

**421. Hermann Staudinger, Emil Dreher und Ingo Jurisch:
Über hochpolymere Verbindungen, 180. Mitteil.¹⁾: Über den Polymeri-
sationsgrad der Cellulose in verschiedenen Holzsorten.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 9. November 1937.)

I.

Die Cellulose in den verschiedenen Faserpflanzen, wie Baumwolle, Ramie, Flachs, Hanf, ist in Schweizers Reagens löslich und besitzt einen Polymerisationsgrad von mindestens 2000²⁾. Die verschiedenen Holzsorten bestehen bekanntlich zu etwa 50—70% aus Cellulose und aus celluloseähnlichen Polysacchariden, z. B. Xylan, deren Fadenmoleküle vermutlich ähnlichen Bau wie die der Cellulose haben; diese sollen im folgenden als „Cellopolyosen“ bezeichnet werden.

Es war nun von Interesse, den Polymerisationsgrad dieser Produkte genauer zu untersuchen. Bekanntlich lösen sich die Cellopolyosen des Holzes nur zu einem geringen Teil³⁾ in Schweizers Reagens zum Unterschied von der reinen Cellulose der Faserpflanzen. Die Unlöslichkeit beruht wohl darauf, daß die Polyosen im Holz nicht als einfache Fadenmoleküle vorliegen, sondern durch andere Holzbestandteile, z. B. durch das Lignin, zu 3-dimensionalen Makromolekülen verknüpft sind⁴⁾. Daß schon sehr geringe Substanzmengen lösliche, unbegrenzt quellbare hochmolekulare Stoffe, und zwar Linear-kolloide, in unlösliche, begrenzt quellbare verwandeln können, wurde am Beispiel des Polystyrols⁵⁾ nachgewiesen.

Die Menge der in Schweizers Reagens löslichen Cellulose bzw. Cellopolyosen ist in den verschiedenen Hölzern nicht gleich. Bei der Pappel, die verhältnismäßig reich an Cellulose ist, ist sie etwas größer als bei Buche, Kiefer, Fichte und Weißtanne. Um die Menge und den Polymerisationsgrad der löslichen Polyosen zu bestimmen, wurde fein gesiebtes Sägemehl der betreffenden Holzsorten 15 Stdn. mit Alkohol, Benzol und Äther extrahiert, dann im Vakuum bei etwa 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und schließlich mit Schweizer-Lösung behandelt. Dazu wurden 5 g Holz mit 15 g Kupferhydroxyd vermischt und 4 Wochen mit 500 ccm 25-proz. Ammoniak in Stickstoff-Atmosphäre unter Ausschluß von Licht geschüttelt⁶⁾. Die Schweizer-Lösung wurde in der früher beschriebenen

¹⁾ 179. Mitteil.: H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2296 [1937]; zugleich 33. Mitteil. über Cellulose; 32. Mitteil.: H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2296 [1937].

²⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 72 [1936]; H. Staudinger, Papierfabrikant **1937**, 233.

³⁾ E. Ungar, Dissertat. Zürich, 1914, 82; A. W. Schorger, Ind. engin. Chem. **16**, 143 [1924]; H. Bergström u. K. Cederquist, C. **1933** II, 2212; E. Hägglund: Holzchemie, Leipzig 1928, S. 52; H. Staudinger, E. Dreher u. A. af Ekenstam, B. **69**, 1099 [1936].

⁴⁾ dafür spricht, daß nach dem intensiven Vermahlen von Holz größere Teile von Cellulose bzw. Cellopolyosen herausgelöst werden können; vergl. H. Staudinger, E. Dreher u. A. af Ekenstam, l. c.

⁵⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1164 [1934]; H. Staudinger u. E. Husemann, B. **68**, 1618 [1935].

⁶⁾ Wir überzeugten uns, daß durch weitere Behandlung mit Schweizers Reagens keine Cellulose mehr in Lösung geht.

Apparatur⁷⁾ unter Licht- und Luftabschluß abfiltriert, die Cellopolyosen mit Seignettesalz ausgefällt und nach dem Trocknen gewogen⁸⁾. Nach nochmaligem Umfällen wurde der Polymerisationsgrad in bekannter Weise durch Viscositätsmessungen bestimmt⁹⁾. Dieser ist je nach der Holzsorte 900—1200.

Tabelle 1.

Extraktion verschiedener Hölzer mit Schweizers Reagens während 4 Wochen.

Material	Cellulose in % *)	Cellopolyosen (Cellulose + Hemi- cellulosen) in % *)	Extra- hierte Cello- polyose- menge in %	Ausbeute an extra- trahierten Cello- polyosen, bezogen auf Gesamtcello- polyosen in %	Polym.-Grad $K_m = 5 \times 10^{-4}$
Pappel, unbehandelt	47.36	72.67	6	8.2	1200
mit NaOH behandelt			15	20.6	1250
Kiefer, unbehandelt	41.93	65.51	2	3.0	1040
mit NaOH behandelt			9	13.6	990
Weißtanne, unbeh.	40.63	65.69	2	3.0	1280
mit NaOH behandelt			6	9.1	1060
Fichte, unbehandelt	57.84	72.14	6	8.3	990
mit NaOH behandelt			8	11.1	930
Buche, unbehandelt	45.41	74.07	3	4.1	900

*) entnommen aus W. Fuchs, Chemie des Lignins, Berlin 1926, S. 73.

Danach besitzen die mit Schweizer-Lösung extrahierbaren Cellopolyosen des Holzes einen etwas höheren Polymerisationsgrad als die Sulfit- und Natronzellstoffe, die einen solchen von 500—1000 aufweisen¹⁰⁾. Der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellopolyosen im Holz ist noch höher anzunehmen als der Polymerisationsgrad des mit Schweizers Reagens herausgelösten Anteils, da wahrscheinlich nur die leichter löslichen, relativ niedermolekularen Produkte extrahiert worden sind¹¹⁾. Da Faserzellulosen beim Behandeln mit 40-proz. Natronlauge auch nach tagelangem Stehenlassen nicht abgebaut werden, falls Luftsauerstoff ausgeschlossen ist, ließen wir auf die genannten Holzsorten Natronlauge einwirken in der Hoffnung, dadurch

⁷⁾ H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. **68**, 1225 [1935]; H. Staudinger u. K. Feuerstein, l. c.

⁸⁾ Es wurde dabei nicht untersucht, ob geringe Anteile von Hemicellulose in Wasser gelöst bleiben.

⁹⁾ Der Polymerisationsgrad der Cellopolyosen der Zellstoffe wurde mittels der K_m -Konstante 5×10^{-4} durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens ermittelt. Dabei wurde angenommen, daß für die Pentosane (Xylane), die in geringer Menge dem Sulfitzellstoff beigemengt sind, annähernd dieselben Beziehungen zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad gelten wie für Cellulose.

¹⁰⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, l. c.; H. Staudinger, Zellstoff-Faser **1936**, 153; H. Staudinger, Papierfabrikant **1937**, 233.

¹¹⁾ Durch lange Lagerung des Holzes steigt die Menge und sinkt der Polymerisationsgrad der extrahierbaren Cellopolyosen.

Bindungen zwischen den Fadenmolekülen und anderen Holzbestandteilen zu sprengen, falls esterartige Bindungen vorliegen¹²⁾. 10 g gereinigtes Holzmehl wurden mit 200 ccm 40-proz. Natronlauge 72 Std. bei -10° stehengelassen¹³⁾. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde das Holz mit Schweizer-Lösung extrahiert; nach dieser alkalischen Behandlung ließen sich etwas größere Mengen Cellopolyosen aus dem Holz herauslösen, aber in der Regel auch nur 10—20% der Gesamtmenge (vergl. Tab. 1). Der Polymerisationsgrad der so gewonnenen Cellopolyosen ist ungefähr der gleiche wie der der direkt extrahierten Produkte. Danach lassen sich die Bindungen der Cellopolyosen mit anderen Holzbestandteilen durch Natronlauge in der Kälte nur unvollständig lösen, wahrscheinlich deshalb, weil es sich nicht um ester-, sondern um äther- oder acetalartige¹⁴⁾ Bindungen handelt.

II.

Durch Behandeln des Holzes mit Calciumbisulfit nach dem Mitscherlich-Verfahren oder durch Kochen mit Natronlauge bzw. Natriumsulfid (Natriumsulfat-Verfahren) wird das Lignin herausgelöst und der Zellstoff gewonnen; dieser besteht wesentlich aus Cellulose, der mehr oder weniger Pentosane beigemischt sind. Diese Cellopolyosen sind nach dem Holzaufschluß in Schweizers Reagens löslich und besitzen je nach dem Aufschlußverfahren, Aufschlußgrad und vor allem je nach dem Bleichverfahren einen Polymerisationsgrad¹⁵⁾ von 500—1000. Bei dem Aufschluß des Holzes mit Calciumbisulfit tritt ein Abbau der langen Cellulosemoleküle durch deren glucosidische Spaltung ein; er ist allerdings nicht so erheblich wie bei Einwirkung dieses Reagens auf reine, umgefällte Cellulose unter gleichen Bedingungen, da beim Kochen des Holzes mit Bisulfit dieses sehr bald an das Lignin gebunden wird¹⁶⁾. Auch bei dem alkalischen Aufschluß werden die Cellulosemoleküle infolge der hohen Temperatur abgebaut. Es ist aber zu erwarten, daß hier bei vorsichtigem Aufschluß bei tieferer Temperatur sehr hochmolekulare Zellstoffe erhalten werden können, da durch Alkalien glucosidische Bindungen nicht gesprengt werden.

Neuerdings wird Cellulose auch mit Salpetersäure aufgeschlossen¹⁷⁾; obwohl reine Cellulose in der Wärme durch verdünnte Salpetersäure stark abgebaut wird, erhält man nach dem Salpetersäure-Verfahren Zellstoffe mit

¹²⁾ Erich Schmidt u. Mitarbeiter — Cellulosechem. **13**, 129 [1932]; B. **67**, 2037 [1934]; **68**, 542 [1935]; **69**, 366 [1936] — haben in der Cellulose Carboxylgruppen nachgewiesen, und zwar auf je 100—150 Glucosereste eine COOH-Gruppe. Durch solche COOH-Gruppen können Bindungen der Cellulosemoleküle mit anderen Holzbestandteilen zu 3-dimensionalen Makromolekülen herbeigeführt werden.

¹³⁾ Die tiefe Temperatur wurde gewählt, weil die Mercerisation bei tiefer Temperatur leichter als bei höherer verläuft.

¹⁴⁾ P. Klason, B. **56**, 300 [1923]; B. Holmberg u. St. Runius, C. **1926** I, 136; H. Urban, Cellulosechem. **7**, 73 [1926]; weitere Literatur vergl. E. Hägglund: Holzchemie, Leipzig 1928, S. 85 u. 86.

¹⁵⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, l. c.; H. Staudinger, Zellstoff-Faser **1936**, 153.

¹⁶⁾ Über den Abbau von reiner Cellulose mit NaHSO₃ vergl. H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1565 [1937].

¹⁷⁾ O. Routala u. J. Sevón, Cellulosechem. **7**, 113 [1926]; P. Kraus, Papierfabrikant **23**, 797 [1925]; Dtsch. Reichs-Pat. 391713, 395191, 395192.

recht hochmolekularer Cellulose (Polym.-Grad 860)¹⁸⁾, da die Salpetersäure fast vollständig zur Zerstörung des Lignins verbraucht wird. Von O. Engel und E. Wedekind¹⁹⁾ ist weiter empfohlen worden, das Lignin durch Behandeln des Holzes mit Dioxan bei Gegenwart von 1% starker Salzsäure zu entfernen²⁰⁾. Diese Zellstoffe sind aber abgebaut und besitzen einen Polymerisationsgrad von 500—600. Entfernt man endlich nach Th. Kleinert und K. v. Tayenthal²¹⁾ das Lignin des Holzes durch Erhitzen mit Wasser und Alkohol auf 185°, so erhält man sehr stark abgebaute Produkte vom Polymerisationsgrad etwa 100. Auch Baumwolle wird durch diese Behandlung stark verändert.

Um die Cellulose aus Holz ohne Abbau zu erhalten, müßte ein Reagens zur Zerstörung und Entfernung des Lignins angewandt werden, das Cellulose nicht angreift. In der Literatur sind eine große Reihe von Verfahren beschrieben worden, um Cellulose aus Holz- oder Pflanzenmaterial zu isolieren und deren Menge zu bestimmen²²⁾; z. B. haben Cross und Bevan²³⁾ vorgeschlagen, Pflanzenmaterial bzw. Holz mit verdünnter wäßriger Chlorldioxid-Lösung zu behandeln, um die Nebenprodukte zu entfernen; diese Methode ist vielfach in der späteren Literatur zur Bestimmung des Cellulosegehaltes empfohlen worden²⁴⁾. Bei dieser Behandlung, wie auch beim Aufschluß mit anderen Oxydationsmitteln, die zur Cellulosebestimmung empfohlen werden, tritt aber ein Abbau der Cellulose ein. Die so erhaltenen „Oxycellulosen“ sind nichts anderes als mesokolloide Cellulosen vom Polymerisationsgrad 100 bis höchstens 500, bei denen u. U. in einzelnen Glucoseresten Alkoholgruppen zu Keton- oder Säuregruppen oxydiert sind²⁵⁾. E. Schmidt²⁶⁾ hat weiter nachgewiesen, daß aromatische Produkte, unter anderem auch Lignin, von verdünnter wäßriger Chlorldioxid-Lösung leicht zerstört werden, während Cellulose und andere Kohlehydrate unangegriffen bleiben sollen. Dies belegt E. Schmidt damit, daß reine Cellulose kein Chlorldioxid verbraucht, wie durch Titration festgestellt wurde²⁷⁾. Es war damals noch nicht bekannt, daß die Cellulose sehr hochmolekular ist und einen Polymerisationsgrad von 2000 und mehr besitzt, so daß schon nach seiner Methode nicht nachweisbare²⁸⁾ Mengen Chlorldioxid einen wesentlichen Abbau der Cellulosemoleküle herbei-

¹⁸⁾ H. Staudinger, Zellstoff-Faser 1936, 164.

¹⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 581 806; E. Wedekind, Naturwiss. 23, 70 u. 833 [1935]; Cellulosechem. 17, 45 [1936]; K. Storch, Cellulosechem. 17, 49 u. 91 [1936].

²⁰⁾ Für die liebenswürdige Überlassung von Zellstoffproben danken wir Hrn. Prof. Wedekind bestens. ²¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 788 [1931].

²²⁾ vergl. die ausführliche Literaturangabe bei E. Hägglund: Holzchemie, Leipzig 1928, S. 57. ²³⁾ Journ. chem. Soc. London 55, 199 [1889].

²⁴⁾ Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1931—34, III. Band, S. 690; V. Band, S. 536.

²⁵⁾ Der Aufschluß durch Stufenbehandlung mit NaOH- und NaOCl-Lösung nach R. Runkel u. G. Lange, Cellulosechem. 12, 185 [1931], muß noch untersucht werden; ebenso der mit KOH und H₂O₂ nach O. Simon u. H. Lohrisch, Journ. physiol. Chem. 42, 56 [1904]; 47, 216 [1906].

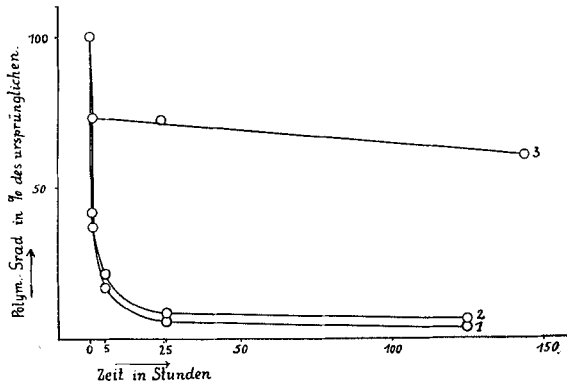
²⁶⁾ Erich Schmidt u. Mitarbeiter, B. 54, 1860 [1921]; 56, 23 [1923]; 57, 1834 [1924]; 58, 1394 [1925]; Cellulosechem. 12, 62, 201 [1931].

²⁷⁾ B. 54, 1860 [1921]; 57, 1834 [1924].

²⁸⁾ ebensowenig läßt sich ein Abbau durch Wägung nachweisen (vergl. Erich Schmidt, B. 57, 1834 [1924]), da eine Spaltung der Cellulosemoleküle keine feststellbare Gewichtsveränderung zur Folge hat.

führen können²⁹⁾. Viscositätsmessungen, durch die eine Veränderung der Kettenlänge der Cellulose leicht hätte nachgewiesen werden können, wurden von E. Schmidt nicht vorgenommen.

Es wurde nun der Nachweis geführt, daß Chlordioxyd tatsächlich zum Unterschied von anderen Oxydationsmitteln Cellulose sehr langsam abbaut, wie aus der folgenden graphischen Darstellung³⁰⁾ hervorgeht.



Abbild. 1. Geschwindigkeit des oxydativen Abbaues von umgefällter Cellulose mit: 1) Chlorwasser, 2) Chlorkalklösung, 3) Chlordioxyd.

Baumwolle vom Polymerisationsgrad 2400 wird beim Behandeln mit 0.25 % Chlordioxyd bei Zusatz von Pyridin nach dem Schmidtschen Verfahren sehr wenig angegriffen. Nach eintägigem Stehenlassen ist der Polymerisationsgrad nur von 2400 auf 1800 gesunken. Über den Abbau von reiner Baumwolle durch Chlordioxyd (0.25%) gibt Tab. 2 Aufschluß.

Tabelle 2.

Abbau gereinigter Baumwolle durch Chlordioxyd (0.25%).

Zeit der ClO ₂ -Einwirkung in Stunden ..	0	2	4	8	12	24	48	500
Polym.-Grad	2400	2000	2000	1900	1800	1800	1400	800

Das Chlordioxyd-Verfahren stellt also ein geeignetes Mittel dar, um die Nebenbestandteile des Holzes, wie Lignin, wegzuoxydieren, ohne daß die Cellulose wesentlich angegriffen wird; deshalb wurde es von uns benutzt, um möglichst unabgebaute Cellulose bzw. Cellopolyosen aus Holz zu gewinnen und so den Polymerisationsgrad der „Holzcellulose“ kennenzulernen. Dazu ließen wir 0.25 % Chlordioxyd bei Gegenwart von Pyridin auf Holz einwirken, und zwar nicht 2—3 Wochen, wie der Autor angibt, sondern nur 1—2 Tage; denn schon nach dieser Zeit ist das Lignin so weit entfernt, daß die Cellopolyosen des Holzes mehr oder weniger in Schweizer-Lösung löslich sind. Die Schnelligkeit des Aufschlusses hängt einmal von der Verteilung des Holzmehls ab, vor allem nach den bisherigen Erfahrungen von dem Alter

²⁹⁾ vergl. die demnächst im „Papierfabrikant“ erscheinende 177. Mittel.

³⁰⁾ vergl. H. Staudinger, Svensk kem. Tidskr. XLIX, 3 [1937].

des Holzes, und zwar läßt sich übereinstimmend mit anderen Erfahrungen frisches Holzpulver langsamer aufschließen als ein solches, das monatelang gelagert hat. Aus den Schweizer-Lösungen wurden wieder, wie oben beschrieben, die Cellopolyosen mit Seignettesalz ausgefällt und danach der Polymerisationsgrad nach nochmaliger Umfällung bestimmt. Wie Tab. 3 zeigt, können so aus Holz Cellopolyosen vom Polymerisationsgrad 1300—1500 erhalten werden.

Tabelle 3.

Polym.-Grad der aus Schweizer Reagens umgefällten Cellopolyosen aus mit Chlordioxyd aufgeschlossenen Hölzern³⁰⁾.

Material	Dauer der Behandlung mit ClO ₂ in Stunden	Löslichkeit der Cellopolyosen der aufgeschlossenen Hölzer in Schweizers Reagens	Ligningehalt der Hölzer nach dem Aufschluß	Polym.-Grad der umgefällten Cellopolyosen ³¹⁾
Pappel, gelagert	12	lösl.	viel	1400
Pappel, gelagert	48	lösl.	viel	1400
Fichte.....	18	teilweise lösl.	viel	1500*
Fichte.....	18	teilweise lösl.	viel	1600*
Fichte.....	500	lösl.	sehr wenig	1200
	(3 Wochen)			
Fichte, gelagert	12	lösl.	—	1200*
Fichte, gelagert	48	lösl.	—	1200
Buche.....	18	teilweise lösl.	viel	1300
Buche.....	18	teilweise lösl.	—	1400
Buche.....	500	lösl.	kein	900
	(3 Wochen)			
Buche, gelagert	12	lösl.	viel	1300
Buche, gelagert	48	lösl.	—	1200
Kiefer.....	500	lösl.	sehr wenig	1100
	(3 Wochen)			
Eiche.....	500	lösl.	kein	1000
	(3 Wochen)			

Es ist danach wahrscheinlich, daß die Cellopolyosen des Holzes einen ähnlich hohen Polymerisationsgrad besitzen wie die Faser-cellulosen. Die Chlordioxydmethode soll weiter benutzt werden, einmal um die Mengen der Cellopolyosen in verschiedenen Hölzern zu ermitteln und weiter, um ihren Polymerisationsgrad zu bestimmen.

³¹⁾ die angekreuzten Produkte sind nach der ersten Ausfällung noch schwach ligninhaltig, die anderen ligninfrei.