

202. H. Staudinger, E. Dreher und A. af Ekenstam: Über hochpolymere Verbindungen, 139. Mitteil.¹⁾: Über Vermahlen von Holz.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 21. April 1936.)

Die Cellulose verschiedener Faserstoffe (Baumwolle, Ramie, Hanf, Flachs) ist in Schweizers Reagens löslich²⁾. Ebenso lösen sich die durch Aufschluß von Holz gewonnenen Zellstoffe, ferner Viscose- und Kupferseide ohne weiteres in Schweizers Reagens auf. Dagegen wird die Cellulose des Holzes nur zum geringen Teil von Schweizers Reagens gelöst³⁾. So konnten wir aus Weißtannen-Sägemehl⁴⁾ durch 48-stdg. Schütteln mit Schweizers Reagens nur 2—3% der Cellulose, berechnet auf das Gewicht des trocknen Holzes, herauslösen und auch bei 4-wöchiger Extraktionsdauer vergrößerte sich diese Menge nicht wesentlich. Da das Weißtannen-Holz etwa 57% Cellulose enthält⁵⁾, gehen also nur 3—6% der im Holz enthaltenen Cellulose in Lösung.

Es findet sich nun in der Literatur die Angabe, daß sich aus Fichtenholzmehl nach starkem Vermahlen größere Mengen Cellulose extrahieren lassen als vorher. So wird von Bergström⁶⁾ angegeben, daß vor dem Vermahlen 5%, nach 12-stdg. Vermahlen 28.7%, nach weiterem 18-stdg. Vermahlen 39.9% Cellulose herausgelöst werden können; dieses entspricht einer Menge von 50—70% der Holz-Cellulose. Diese Versuche von Bergström haben wir wiederholt und können dessen Ergebnisse bestätigen. Nach 12—40-stdg. Vermahlen von Holz sowohl in trockenem wie in nassem Zustand in einer gewöhnlichen Porzellan-Kugelmühle oder einer solchen nach Bloch-Rosetti⁷⁾ konnten wir 30—50%, also etwa die Hälfte der im Holz enthaltenen Cellulose, herauslösen.

In der 138. Mitteilung wurde nachgewiesen, daß hochmolekulare Cellulose vom Polymerisationsgrad 1000 durch mechanische Behandlung in einer Kugelmühle bis zu einem Polymerisationsgrad von etwa 300 abgebaut werden kann. Auch beim intensiven Vermahlen von Holz in einer Kugelmühle erfolgt ein solcher Abbau der Cellulose. Die im unvermahlten Weißtannen-Holz vorhandene Cellulose besitzt einen Polymerisationsgrad von etwa 800—1000, nach dem intensiven Vermahlen ist dieser nur noch 200—300.

Die größere Löslichkeit der Cellulose läßt sich dabei auf Grund folgender Beobachtung erklären. Durch Vermahlen kann das unlösliche Polystyrol⁸⁾,

¹⁾ 138. Mitteil. voranstehend; zugleich 17. Mitteil. über Cellulose; 16. Mitteil. voranstehend; 15. Mitteil., B. 68, 1611 [1935].

²⁾ Die Cellulose im Kapok ist in Schweizers Reagens unlöslich und verhält sich wie Holz-Cellulose.

³⁾ E. Hägglund: Holzchemie (Leipzig 1928), S. 86.

⁴⁾ Das Sägemehl wurde vorher durch 15-stdg. Extrahieren mit Alkohol, Benzol und Aceton gereinigt.

⁵⁾ V. Grafe: Handbuch der organ. Warenkunde II, 2, S. 548.

⁶⁾ H. Bergström u. K. Cederquist, C. 1933 II, 2212.

⁷⁾ vergl. 138. Mitteil. (voranstehend).

⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 67, 1159, 1164 [1934]; H. Staudinger u. E. Husemann, B. 68, 1618 [1935].

in dem die langen Faden-Moleküle vom Polymerisationsgrad über 1000 durch geringe Mengen Divinyl-benzol zu 3-dimensionalen Makro-molekülen verbunden sind, in ein lösliches Produkt übergeführt werden, das stark abgebaut ist und einen Polymerisationsgrad von 150—200 besitzt. Durch diesen mechanischen Abbau werden also die 3-dimensionalen Makro-moleküle des unlöslichen Produktes in kurze Stücke zerschlagen, die nun nicht mehr untereinander verknüpft und deshalb löslich sind. Ebenso kann auch der unlösliche Kautschuk, bei dem die langen Faden-Moleküle durch einzelne Sauerstoff-Brücken zu 3-dimensionalen Molekülen verbunden sind, durch Abbau in einen löslichen Kautschuk verwandelt werden; ein solcher Abbau erfolgt beim Mastizieren; allerdings handelt es sich hier nicht um einen rein mechanischen Abbau, sondern vor allem um einen oxydativen⁹⁾.

Durch diese Erfahrungen wird es verständlich, daß beim Vermahlen des Holzes größere Mengen von abgebauter Cellulose herausgelöst werden können; denn auch im Holz sind voraussichtlich lange Faden-Moleküle der Cellulose, die an und für sich in Schweizers Reagens löslich sein müßten, zu 3-dimensionalen Makro-molekülen verknüpft und dadurch unlöslich geworden. Möglicherweise tritt eine solche Verknüpfung der Cellulose-Moleküle bei der Verholzung durch Lignin ein. Wird nun das Holz intensiv vermahlen, so werden die verknüpften Faden-Moleküle in isolierte kleinere Bruchstücke zerschlagen, die aus dem Holz herausgelöst werden können.

Diese Versuche sollen fortgesetzt werden, weil wir hoffen, dadurch einen weiteren Einblick in die Frage zu erhalten, wie die Faden-Moleküle der Cellulose im Holz verknüpft sind. Bisher gelingt es, außer auf dem genannten mechanischen Weg, nur durch chemische Einwirkung diese Verknüpfung aufzuheben, nämlich durch Kochen des Holzes mit Calciumbisulfid oder Natronlauge. Bei jeder dieser Überführungen der unlöslichen Holz-Cellulose in lösliche findet aber ein Abbau der Cellulose-Moleküle statt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung unserer Untersuchungen den verbindlichsten Dank aus.

⁹⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 488, 153 [1931]; H. Staudinger u. E. O. Leupold in H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 442.