faserabbau zu erforschen. Die bisherigen Ergebnisse sind nicht völlig eindeutig. Wären sämtliche Bindungen im Cellulosemolekül gleichartig, so sollte der chemische Abbau nach der ersten Ordnung verlaufen, und das mittlere Molekulargewicht nach einer von A. af Ekenstam⁵⁾ abgeleiteten Formel mit der Zeit abnehmen. Untersuchungen von Ekenstam selbst über den hydrolytischen Abbau der Cellulose in Phosphorsäure schienen bereits auf das Vorhandensein rascher spaltender Bindungen hinzuweisen. Allerdings können gegen diese Versuche noch Einwände erhoben werden⁶⁾. O. Eisenhut und E. Schwartz zeigten dann, daß beim heterogenen Abbau außerst starke Abweichungen von der Ekenstamschen Formel auftreten⁷⁾. Bei derartigen Versuchen ist es allerdings nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob diese Abweichungen auf einer besonderen Struktur der Moleküle oder der Art ihres übermolekularen Zusammenhangs beruhen. Um diese Fragen zu klären, ist es notwendig, den Abbau zunächst in homogener Lösung zu untersuchen, da in diesem Zustand die Moleküle in isolierter Form vorliegen und daher die Kinetik ihres Abbauvorganges in eindeutiger Weise auf die Molekülstruktur zurückführbar ist.

Es stehen vor allem 2 Abbauarten zur Verfügung, bei welchen angenommen werden kann, daß eine homogene Reaktion vorliegt: Der hydrolytische Abbau in konzentrierten starken Säuren und der oxydative Abbau in Schweizerlösung. Im folgenden wird über unsere Untersuchung der letztgenannten Abbauart berichtet. Unser Ziel ist, die schneller spaltenden Gruppen durch direkte reaktionskinetische Versuche nachzuweisen, und die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Gruppen unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen. Durch Vergleich mit Modellsubstanzen und durch Untersuchung des Einflusses, den definierte chemische Eingriffe auf den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten haben, hoffen wir, die chemische Natur dieser Sondergruppen ermitteln zu können.

⁴⁾ E. Husemann und A. Carnap, Journ. makromol. Chem. 1, 16 [1943]; Naturwiss. 32, 79 [1944].

⁵⁾ Über Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936.

⁶⁾ G. V. Schulz und Hj. Löhmann, Journ. prakt. Chem. [2] 157, 238 [1940].

⁷⁾ Angew. Chem. 55, 380 [1942].

II. Durchführung und Auswertung der Versuche.

a) Das Ausgangsmaterial: Wir benutzten Cellulose aus amerikanischer Baumwolle. Diese erschien uns als besonders geeignetes Material zur Ausarbeitung einer neuen Methode, da sie von vielen Bearbeitern sehr eingehend untersucht worden ist. Wir reinigten die Baumwolle, indem wir sie 3 Stdn. mit Aceton extrahierten, sodann das Aceton durch Wasser verdrängten und mit 2-proz. Natronlauge unter Stickstoff zum Sieden erhitzen. Der Natronlauge wurde 1% Natriumdithionit zugestellt, um jeden Sauerstoffeinfluß zu beseitigen. Hierauf wurde 48 Stdn. gewässert, je 3—4 Stdn. mit Aceton und Benzol extrahiert, darauf das Benzol durch Äther verdrängt und schließlich bei 35—40° im Vakuum-Trockenschrank 24 Stdn. getrocknet.

Nach früheren Untersuchungen¹⁾ ist die so gewonnene Baumwolle von fast völlig einheitlicher Molekülgröße und hat einen Polymerisationsgrad von ungefähr 3200. Leider konnten wir einen so hohen Polymerisationsgrad bisher nicht osmotisch messen. Wir ermittelten ihn daher viscosimetrisch, indem wir die Gültigkeit der Staudingerschen Viscositätsgleichung voraussetzten. Das ist in diesem Fall deshalb berechtigt, weil sich aus sehr sorgfältigen vergleichenden osmotischen und viscosimetrischen Messungen an fraktionierten Nitrocellulosen eine ausgezeichnete Gültigkeit dieser Gleichung bis zum Polymerisationsgrad 1200, also über etwa 3 Größenordnungen ergeben hatte²⁾.

Nach Versuchen mit der Ultrazentrifuge von N. Gralén³⁾ scheint native Cellulose aus Baumwolle einen wesentlich höheren Polymerisationsgrad, nämlich etwa 10000 zu haben. Wir können jedoch diesen Wert für unsere Versuche nicht verwenden, da die Baumwolle bei den Gralénschen Versuchen nicht gereinigt wurde. Es ist daher anzunehmen, daß die Gralénsche Cellulose noch Ligninreste enthielt (oder auch andere „Kittsubstanzen“), die mehrere Celluloseketten in ziemlich undefinierter Weise aneinanderknüpfen. Das wird auch durch die sehr ausgeprägte molekulare Uneinheitlichkeit der Gralénschen Cellulose nahegelegt. Wir möchten die nach der Reinigung vorliegenden, einheitlichen Cellulosemoleküle vom Polymerisationsgrad 3200 als Elementarketten bezeichnen und sehen es als unsere Aufgabe an, zunächst den inneren Aufbau dieser Elementarketten zu erforschen. Außerdem ist geplant, mit Hilfe einer in unserem Institut im Aufbau begriffenen Ultrazentrifuge Anschluß an die Gralénschen Messungen zu gewinnen.

Die Ausgangslösung für unsere Versuche wurde nach der von Staudinger und Mitarbeitern¹⁰⁾ ausgearbeiteten Methode hergestellt, indem wir gereinigte Baumwolle unter strengem Ausschuß von Sauerstoff in Schweizerlösung auflösten. Es wurde 25-proz. Ammoniaklösung von Merck (p. a., Nr. 5432) verwendet. Die Lösung enthält in 250 ccm 2.44 g Kupferhydroxyd und 100 mg Kupfer(I)-chlorid. Letzteres diente zur Beseitigung von Sauerstoffsäuren.

Vor jedem Versuch wurde eine Probe unter Stickstoff entnommen und die Viscositätszahl der Cellulose bestimmt. Wir erhielten dabei Werte zwischen 1.1 und 1.3. Bei Verwendung der für fraktionierte Cellulosen gültigen K_m -Konstante von 3.5×10^{-4} erhält man hierbei Polymerisationsgrade zwischen 3000 und 3600. Wir verwendeten als Ausgangswert einheitlich 3300. Schwankungen von $\pm 10\%$ haben keinen nennenswerten Einfluß auf das Versuchsergebnis.

b) Versuchsmethodik: Abbild. 1 zeigt die Versuchsanordnung, nach welcher der Abbau vorgenommen wurde. Im Reaktionsgefäß R befindet sich die zu untersuchende Lösung (100 bis 200 ccm). Durch die Glasfritte F strömt mit Ammoniakgas gesättigter Sauerstoff, welcher die Lösung in kräftiger Bewegung hält und nach Verlassen des Reaktionsgefäßes durch die mit Säure gefüllten Wäscher W_4 und W_5 an die Atmosphäre tritt. Durch einen seitlichen mit Normalschliff versehenen Stutzen können aus R Proben entnommen werden. Durch das Regulierventil einer den Sauerstoff liefernden Stahlflasche

¹⁾ E. Husemann und G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. [B] 52, 1 [1942]; G. V. Schulz, Journ. makromol. Chem. 1, 146 [1943].

²⁾ Dissertat. Uppsala 1944.

³⁾ H. Staudinger und K. Feuerstein, A. 526, 72 [1936].

kann mit Hilfe eines geeichten Strömungsmanometers St ein bestimmter Sauerstoffstrom eingestellt werden. Drei zwischen Stahlflasche und Manometer eingeschaltete Wäscher,

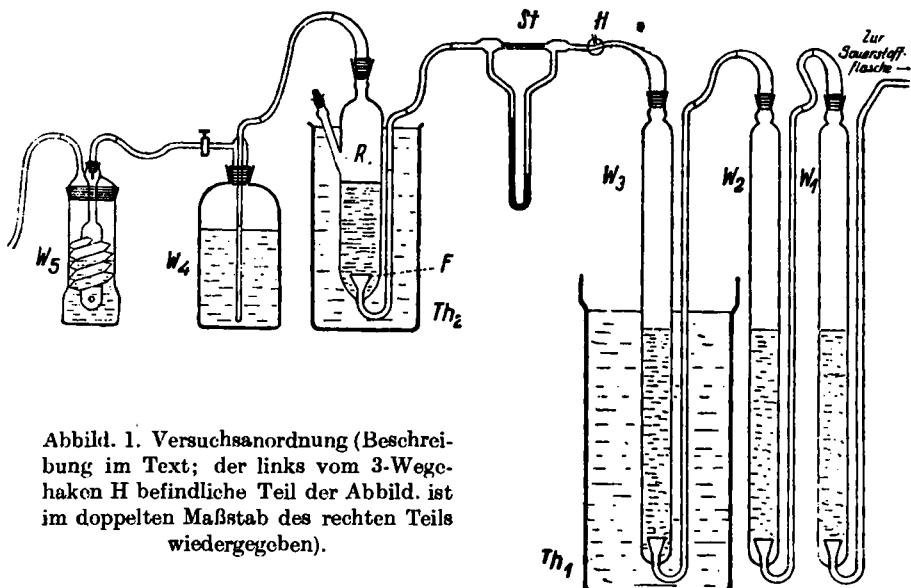


Abbildung 1. Versuchsanordnung (Beschreibung im Text; der links vom 3-Wegehaken H befindliche Teil der Abbild. ist im doppelten Maßstab des rechten Teils wiedergegeben).

W_1 , W_2 und W_3 , in welchen sich die gleiche Ammoniaklösung befindet wie im Reaktionsgefäß, sorgen dafür, daß sich der Sauerstoff mit Ammoniak des richtigen Partialdruckes sättigt, so daß die Ammoniak-Konzentration im Reaktionsgefäß während des Versuches konstant bleibt. Das direkt vor dem Manometer eingeschaltete Waschgefäß W_3 und das Reaktionsgefäß befinden sich in Thermostaten, die auf gleicher Temperatur gehalten werden. Während der Messung und nach ihrem Abschluß wird an herausgenommenen Proben die Dichte der Lösung pyknometrisch bestimmt. Versuche, bei denen die Dichte nicht konstant geblieben war, wurden verworfen.

Beim Abbau mit Luft an Stelle von Sauerstoff wurde durch die 3 dem Strömungsmanometer St vorgeschalteten Wäscher vom linken Ende der Apparatur her ein konstanter Luftstrom mittels eines schwachen durch eine Wasserstrahlpumpe hergestellten Vakuums durch die Lösung gesaugt.

Durchführung der Versuche: Das Reaktionsgefäß wurde durch den oberen Stutzen gefüllt und dann sofort der Sauerstoff- (bzw. Luft-) Strom angestellt. Nach bestimmten Zeiten wurde der Sauerstoffstrom durch Öffnen des zwischen dem 3. Wäscher und dem Manometer befindlichen 3-Wegehahnes H unterbrochen und eine Probe von 10 ccm durch den seitlichen Stutzen entnommen. Die Probe wurde in 10 ccm Schweizerlösung eingegossen, welche 50 mg Kupfer(I)-chlorid enthielt und sich in einem Kölbchen unter Stickstoff befand. Das Kupfer(I)-chlorid absorbiert momentan den in Lösung noch vorhandenen Sauerstoff und unterbricht damit die Abbaureaktion. Wir überzeugten uns durch Versuche mit einem lichtelektrischen Colorimeter (Hellige) davon, daß Sauerstoff in kupfer(I)-chlorid-haltiger Schweizerlösung nach höchstens 20 sck. vollständig verbraucht ist.

Während jeder Probeentnahme war der Sauerstoffstrom etwa eine Minute unterbrochen. Da bei Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr, wie viscosimetrische Versuche zeigten, die Abbaugeschwindigkeit sofort sehr stark zurückgeht, wurden von der gesamten Versuchszeit je Probeentnahme 0.5 Minuten abgezogen. Waren beispielsweise nach 100 Min. 8 Entnahmen erfolgt, so wurde als Reaktionszeit 96 Min. eingesetzt.

Tafel 1. Zeitlicher Verlauf der Viscositätszahl (Reproduzierbarkeit)
(Abbau mit Sauerstoff bei 0°; c = 2 g/l; Rührung mit 10 ccm/sec.).

Abbauzeit	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Vers. 4	Mittel
0'	1.25	1.17	1.22	1.17	1.202
4.5'	0.561	0.518	0.560	0.529	0.542
9'	0.344	0.308	(0.464)	0.346	0.333
13.5'	0.246	0.219	0.244	0.253	0.241
18.0'	0.181	0.179	0.185	0.199	0.186
27.5'	0.139	0.133	(0.167)	0.148	0.140
47.0'	0.091	0.085	0.100	0.106	0.096
66.5'	0.076	0.074	0.079	0.084	0.078
96'	0.054	0.049	0.054	0.057	0.054

Als Maß des Abbaus diente der Polymerisationsgrad der Cellulose. Dieser wurde viscosimetrisch mit der im Freiburger Chemischen Laboratorium entwickelten Apparatur bestimmt¹¹⁾. Die Messungen wurden unter sorgfältigem Sauerstoffausschluß ausgeführt, wobei wir Reinstickstoff der Fa. Osram verwendeten. Letzterer ist, wie wir uns überzeugten, als praktisch vollkommen sauerstofffrei anzusehen.

Die Reproduzierbarkeit der so durchgeführten Versuche ist, wie die Tafel 1 zeigt, befriedigend. In dieser sind 4 unabhängig voneinander angesetzte Versuche dargestellt.

c) Berechnung des Polymerisationsgrades aus der Viscositätszahl: Die Viscositätszahl ist der durch die Gleichung

$$Z_\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}/c}{c} \quad (1)$$

definierte Grenzwert (Konzentration c in g/l). Man kann sie, wie in einer früheren Arbeit¹²⁾ gezeigt wurde, aus der gemessenen spezifischen Viscosität η_{sp} nach der Gleichung

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0.28\eta_{sp}} \quad (2)$$

ausrechnen.

Kommt es nicht auf größte Genauigkeit an, so kann man den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P} aus Z_η nach der Staudingerschen Gleichung

$$\bar{P} = Z_\eta / K_m \quad (3)$$

ausrechnen, wobei $K_m = 5 \times 10^{-4}$ gesetzt wird. Für genau Bestimmungen an unfraktionierten Präparaten ist aber diese Auswertungsart nicht geeignet, da die molekulare Uneinheitlichkeit der Cellulose im Verlaufe des Abbaus Schwankungen unterliegt, die sich auf den osmotischen und den viscosimetrischen Durchschnittswert des Polymerisationsgrades in verschiedener Weise auswirken. Die Staudingersche Gleichung gilt dann nicht mehr genau, besonders wenn es auf den wahren mittleren Polymerisationsgrad ankommt, der mit dem osmotischen Durchschnittswert übereinstimmt¹³⁾. Um auch in solchen Fällen aus der Viscositätszahl den mittleren Polymerisationsgrad zu erhalten, muß man an einer Reihe verschieden stark abgebauter Cellulosen die beiden Größen durch osmometrische und viscosimetrische Messungen bestimmen, so daß man eine Reihe zusammengehöriger Z_η - und \bar{P} -Werte erhält. Bei graphischer Auftragung einer solchen Meßreihe erhält man eine Kurve, die als Eichkurve der Z_η -Werte anzusehen ist, so daß man aus ihr den

¹¹⁾ H. Staudinger und H. B. Ritzenthaler, B. 68, 1225 [1935]; H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. 526, 72 [1936].

¹²⁾ E. Husemann und G. V. Schulz, Journ. makromol. Chem. 1, 197 [1943].

¹³⁾ G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. [B] 32, 27 [1936]; 47, 155 [1940]; Journ. makromol. Chem. 1, 131 [1943].

zu jedem Z_η -Wert gehörenden mittleren Polymerisationsgrad ablesen kann.

Eine solche Meßreihe an Cellulosen, die durch oxydative Abbau von Baumwollecellulose in Schweizerlösung erhalten wurden, ist von E. Husemann und M. Göcke¹⁴⁾ bestimmt worden. Das Ergebnis ist in der Abbild. 2 graphisch dargestellt. Nach dieser Kurve haben wir aus unseren gemessenen Z_η -Werten die mittleren Polymerisationsgrade entnommen.

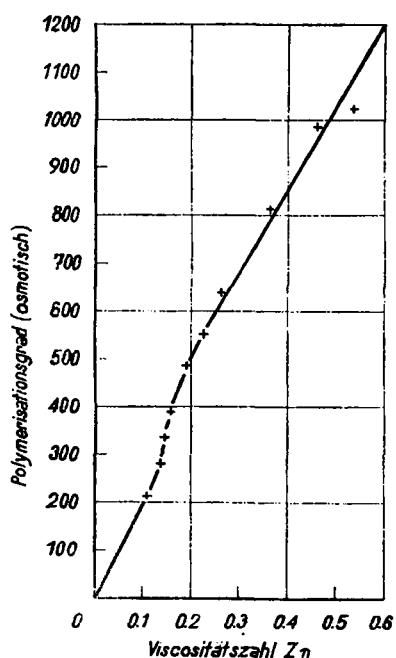


Abbildung 2. Beziehung zwischen mittlerem Polymerisationsgrad (osmotisch) und Viscositätszahl Z_η bei oxydativ abgebauter Baumwollecellulose nach E. Husemann und M. Göcke¹⁴⁾.

d) Ausrechnung der Geschwindigkeitskonstanten: Befinden sich im Liter Lösung n Mol spaltbarer Bindungen, so gilt, wenn die Reaktion nach der 0. Ordnung verläuft,

$$\frac{dn}{dt} = - k_0 , \quad (4)$$

wenn sie nach der 1. Ordnung verläuft,

$$\frac{dn}{dt} = k_1 n \quad (5)$$

Im Maße wie die Bindungen gespalten werden, nimmt der mittlere Polymerisationsgrad ab. Eine einfache Rechnung²⁾ zeigt, daß dann bei Gültigkeit von (4) die zeitliche Abnahme des Polymerisationsgrades nach der Gleichung

$$k_0 = \frac{c_2}{t} \left(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \right) \quad (6)$$

vor sich geht. Bei 1. Ordnung der Abbaureaktion erhält man aus (5)

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1 - 1/P_0}{1 - 1/P_t} , \quad (7a)$$

¹⁴⁾ E. Husemann u. M. Göcke, Makromol. Chem., im Druck.

¹⁵⁾ Vergl. H. Staudinger und R. Mohr, B. **70**, 2296 [1937].

¹⁶⁾ Vergl. die Arbeiten Fußn. ²⁾ und ³⁾, besonders Tafel 3 der zweitgenannten Arbeit.

was sich für große Polymerisationsgrade ($\bar{P} \gg 1$) noch vereinfacht zu

$$k_I = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{\bar{P}_t} - \frac{1}{\bar{P}_0} \right). \quad (7b)$$

Hierin ist c_g die Konzentration in Grundmol/l (in unserem Fall Glucoseeinheiten/l), \bar{P}_0 der Polymerisationsgrad vor Beginn des Abbaus, \bar{P}_t der nach einer Abbauzeit von t Min. erhaltene mittlere Polymerisationsgrad. Es sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei reaktionskinetischen Rechnungen nur der wahre Mittelwert des Polymerisationsgrades verwendet werden darf. Die Benutzung anderer Durchschnittswerte führt zu Fehlern.

Gleichung 7b wurde bereits von Ekenstam⁶⁾ verwendet. Über ihre Genauigkeit vergl. G. V. Schulz und Hj. Löhmann⁶⁾.

Ist nur eine Bindungsart im Molekül enthalten, so muß die zeitliche Abnahme des Polymerisationsgrades der Gleichung (6) oder (7) gehorchen bzw. k_0 oder k_I muß während des Abbaus konstant bleiben. Sind mehrere Arten von Bindungen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten im Molekül, so muß k_0 bzw. k_I im Verlaufe des Abbaus kleiner werden. Ob die Reaktion nach der 0. oder der 1. Ordnung verläuft, prüft man, indem man die Konzentration c_g variiert, und zusicht, in welcher Weise das auf die Geschwindigkeitskonstante von Einfluß ist.

III. Die Versuchsergebnisse.

a) Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit: Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurden einige Abbauversuche gemacht, bei welchen die Luft bzw. der Sauerstoff mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durch die Lösung geblasen wurde. Wir strebten an, durch Einstellung einer geeigneten Strömungsgeschwindigkeit vollständige Sättigung der Lösung an Sauerstoff (entsprechend dem Partialdruck des Sauerstoffs im strömenden Gas) zu erreichen. Tafel 2 zeigt die Versuche

Tafel 2. Abbau durch Luft bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ($c = 2 \text{ g/l}; 0^\circ$).

Zeit Min.	24 ccm/sec.		60 ccm/sec.	
	Z_η	\bar{P}	Z_η	\bar{P}
0	1.18	3300	1.16	3300
4.5	0.523	1055	0.500	1020
9	0.400	850	0.381	825
13.5	0.321	715	0.318	710
27.5	0.211	515	0.204	500
67	0.127	245	0.130	255
96	0.091	146	0.102	165

mit Luft. Die Einzelwerte sind Mittelwerte aus 2—3 einzelnen Versuchsreihen. Man sieht, daß der Abbau innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist; man kann also annehmen, daß Sättigung vorlag. Bei den in Tafel 3 zusammengestellten Versuchen mit reinem Sauerstoff scheint eine geringe Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit vorzuliegen, jedoch überschreitet der Effekt kaum die Fehlergrenze. Bei den nachfolgenden Versuchen ließen wir Luft mit 20 ccm/sec und Sauerstoff mit 12 ccm/sec durch die Lösung strömen. Wir können annehmen, daß unter diesen Bedingungen während des ganzen Abbaus annähernd Sauerstoffsättigung herrschte.

Tafel 3. Abbau durch Sauerstoff bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ($c = 2 \text{ g/l}$; 0°).

Zeit Min.	5 ccm/sec.		12 ccm/sec.		30 ccm/sec.	
	Z_{τ_1}	P	Z_{τ_1}	P	Z_{τ_1}	P
0	1.24	—	1.28	—	1.25	—
4.5	0.59	1195	0.575	1170	0.49	1000
9	0.359	785	0.350	770	0.314	700
13.5	0.267	615	0.265	610	0.224	535
18	0.222	530	0.195	480	0.187	455
27.5	0.159	362	0.145	315	0.135	265
47	0.104	168	0.098	150	0.0985	157
66.5	0.083	133	0.075	121	0.725	116
96	0.060	95	0.060	96	0.059	93

b) Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von den Konzentrationen der Cellulose und des Sauerstoffs sowie des Kupfergehaltes: In der Tafel 4 ist der Abbau bei verschiedenen Cellulosekonzentrationen (0° ; Rührung mit 20 ccm/sec.).

Tafel 4. Abbau mit Luft bei verschiedenen Cellulosekonzentrationen (0° ; Rührung mit 20 ccm/sec.).

Zeit Min.	Z_{τ_1}	P	$1/P \times 10^3$	$k_o \times 10^7$	$k_I \times 10^5$
				nach (6)	nach (7)
$c = 1 \text{ g/l} (0.62 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
0	1.313	3300	0.30	—	—
4.5	0.583	1180	0.847	7.5	12.1
9	0.396	850	1.175	6.0	9.7
13.5	0.318	710	1.41	5.1	8.2
18	0.273	625	1.60	4.45	7.2
27.5	0.183	445	2.25	4.4	7.1
47	0.133	275	3.63	4.4	7.1
$c = 2 \text{ g/l} (1.24 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
0	1.17	3300	0.30	—	—
4.5	0.575	1200	0.83	14.8	11.9
9	0.390	835	1.20	12.4	10.0
13.5	0.320	712	1.40	8.2	10.1
27.5	0.207	508	1.97	7.55	6.1
67	0.129	260	3.85	6.55	5.3
96	0.096	183	5.46	6.55	5.4
145	0.069	133	7.52	6.2	5.0
$c = 4 \text{ g/l} (2.47 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
0	1.128	3300	0.30	—	—
9.5	0.508	1040	0.96	17.4	7.0
19	0.390	840	1.19	11.6	4.7
28.5	0.306	685	1.46	10.1	4.1
48	0.230	550	1.82	7.9	3.2
67.5	0.192	470	2.13	6.7	2.7
97	0.155	350	2.86	6.55	2.65
146	0.126	250	4.00	6.3	2.5
245	0.094	181	5.53	5.08	2.06
345	0.079	152	6.58	4.5	1.82
$c = 6 \text{ g/l} (3.70 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
0	1.1	3300	0.30	—	—
9.5	0.499	1020	0.98	26.5	7.2
29	0.369	800	1.25	12.2	3.3
68.5	0.246	580	1.72	7.8	2.1
148	0.167	395	2.53	5.5	1.5
347	0.115	220	4.55	4.53	1.2
597	0.086	165	6.06	3.56	0.97

trationen und Röhren mit Luft dargestellt. Die beiden letzten Spalten enthalten die nach den Gleichungen 6 bzw. 7 berechneten Abbaukonstanten unter der Voraussetzung, daß es sich um eine Reaktion 0. bzw. 1. Ordnung handelt. Man sieht, daß die so berechneten Abbaukonstanten einen abfallenden Gang haben. Dieses läßt darauf schließen, daß — wie angenommen wurde — mindestens zwei verschiedene Bindungsarten in der Cellulosekette vorkommen, welche sich in ihren Geschwindigkeitskonstanten wesentlich unterscheiden.

Tafel 5. Abbau mit Sauerstoff bei verschiedenen Cellulosekonzentrationen (0°; Rührung mit 12 ccm/sec.).

Zeit Min.	Z_{η_i}	P	$1/P \times 10^3$	$k_0 \times 10^7$ nach (6)	$k_I \times 10^5$ nach (7)
$c = 1 \text{ g/l} (0.62 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
0	1.30	3300	0.30	—	—
4.5	0.52	1060	0.945	8.9	14.4
9	0.313	700	1.43	7.8	12.6
13.5	0.212	515	1.94	7.55	12.2
18	0.170	405	2.47	7.5	12.1
27.5	0.123	245	4.08	8.5	13.8
47	0.083	160	6.25	7.85	12.7
$c = 2 \text{ g/l} (1.24 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
0.5	0.575	1170	0.855	15.1	12.2
9	0.350	770	1.30	13.7	11.1
13.5	0.265	610	1.64	12.2	9.9
18	0.195	480	2.08	12.2	9.9
27.5	0.145	325	3.08	12.5	10.1
47	0.098	189	5.29	13.1	10.3
66.5	0.75	145	6.90	12.3	9.9
96	0.0605	116	8.61	10.8	8.7
$c = 4 \text{ g/l} (2.47 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
4.5	0.526	1070	0.935	34.8	14.1
9	0.394	845	1.18	24.2	9.8
13.5	0.311	700	1.43	20.7	8.4
18	0.258	602	1.66	18.7	7.6
27.5	0.200	493	2.03	15.6	6.3
47	0.145	325	2.98	14.1	5.8
66.5	0.119	230	4.35	15.1	6.1
96	0.093	179	5.59	13.6	5.5
145.5	0.072	139	7.19	11.7	4.73
245	0.055	106	9.42	9.2	3.74
395	0.041	79	12.6	7.7	3.15
594	0.032	61	16.4	6.7	2.7
$c = 6 \text{ g/l} (3.70 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
4.5	0.521	1060	0.94	50.5	13.6
9	0.445	925	1.08	31.0	8.4
13.5	0.386	830	1.205	23.8	6.45
28	0.280	640	1.56	16.3	4.4
97.5	0.148	340	2.94	10.0	2.7
247	0.0875	166	6.02	8.6	2.3
596	0.0525	100	10.0	6.0	1.5

Der Abbau bei Röhren mit Sauerstoff geht, wie zu erwarten, schneller als bei Luftrührung (Tafel 5). Die Geschwindigkeitserhöhung ist allerdings nicht proportional dem Partialdruck. In diesem Fall müßte die Abbaukonstante auf

das 4.5-fache steigen, während tatsächlich nur eine Steigerung auf etwa das 2-fache erfolgt. Im Fall, daß die Abbaugeschwindigkeit der Wurzel aus der Sauerstoffkonzentration proportional wäre, müßte das Geschwindigkeitsverhältnis 2.2 sein, was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Befund übereinstimmt.

Tafel 6 gibt den Abbau bei höherer Temperatur (20°) wieder. Schließlich zeigt Tafel 7 den Abbau bei verdoppeltem Kupfergehalt der Lösung.

Tafel 6. Abbau mit Luft bei 2 Cellulosekonzentrationen (20° ; Rührung mit 20 ccm/sek.).

Zeit Min.	Z_η	\bar{P}	$1/\bar{P} \times 10^3$	$k_o \times 10^7$ nach (6)	$k_I \times 10^5$ nach (7)
$c = 2 \text{ g/l } (1.24 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
0	1.16	3300	0.30	—	—
4.5	0.345	760	1.31	27.0	21.8
9	0.224	530	1.89	22.0	17.7
13.5	0.175	415	2.40	19.4	15.6
18	0.137	290	3.45	21.6	17.5
27.5	0.088	166	6.02	25.7	20.8
47	0.046	87	11.5	29.5	23.8
$c = 6 \text{ g/l } (3.70 \times 10^{-2} \text{ Grundmol/l})$					
4.5	0.439	925	1.08	64.5	17.4
9	0.313	700	1.43	46.5	12.6
13.5	0.250	585	1.71	38.8	10.5
18	0.207	508	1.97	34.5	9.3
27.5	0.160	365	2.75	33.0	8.9
47	0.113	215	4.65	34.3	9.3
66.5	0.090	170	5.88	31.0	8.4
96	0.080	128	7.80	29.0	7.8
195	0.041	77	13.0	24.2	6.5

Tafel 7. Abbau mit Luft bei verdoppeltem Kupfergehalt (0° ; $c = 2 \text{ g/l}$; Rührung mit 12 ccm/sek.).

Zeit Min.	Z_η	\bar{P}	$1/\bar{P} \times 10^3$	$k_o \times 10^7$ nach (6)	$k_I \times 10^5$ nach (7)
0	1.24	3300	0.30	—	—
4.5	0.684	1300	0.77	13.0	10.5
9	0.485	1000	1.00	9.7	7.8
13.5	0.385	830	1.20	8.3	6.7
18	0.320	720	1.39	7.5	6.05
27.5	0.230	560	1.78	6.7	5.4
47	0.164	400	2.50	5.8	4.7
97	0.100	185	5.40	6.3	5.1

Wir nahmen an, daß der Oxydationsvorgang durch die komplexen Kupfer-Ionen katalysiert wird. Es zeigt sich jedoch, daß die Abbaugeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen vom Kupfergehalt unabhängig ist, so daß man schließen muß, daß der Sauerstoff nicht durch die in Lösung befindlichen Kupfer-Ionen übertragen wird.

Der Gang der Geschwindigkeitskonstanten k_1 ist in Abbildung 3 gegen die Zeit aufgetragen. Es zeigt sich, daß k_1 nicht monoton abfällt, sondern besonders bei den Versuchen mit Sauerstoff durch einen vorübergehenden Anstieg unterbrochen wird. Bei unseren ersten Versuchen, bei welchen wir noch mit kürzeren Zeiten arbeiteten, schien es, als ob k_1 bei höheren Abbaugraden wieder ansteigt. Dieses versuchten wir durch die Annahme zu erklären, daß die am Ende der Kette befindlichen Glucosereste mit einer höheren Geschwindigkeitskonstante abgespalten würden. In dem Maße wie sich die Zahl der Endgruppen erhöht, müßte dann die Abbaugeschwindigkeit zunehmen. Als wir die Versuchszeiten länger ausdehnten, zeigte sich jedoch, daß dieser An-

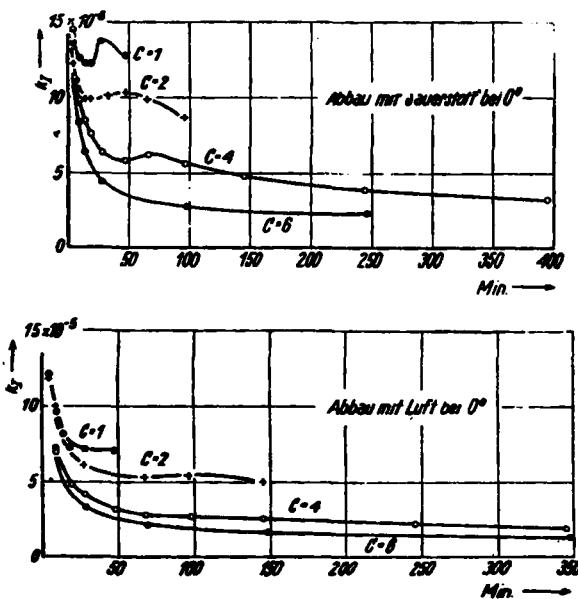


Abbildung 3. Zeitlicher Gang der nach der 1. Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstante k_1 ; Gleichung (7).

stieg von k_1 nur ein vorübergehender ist, somit die beschleunigte Abspaltung von Endgruppen keine Erklärung des Effektes geben kann.

In diesem Zusammenhang sei noch auf einen anderen Versuch eingegangen, durch den diese Vorstellung widerlegt wird. Wenn in stärkerem Maße Endgruppen abgespalten werden, sollte beim Ausfällen des Reaktionsproduktes ein Gewichtsverlust an Cellulose eintreten, da Glucose in methylalkoholischer Seignettesalzlösung löslich ist. Wir fällten daher die Cellulose nach einem Abbau auf den Polymerisationsgrad 100 aus der Schweizerlösung aus, und wogen den Niederschlag nach sorgfältigem Trocknen. Es stellte sich hierbei heraus, daß kein merklicher Gewichtsverlust eingetreten war. Es kann also nicht zutreffen, daß die am Kettenende befindlichen glucosidischen Bindungen wesentlich rascher als die im Innern befindlichen abgespalten werden.

Die Maxima der in Abbildung 3 dargestellten Kurven lassen sich am einfachsten in folgender Weise erklären: Eine Anzahl von Gruppen spaltet nach einem zweistufigen Mechanismus, derart daß in der ersten Stufe eine der Bindung benachbarte Stelle im Molekül anoxydiert wird, und die Bindung dann in einem weiteren Reaktionsschritt aufgespalten wird. Da in der ersten Reaktionsstufe zunächst — ohne Molekülverkleinerung — eine allmählich anwachsende Anzahl von Lockerstellen erzeugt wird, nimmt die Spaltungs geschwindigkeit und damit k_1 vorübergehend zu, und zwar solange bis die nach diesem Mechanismus reagierenden Bindungen aufgebraucht sind. Übrigens

sind auch diese Bindungen zu den schnell spaltenden zu rechnen. Wir bezeichnen sie nachfolgend als A''-Bindungen.

Man nahm bisher an, daß der Abbau der Cellulose — und zwar der oxidative und der hydrolytische — nach der ersten Reaktionsordnung erliefe. Diese Annahme ist dann begründet, wenn die Cellulose unmittelbar mit dem Sauerstoff reagiert und dessen Konzentration konstant gehalten wird. Die Tafeln 4 bis 6 zeigen jedoch, daß dieses nicht der Fall ist. Es sollte dann nämlich der Gang der Geschwindigkeitskonstanten k_1 (Spalte 6) bei allen Cellulosekonzentrationen übereinstimmend sein. Wir finden statt dessen, daß dieser Gang bei einer Berechnung sowohl nach der 0. als auch nach der 1. Ordnung bei den verschiedenen Cellulosekonzentrationen durchaus nicht übereinstimmt.

Tafel 8. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration.

$c_g \times 10^{-2}$	$k_0 \times 10^7$		$k_1 \times 10^5$	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Abbau mit Sauerstoff bei 0°				
0.62	8.9	8.2	12.6	13.2
1.24	15.1	11.5	12.2	9.3
2.45	34.8	7.2	14.1	2.9
3.70	50.5	7.8	13.6	1.9
Abbau mit Luft bei 0°				
0.62	7.5	4.4	9.7	7.2
1.24	14.8	6.4	10.0	5.2
2.45	17.4	4.8	7.0	1.9
3.70	27.5	4.0	7.2	1.2
Abbau mit Luft bei 20°				
1.24	19.4	27.6	17.7	22.3
3.70	64.5	26.7	17.4	7.1

Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch folgendes: Bei einer Berechnung nach der 0. Ordnung zeigen die Anfangswerte der Konstanten einen starken Gang; dagegen sind die Endwerte weitgehend von der Konzentration unabhängig (vergl. Tafel 8). Bei einer Berechnung nach der 1. Ordnung ergibt sich dagegen eine ziemlich gute Übereinstimmung der Anfangswerte der Konstanten. Als Anfangswert wurde der Wert nach 9 Min. Abbau genommen, als Endwert ein Mittelwert aus den 2 letzten Meßwerten einer Abbaureihe.

Aus diesem Befund ist zu schließen, daß die beiden Gruppen nicht nur verschieden schnell, sondern auch nach 2 verschiedenen Geschwindigkeitsgesetzen gespalten werden; und zwar spalten die „lockeren“, zuerst aufgehenden Bindungen nach der 1. Ordnung, die „festen“, später aufgehenden Bindungen nach der 0. Ordnung.

Als Ergebnis der Versuche ist zusammenfassend folgendes festzustellen:

1. Im Cellulosemolekül sind mindestens 2 verschiedene Sorten spaltbarer Bindungen vorhanden. Die eine Art (A'-Bindungen) spaltet unter den von uns

angewandten Bedingungen schneller und nach der 1. Ordnung, die Hauptmenge der Bindungen (B-Bindungen) langsamer und nach der 0. Ordnung.

2. Eine zweite Art „lockerer“ Bindungen scheint nach einem komplizierteren, nämlich zweistufigen Mechanismus zu spalten (A"-Bindungen).

3. Die Spaltungsgeschwindigkeit ist für alle Bindungen ungefähr der Wurzel aus der Sauerstoffkonzentration proportional.

4. Der Kupfergehalt der Lösung ist innerhalb der Fehlergrenzen ohne Einfluß auf die Spaltungsgeschwindigkeit.

5. Der Temperaturkoeffizient ist für die „lockeren“ Bindungen wesentlich kleiner als für die „festen“ Bindungen (vergl. Tafel 8).

Im nächsten Abschnitt (IV) sollen die Zahlenwerte der verschiedenen Reaktionskonstanten bestimmt werden. Im Abschnitt V werden wir versuchen, ein Modell des Abbauvorganges aufzustellen.

IV. Ermittlung des Zahlenwertes für die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Bindungsarten; Beeinflussung ihres gegenseitigen Geschwindigkeitsverhältnisses.

a) Ableitung der Zeitgleichungen: Es sollen jetzt aus dem Zeitverlauf des Abbaus die genauen Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Wir nehmen 2 Arten von Gruppen an, die mit den Indices A und B bezeichnet werden. Der Index 0 bezieht sich auf den Beginn der Reaktion. Die Konzentrationen der beiden Bindungen sind n_A und n_B , ihr Mengenverhältnis zu Beginn der Reaktion

$$\nu = \frac{n_{0A}}{n_{0B}} . \quad (28)$$

Für hohe Polymerisationsgrade und $n_A \ll n_B$ kann man setzen

$$\nu = \frac{n_{0A}}{c_g} . \quad (28a)$$

Die Spaltungsgeschwindigkeit für sämtliche Bindungen ist durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_A}{dt} + \frac{dn_B}{dt} \quad (9)$$

bestimmt. Da die A-Bindungen nach der ersten Ordnung spalten, gilt für sie

$$\frac{dn_A}{dt} = - k_A n_A, \quad (10a)$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante k_A von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffkonzentration usw.) abhängt. Es ist dann

$$n_A = n_{0A} e^{- k_A t}.$$

- Beide Gleichungen ergeben kombiniert

$$\frac{dn_A}{dt} = - k_A n_{0A} e^{- k_A t}. \quad (10b)$$

Die B-Gruppen spalten nach der 0. Ordnung:

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_B \cdot n_B \quad (11)$$

Die gesamte Abbaugeschwindigkeit ergibt sich durch Einsetzen von (10b) und (11) in Gleichung (9)

$$\frac{dn}{dt} = -k_A n_{oA} e^{-k_A t} - k_B \cdot n_B$$

und integriert

$$n = n_0 - n_{oA} (1 - e^{-k_A t}) - k_B t \quad (12)$$

Wir messen den Abbau an Hand der Abnahme des Polymerisationsgrades, müssen also von n auf P umrechnen. Es ist¹⁷⁾

$$1 - \frac{1}{P} = \frac{n}{c_g} \quad (13)$$

und speziell

$$1 - \frac{1}{P_0} = \frac{n_0}{c_g} \quad (13)$$

Setzt man dieses in (12) ein, so findet man

$$\frac{1}{P} = 1 - \frac{n_0}{c_g} + \frac{n_{oA}}{c_g} (1 - e^{-k_A t}) + \frac{k_B}{c_g} t$$

bzw.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \frac{n_{oA}}{c_g} (1 - e^{-k_A t}) + \frac{k_B t}{c_g}$$

Schließlich ergibt sich nach Berücksichtigung von (8a) das Zeitgesetz für den Abfall des Polymerisationsgrades:

$$P = \frac{1}{\frac{1}{P_0} + v (1 - e^{-k_A t}) + \frac{k_B}{c_g} t} \quad (14)$$

Um Anschluß an die Ergebnisse des vorigen Abschnittes zu finden, setzen wir (7a) in (14) ein und erhalten so eine Gleichung für die Zeitabhängigkeit der nach der 1. Ordnung berechneten „Geschwindigkeitskonstanten“:

$$k_I = \frac{v}{t} (1 - e^{-k_A t}) + \frac{k_B}{c_g} \quad (15)$$

Aus dem experimentell ermittelten Gang von k_I müssen sich die Zahlenwerte von k_A , k_B und v berechnen lassen. Man kommt hierbei folgendermaßen zum Ziel:

¹⁷⁾ Da jedes Cellulosemolekül einen Glucoserest mehr als glucosidische Bindungen enthält, gilt $(c_g - n)/c_g \approx 1/P$.

Für lange Abbaizeiten nähert sich k_I nach (15) dem Grenzwert

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k_I = \frac{k_B}{c_g};$$

demnach ist

$$k_B = \frac{1}{c_g} \lim_{t \rightarrow \infty} k_I. \quad (16)$$

Um den Grenzwert für kurze Abbaizeiten zu erhalten, lösen wir die e-Potenz in eine Reihe auf und verwenden nur die ersten 2 Glieder:

$$e^{-k_A t} = 1 - k_A t.$$

Dieses in (15) eingesetzt ergibt

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} k_I &= \nu k_A + k_B c_g, \\ \nu k_A &+ \lim_{t \rightarrow 0} k_I = k_B/c_g. \end{aligned} \quad (17)$$

Aus der Grenzbetrachtung läßt sich also nur das Produkt νk_A ermitteln. Um hieraus k_A zu erhalten, muß man sich die Kenntnis von ν verschaffen. Dieses kann auf Grund einer Untersuchung über die Molekulargewichtsverteilung in der abgebauten Cellulose geschehen^{1) 3)} oder aus einer genaueren Analyse der Zeitkurven. Nachfolgend wird gezeigt, daß nur der zweite Weg zu sicheren Ergebnissen führt.

b) Ausrechnung der Zahlenwerte: Bei der Ausrechnung der Reaktionskonstanten ist noch zu berücksichtigen, daß die Ermittlung der in den Gleichungen (16) und (17) vorkommenden Limeswerte nicht sehr genau sein kann. Die Konstanten sind hierdurch mit einem Fehler von etwa $\pm 20\%$ behaftet.

Für k_B nach (16) nehmen wir einen Wert an, welcher um etwa 40% unter dem in Tafel 8 angegebenen Endwerten für k_0 liegt. Wir erhalten dann die Werte der 2. Spalte von Tafel 9.

Tafel 9. Geschwindigkeitskonstanten.

Art des Abbaus	k_B	$\nu k_A'$ Tafel 10	ν	k_A' ($\nu = 0.8 \times 10^{-3}$)
Sauerstoff bei 0°	5×10^{-7}	4.4×10^{-4}	0.8×10^{-3}	0.55
Luft bei 0°	3×10^{-7}	2.3×10^{-4}	0.7×10^{-3}	0.29
Luft bei 20°	20×10^{-7}	6.2×10^{-4}	0.8×10^{-3}	0.84
Aktivierungsenergie:	19 kcal	—	—	8.6 kcal

Die Extrapolation auf den Zeitpunkt 0 ist schwieriger, da der Abfall von k_I am Anfang sehr stark und nicht linear ist. Rein empirisch zeigt sich, daß sich der Quotient k_I/\bar{P} sehr viel schwächer verändert. Wir extrapolieren daher diesen zur Zeit $t = 0$ zurück und multiplizieren den so gewonnenen Grenzwert mit dem Anfangspolymerisationsgrad $\bar{P}_0 = 3300$. Die Rechnung ist in

Tafel 10 für die Sauerstoffversuche durchgeführt. Man erkennt, daß die Werte für νk_A von der Cellulosekonzentration unabhängig sind. Die Versuche mit Luft lassen sich ebenso auswerten. Die so gewonnenen Werte für νk_A sind in der 3. Spalte der Tafel 9 zusammengestellt.

Tafel 10. Ermittlung von νk_A durch Extrapolation für die Sauerstoffversuche bei 0°; $k_B = 5 \times 10^{-7}$.

$c_g \times 10^{-2}$	t Min	$k_1 \times 10^5$	P	$k_1/P \times 10^8$ Einzel- wert	Grenz- wert	$\lim k_1$	$\nu k_A \times 10^4$ nach (17)
2.47	4.5	14.1	1070	13.2	14	46×10^{-5}	4.4
	9.0	9.8	845	11.6			
	13.5	8.4	700	12.0			
3.70	4.5	13.6	1060	12.8	13.5	44.5×10^{-5}	4.3
	9.0	8.4	925	9.1			
	13.5	6.45	830	7.8			
	28.0	4.4	640	6.9			

Aus νk_A läßt sich k_A nur berechnen, wenn der Mengenanteil der rascher spaltenden Gruppen ν bekannt ist. Man kann ν aus den in der Einleitung erwähnten Versuchen über die Uneinheitlichkeit entnehmen^{1) 3)}. Aus diesen hat sich ergeben, daß ein Cellulosemolekül durch Aufspaltung der Lockerstellen in 6 gleichgroße Abschnitte zerfällt; demnach wären 5 derartige Bindungen in einem Molekül vom ursprünglichen Polymerisationsgrad 3300 enthalten. Daraus ergäbe sich $\nu = 5/3300 = 1.55 \times 10^{-3}$. Dieses in die νk_A -Werte der Tafel 10 eingesetzt ergäbe für k_A 0.15 bzw. 0.28 bzw. 0.38. Es ist jedoch nicht sicher, ob wir auf Grund unserer kinetischen Analyse bereits alle 5 Gruppen erfaßt haben, zumal wir aus dem Gang von k_1 bereits entnommen haben, daß noch eine weitere Art schneller spaltender Bindungen vorhanden ist. Wir wollen daher versuchen, ν aus den kinetischen Versuchen allein zu bestimmen.

Hierzu berechnen wir den zeitlichen Gang von k_1 nach Gleichung 15 unter Zugrundelegung der Werte für k_B und νk_A , wobei wir für ν eine Reihe verschiedener Annahmen machen, und sehen dann zu, welcher Kurvenverlauf die Versuche am besten wiedergibt. In der Abbildung 4 sind jeweils die Kurven für 3 verschiedene ν -Werte gezeichnet. Wir verwendeten nur die Versuche mit den höchsten Konzentrationen ($c_g = 3.7 \times 10^{-2}$), da diese den glattesten Verlauf haben und auch am genauesten gemessen sind. Die Meßwerte sind als Kreuzchen eingetragen. Es zeigt sich sehr deutlich, daß ν zwischen 0.5 und 1.0×10^{-3} liegt, also beträchtlich unter dem Wert, der sich aus der Bestimmung der Uneinheitlichkeit ergab (und der als sehr sicher anzusehen ist). Als Mittelwert aus den kinetischen Versuchen ergibt sich ungefähr 0.8×10^{-3} also die Hälfte der insgesamt vorhandenen Lockerstellen. Die hieraus für k_A sich ergebenden Werte sind in der letzten Spalte der Tafel 9 eingetragen.

Der Fehlbetrag an Lockerstellen wird wahrscheinlich durch die im Abschnitt III bereits aus den Kurvenmaxima erschlossenen A''-Gruppen gedeckt. Leider sind die Versuche nicht genau genug, um die Maxima formelmäßig

sicher zu erfassen. Qualitativ läßt sich über den Spaltungsmechanismus der A''-Bindungen folgendes sagen: Der erste Reaktionsschritt muß nach der

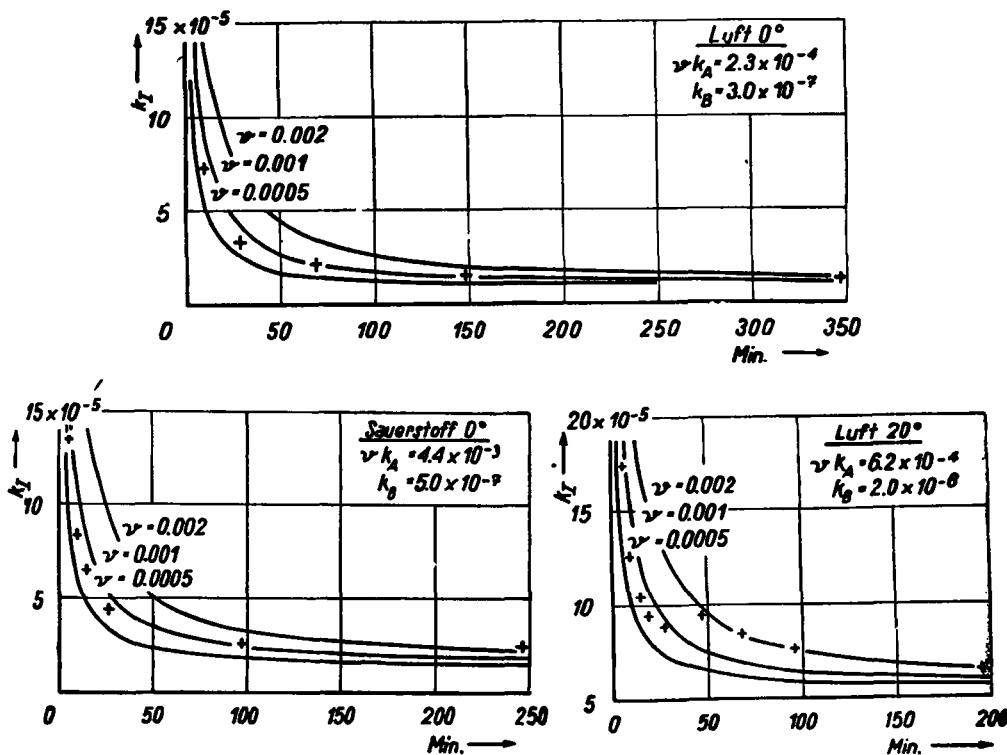


Abbildung 4. Zeitlicher Gang der Abbaukonstante k_I , berechnet nach Gleichung (15) für $c = 6 \text{ g/l}$. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Annahmen über ν . Die eingeziehenen Punkte sind gemessen.

0. Ordnung gehen, da sich das Maximum mit steigender Konzentration nach längeren Zeiten hin verschiebt (bei einer Reaktion nach der 1. Ordnung müßte die Zeit bis zum Maximum unabhängig von der Cellulosekonzentration sein). Der zweite Reaktionsschritt muß nach der 1. oder einer höheren Ordnung verlaufen. Verliefe er auch nach der 0. Ordnung, so trüte kein Maximum auf. Nehmen wir an, daß die A''-Bindungen gerade den Fehlbetrag decken, so hätten wir in einer Kette vom Polymerisationsgrad 3300 im ganzen 5 schneller spaltende Gruppen, hiervon 2 bis 3 A'-Gruppen und den Rest A''-Gruppen¹⁸⁾.

¹⁸⁾ Es soll jetzt versucht werden, diese Gruppen schärfer zu erfassen, indem wir andere Oxydationsmittel auf Cellulose einwirken lassen. Es ist zu vermuten, daß die verschiedenartigen Lockerstellen auf diese verschieden reagieren, und man daher unter geeigneten Umständen eine schärfere Trennung erzielen kann. Vorversuche mit Kaliumhypochlorit und Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel zeigten bereits, daß man mit diesen Reagenzien einen gut zu verfolgenden Abbauverlauf erhält.

c) Beeinflussung des Geschwindigkeitsverhältnisses: Eine interessante Konsequenz ergibt sich aus der verschiedenen Reaktionsordnung der A'- und B-Gruppen. Das Verhältnis ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten muß sich mit der Konzentration verschieben, wie am übersichtlichsten aus einer Betrachtung der Halbwertszeiten hervorgeht. Bezeichnen wir die Halbwertszeit mit τ , so gilt für die nach der 1. Ordnung reagierenden A'-Gruppen

$$\tau_{A'} = \frac{\ln 2}{k_{A'}} \quad (18)$$

Für die B-Gruppen, die nach der 0. Ordnung reagieren, gilt

$$k_B \tau_B = \frac{1}{2} n_B$$

und unter Berücksichtigung, daß diese Gruppen den Hauptanteil aller Gruppen ausmachen,

$$\tau_B = \frac{c_g}{2k_B} \quad (19)$$

Aus (18) und (19) folgt, wenn wir die Zahlenwerte einsetzen,

$$\frac{\tau_B}{\tau_{A'}} = 0.725 c_g \frac{k_{A'}}{k_B}$$

Für das Verhältnis der Halbwertszeiten mit Luft bei 0° erhält man daher unter Verwendung der Zahlen aus der Tafel 9

$$\frac{\tau_B}{\tau_{A'}} = 4.32 \times 10^3 c,$$

wobei wir c in g/l rechnen. In einer 0.1-proz. Lösung ist also das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Gruppen etwa 4000, in einer 1-proz. Lösung 40000. Das stimmt befriedigend mit den Versuchen von Husemann und Göcke überein, die in Konzentrationen von etwa 0.3% durchgeführt wurden. Da die Aktivierungsenergie der B-Gruppen größer als die der A'-Gruppen ist (vergl. Tafel 9), muß bei tieferen Temperaturen das Geschwindigkeitsverhältnis immer extremer werden. Falls die Abstände der A'-Gruppen regelmäßig sind — z. B. 2 in einem Makromolekül, so daß dieses bei ihrer Aufspaltung in 3 gleichgroße Teile zerfällt —, so müßte man bei tiefer Temperatur und hoher Konzentration eine Zerlegung in vorwiegend gleichgroße Abschnitte mit einem Polymerisationsgrad von etwa 1000 erzielen können.

Über die Spaltungsgeschwindigkeit der A''-Gruppen im Verhältnis zu den anderen Gruppen läßt sich noch nicht viel Genaues sagen. Da die Ordnung ihrer ersten Reaktionsstufe die gleiche ist wie die der B-Gruppen, kann man das Verhältnis ihrer Spaltungsgeschwindigkeiten durch Veränderung der Konzentration nicht beeinflussen. Ihre Aktivierungsenergie scheint verhältnismäßig hoch zu sein, da das von ihnen verursachte Maximum bei 20° stärker hervortritt als bei 0° (vergl. Abbild. 4). Möglicherweise ist bei ihnen auch die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration stärker als bei den anderen Gruppen, da sie sich bei Sauerstoffführung stärker bemerkbar machen als bei Luftrührung. Diese Fragen sollen in einer anschließenden Untersuchung bearbeitet werden.

V Versuch einer chemischen Deutung der reaktionskinetischen Befunde.

a) Die Geschwindigkeitsgleichungen: Bevor wir eine Deutung versuchen, seien die Ergebnisse der vorigen Abschnitte noch einmal zusammengefaßt. Wir konnten 3 Arten von Bindungen unterscheiden, nämlich neben den normalen β -glucosidischen Bindungen (B-Bindungen) noch 2 schneller spaltende (A' und A''), von welchen allerdings nur die erstgenannten bisher genauer reaktionskinetisch erfaßbar waren.

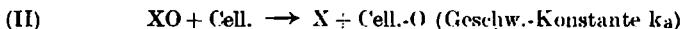
Es ist anzunehmen, daß die Lösung mit Sauerstoff gesättigt war, da keine merkliche Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit gefunden wurde (vergl. Abschnitt III, a). Entsprechend den Partialdrucken des Sauerstoffs in reinem Gas und in Luft verhalten sich bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes die Sauerstoffkonzentrationen in beiden Versuchsreihen wie 1 : 4.8. Es ist ferner noch zu berücksichtigen, daß der oxidative Celluloseabbau wahrscheinlich eine zusammengesetzte Reaktion ist (vergl. den nächsten Abschnitt). Wir erfassen daher mit unseren Versuchen nur die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion, also diejenige mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante.

Über die verschiedenen Bindungen ergibt sich dann folgendes:

A' -Bindungen: Die Spaltungsgeschwindigkeit ist proportional der Cellulosekonzentration c_g und der Wurzel aus der Sauerstoffkonzentration c_{O_2} . Die bezüglich des Sauerstoffs gebrochene Reaktionsordnung läßt sich verstehen, wenn man eine Überträgersubstanz X annimmt, welche folgendes Gleichgewicht mit dem Sauerstoff eingehet:



Der Sauerstoff wird dann auf die Cellulose entsprechend



übertragen. Unter Cell.-O verstehen wir hierbei ein oxydiertes Cellulosemolekül (das schon gespalten sein kann oder erst nach einer weiteren Reaktion gespalten wird).

Die Spaltungsgeschwindigkeit $v_{A'}$ = $dn_{A'}/dt$ ist dann

$$v_{A'} = k_{a'} n_{A'} c_{XO}, \quad (20)$$

wobei c_{XO} durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt ist. Entsprechend dem Gleichgewicht (I) ist nämlich

$$c_{XO} = K c_X c_{O_2},$$

was in (20) eingesetzt

$$v_{A'} = k_{a'} K c_X n_{A'} V c_{O_2}$$

bzw.

$$v_{A'} = k_{a'} K v_{A'} c_g c_X V \sqrt{c_{O_2}} \quad (27)$$

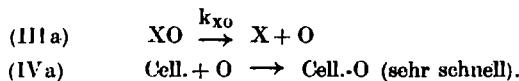
ergibt. Durch Vergleich mit (15a) erkennen wir, daß die früher bestimmte Reaktionskonstante

$$k_{A'} = k_{a'} K c_X V \sqrt{c_{O_2}} \quad (27a)$$

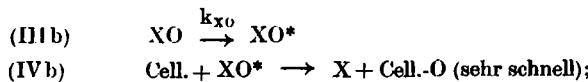
ist. Die Konstanten $k_{a'}$ und K könnten wir nur ermitteln, wenn der Katalysator X ermittelt wäre, was jedoch bisher nicht gelungen ist (vergl. weiter unten). Die oben berechnete Aktivierungsenergie von 8.6 kcal. setzt sich unter Voraussetzung des beschriebenen Reaktionsmechanismus zusammen aus der Aktivierungsenergie der Reaktion (II) und der Bildungswärme der Verbindung XO nach (I).

B-Bindungen: Die Spaltungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Cellulosekonzentration und proportional der Wurzel aus der Sauerstoffkonzentration. Für diese Bindungen kann das einfache Reaktionsschema der Gleichungen I und II nicht zu treffen, da die Reaktionsgeschwindigkeit dann der Cellulosekonzentration proportional wäre. Hier schiebt sich wahrscheinlich noch eine Reaktion ein, welche ein sehr aktives Zwischenprodukt erzeugt, das sofort nach seinem Auftreten mit

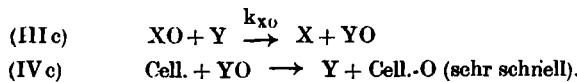
der Cellulose abreagiert. Geschwindigkeitsbestimmend ist dann die Bildung des aktiven Zwischenproduktes. Man kann sich den Mechanismus verschieden vorstellen. Das aktive Produkt könnte z. B. atomarer Sauerstoff sein, etwa nach folgendem Schema:



Oder das nach (I) entstandene Zwischenprodukt XO lagert sich in eine aktive Form XO^* um, die dann erst mit der Cellulose reagiert:



oder es tritt ein zweiter Sauerstoffüberträger Y in Aktion:



Hiernach hätte Reaktion III die kleinste Geschwindigkeitskonstante und wäre daher geschwindigkeitsbestimmend. Das gebildete Produkt (O bzw. XO^* bzw. YO) würde sofort nach seinem Entstehen von der Cellulose quantitativ verbraucht. Dann hätte die Cellulose übereinstimmend mit dem experimentellen Befund keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wenn eines der Reaktionsschemata III bis IV zutrifft, dann ist $v_B = dn_B/dt$

$$v_B = k_{\text{XO}} c_{\text{XO}}, \quad (28)$$

also unter Berücksichtigung von (I)

$$v_B = k_{\text{XO}} K c_X \sqrt{c_{\text{O}_2}}. \quad (29 \text{ a})$$

Tritt noch ein zweiter Überträger in Tätigkeit, so ist

$$v_B = k_{\text{XO}} K c_X c_Y \sqrt{c_{\text{O}_2}}. \quad (29 \text{ b})$$

Die experimentell gefundene Abbaukonstante der B-Bindungen ist dann

$$k_B = k_{\text{XO}} K c_X \sqrt{c_{\text{O}_2}} \quad (30 \text{ a})$$

$$\text{bzw. } k_B = k_{\text{XO}} K c_X c_Y \sqrt{c_{\text{O}_2}}. \quad (30 \text{ b})$$

Die Zahlenwerte der Einzelkonstanten könnte man auch hier nur angeben, wenn man die in den Reaktionsschemata III und IV vorkommenden Zwischenstoffe erfaßt hätte. Die Aktivierungsenergie setzt sich zusammen aus der Aktivierungsenergie der Teilreaktion III und der Bildungswärme der Zwischenverbindung XO.

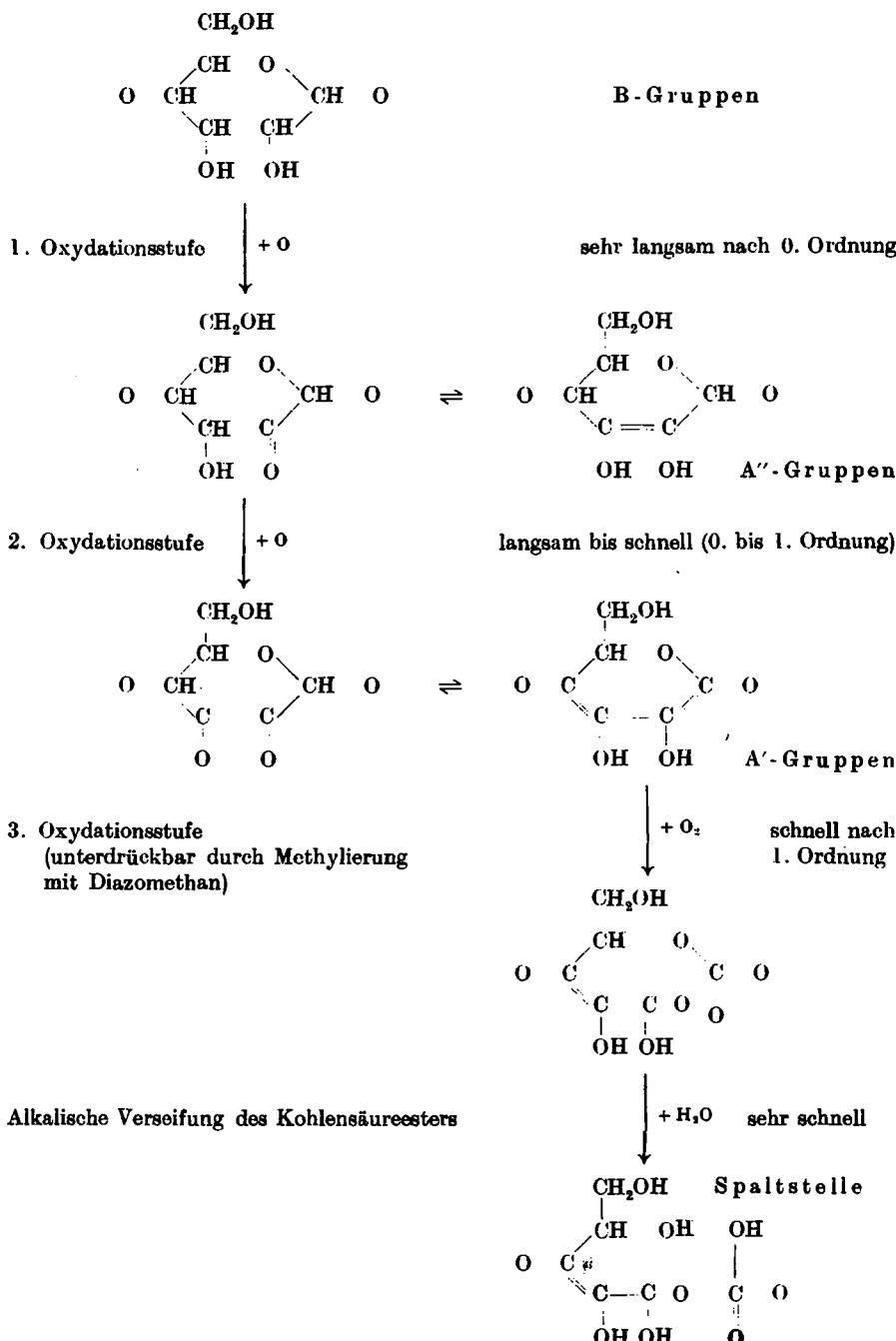
b) Chemische Deutung: Zur Frage der chemischen Natur der Sonderbindungen können auf Grund des bisherigen Materials nur Vermutungen geäußert werden. Für die in saurer Lösung hydrolytisch rascher spaltenden Gruppen könnten mit einiger Wahrscheinlichkeit Xylosereste, die in die Kette eingebaut sind, verantwortlich gemacht werden¹⁹⁾. Man kann jedoch nicht annehmen, daß auch der oxydative Abbau an derartigen Gruppen um 3 Größenordnungen rascher verläuft wie an den β -glucosidischen Bindungen der Glucose (für die hydrolytische Spaltung wurde das nachgewiesen).

Wir wollen versuchen, unsere Ergebnisse mit einem Reaktionsschema für den oxydativen Celluloseabbau in Zusammenhang zu bringen, das kürzlich von Staudinger und Roos¹⁵⁾ aufgestellt wurde, und das eine brauchbare Arbeitshypothese zu liefern scheint.

¹⁹⁾ E. Roos, Über Oxyzellulosen, Dissertat. Freiburg 1941. Ich danke Hrn. Prof. H. Staudinger für die Mitteilung dieser Versuche und sehr wertvolle Diskussionen.

Oxydative Spaltung der Cellulose
nach Staudinger und Roos:

Deutungsversuch
unserer Ergebnisse:



Hier nach verläuft die Spaltung in 4 Reaktionsschritten, nämlich 3 Oxydationsstufen und anschließend einer alkalischen Verseifung des entstandenen Kohlensäureesters, gemäß dem auf S. 355 dargestellten Schema.

Die erste und die zweite Oxydationsstufe, welche zu einem Dienol bzw. einem Diketon führen, können durch verschiedene Oxydationsmittel (z. B. Kaliumbichromat) durchgeführt werden. Die weitere Spaltung in alkalischer Lösung unterbleibt, wenn man durch Behandlung mit Diazomethan das Dienol methyliert. Das Diketon ist durch Sauerstoff in alkalischer Lösung leicht angreifbar. Es wird von diesem in einen Kohlensäureester übergeführt, welcher in alkalischer Lösung rasch verseift wird (aber z. B. gegenüber einer Nitrierung stabil bleibt).

Im Zusammenhang mit diesem Schema ist folgende Vermutung bestechend: Die A'-Gruppen sind Diketo- bzw. Dienol-Gruppen. Sie werden verhältnismäßig rasch durch katalytisch aktivierte Sauerstoff (Reaktionsgleichung I und II) in den Ester übergeführt, und anschließend sofort verseift. Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die Oxydation als der langsamere Reaktionsschritt, für welche die Geschwindigkeitsgleichung 27 gilt.

Die normalen β -glucosidischen Bindungen sind durch Luftsauerstoff schwerer spaltbar. Hier muß sich erst die aktiver Zwischenverbindung XO^* bzw. YO bilden, die Spaltung verläuft daher nach der 0. Ordnung (Reaktionsgleichung III und IV). Diese sehr langsame Reaktionen sind geschwindigkeitsbestimmend. Ist erst das Diketon gebildet, so verläuft die weitere Spaltung so rasch wie bei den A'-Bindungen, also verglichen mit der Geschwindigkeit der 1. und 2. Oxydationsstufe praktisch momentan. Infolgedessen gelten die Geschwindigkeitsgleichungen 29 und 30.

Die A''-Gruppen könnten in der beim ersten Oxydationsschritt entstandenen Ketoform bestehen. Man muß dann annehmen, daß der 2. und der 3. Oxydationsschritt mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen und zwar wesentlich schneller als der erste Oxydationsschritt (der hier übersprungen wird), aber wesentlich langsamer als die hydrolytische Spaltung.

Ein interessantes Ergebnis der bisherigen Untersuchungen ist es, daß die hydrolytisch spaltenden Lockerstellen in gleicher Anzahl vorhanden sind wie die oxydativ spaltenden, nämlich in Abständen von 500 Glucoseresten. Es wäre wichtig, festzustellen, ob vielleicht die beiden Arten von Gruppen identisch sind. Man könnte etwa daran denken, daß die Lockerstellen andere Zuckerreste als Glucose sind, die gleichzeitig anoxydiert sind. Solche Fragen ließen sich entscheiden, wenn man chemisch definierte Eingriffe an der Cellulose vornähme, und dann ihre Spaltungsgeschwindigkeit messen würde. Ob z. B. die rascher spaltenden Gruppen Enole bzw. Dienole sind, könnte man durch Behandlung mit Diazomethan entscheiden. Dieses müßte diese Gruppen methylieren und dadurch die weitere oxydative Spaltung an dieser Stelle verhindern.

Da die Lockerstellen in der Baumwollecellulose in gleicher Zahl vorkommen wie die Carboxylgruppen²⁰⁾, könnte man schließlich auch vermuten, daß die schnellere Spaltung an Glucuronsäureresten eintritt. Diese Annahme konnten wir durch folgenden Versuch widerlegen. Wir führten durch Behandlung mit Stickstoffdioxyd nach K. Maurer und G. Drehfahl²¹⁾ Carboxylgruppen in die Cellulose ein, und verglichen die Abbaugeschwindigkeit dieses Produktes mit der ursprünglichen Cellulose (Plavia-Zellwolle). Das Versuchsergebnis zeigt Tafel 11.

Wir rechneten die Polymerisationsgrade nach der Staudingerschen Gleichung mit $K_m = 5 \times 10^{-4}$ aus. Man sieht, daß die Abbaugeschwindigkeit des carboxylierten Präparates nicht höher, sondern sogar etwas niedriger ist als die des ursprünglichen Präparates. Glucuronsäurereste kommen also als Lockerstellen beim oxydativen Abbau nicht in Betracht. Übrigens ist die Abbaugeschwindigkeit der Zellwolle innerhalb der Fehlergrenze mit derjenigen der Baumwollecellulose übereinstimmend. Sehr genau läßt sich der Vergleich nicht durchführen, da an den Präparaten noch keine osmotischen Messungen

²⁰⁾ E. Husemann und O. H. Weber, Journ. prakt. Chem. [2] 159, 334 [1942].

²¹⁾ Journ. makromol. Chem. 1, 27 [1943]. Die freundliche Überlassung der Präparate verdanken wir Hrn. Prof. K. Maurer †.

Tafel 11. Vergleich von Zellwolle und carboxylierter Zellwolle bei Abbau mit Luft (0° ; $c = 6$).

Zeit Min.	Z_η	$\frac{P}{K_m} = 5 \times 10^4$	$1/P \times 10^3$	$k_1 \times 10^{-5}$ nach (7)
1.) Zellwolle				
0	0.135	270	3.70	—
20	0.119	238	4.20	2.5
100	0.102	204	4.90	1.2
400	0.075	150	6.67	0.75
2.) Carboxylierte Zellwolle (1 CO_2H auf 20 Glucosereste).				
0	0.125	250	4.0	—
20	0.115	230	4.35	1.75
100	0.104	208	4.80	0.80
400	0.080	160	6.25	0.56

gemacht worden sind. Man erkennt ferner aus den Versuchen, daß auch in der Zellwolle Lockerstellen enthalten sind.

Schließlich bleibt noch die Frage der Sauerstoffüberträger ungelöst, die in den Reaktionsschemata I bis IV mit X und Y bezeichnet sind. Die naheliegende Annahme, daß die in Lösung vorhandenen Kupfer-Ionen (bzw. die komplexen Ionen) als Überträger wirken, ist durch den in Tafel 7 dargestellten Versuch widerlegt. Da wir jetzt die Versuchsmethode beherrschen und auch für die theoretische Behandlung des Problems die Grundlagen gegeben sind, hoffen wir, durch entsprechende Versuche diese noch offenen Fragen in absehbarer Zeit lösen zu können.

56. Walter Hückel und Hans Harder: Die Oberflächenspannung einiger alicyclicischer Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Pharmakologischen und Mineralogischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 5. März 1947.)

Es werden die Oberflächenspannungen von Cyclohexan, Cyclohexen, Δ^1 -Methylcyclohexen, Tetralin, Cyclopentan und Cyclopenten sowie von Cyclopentanol und Cyclohexanol bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt.

Aus der Oberflächenspannung des Cyclohexans bei verschiedenen Temperaturen hat F. M. Jaeger¹⁾ die Eötvös-Konstante 3.2 berechnet. Da der Hexahydrobenzylalkohol²⁾ und auch das *trans*-Dekalin³⁾ eine zwar nicht so hohe, aber doch deutlich über dem Normalwert 2.1 liegende Eötvös-Konstante besitzen, schien eine Nachprüfung des Jaegerschen Wertes erwünscht. Eine solche hat inzwischen im Rahmen einer zahlreiche Stoffe umfassenden Untersuchung Roselotte Grafe⁴⁾ vorgenommen; gleichzeitig unterzog sich W. Rothkegel der gleichen Aufgabe, konnte aber wegen der Zeitumstände

¹⁾ Ztschr. anorg. allgem. Chem. 101, 109 [1917].

²⁾ W. Hückel u. G. Huhn (mit U. Wenzke), Ztschr. physik. Chem. 193, 132 [1943].

³⁾ W. Hückel, Suomen Kemistilehti 17 B, 7 [1944]. Das dort erwähnte Cyclohexan hatte den Schmp. 6.0° statt 6.4°.

⁴⁾ Nova acta Leopoldina 12, 141 [1942].