

422. Hermann Staudinger und Günther Daumiller: Über hochpolymere Verbindungen, 181. Mittel.¹⁾: Über Cellulose-Lösungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 13. November 1937.)

Das beste Lösungsmittel für Cellulose ist bekanntlich Schweizers Reagens; in diesem gehen außer hemi- und mesokolloiden Vertretern²⁾ auch die eukolloiden Fasercellulosen leicht in Lösung. Ebenso gut wie in Schweizer-Lösung ist nach M. Traube³⁾ die Löslichkeit von Cellulosen in Kupfer-äthylendiamin-Lösung. Sehr viel schlechtere Lösungsmittel sind dagegen die Alkalilaugen. In Natron- und Lithionlauge kann man bei geeigneter Konzentration und tiefer Temperatur⁴⁾ nur abgebaute mesokolloide Cellulosen bis zu einem Polymerisationsgrad von annähernd 500 lösen⁵⁾. Die Löslichkeit der Cellulosen in diesen Laugen hängt stark von ihrem Solvatationszustand ab. Aus Schweizer-Lösung umgefällte Cellulosen sind im feuchten Zustand viel leichter darin löslich als nicht umgefällte Fasercellulosen gleichen Polymerisationsgrades. So können umgefällte eukolloide Cellulosen vom Polymerisationsgrad 500 bis annähernd 2000 in Laugen bei tiefer Temperatur nach Versuchen von J. Jurisch⁶⁾ in Lösung gebracht werden. Wie schon früher ausgeführt⁷⁾, beruht dieses verschiedene Verhalten wohl darauf, daß in der Fasercellulose die Fadenmoleküle durch die Hydroxylgruppen unter sich koordinativ gebunden sind⁸⁾, so daß 3-dimensionale koordinative Makromoleküle in den Fasercellulosen vorliegen⁹⁾. Nach dem Lösen und Umfällen sind dagegen die Hydroxylgruppen der Cellulosemoleküle an Wassermoleküle koordinativ gebunden, und diese „Cellulosehydrate“ sind als isolierte Fadenmoleküle leichter in Natronlauge löslich als die Cellulose selbst. Trocknet man die Cellulosehydrate im Hochvakuum, so erhält man verhornte Massen, die außerordentlich schwer in Lösung gehen¹⁰⁾.

Nach W. Lilienfeld¹¹⁾ läßt sich Cellulose in Tetraäthylammoniumhydroxyd lösen; diese Löslichkeit in quartären Ammoniumbasen ist weiter

¹⁾ 180. Mittel.; H. Staudinger, E. Dreher u. I. Jurisch, vorstehend; zugleich 34. Mittel. über Cellulose; 33. Mittel.: H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, vorstehend.

²⁾ über die Einteilung der Cellulose in hemi-, meso- und eukolloide Produkte vergl. H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 72 [1936].

³⁾ M. Traube, G. Glaubitt u. V. Schenk, B. **63**, 2083 [1930]; Cellulosechem. **11**, 249 [1930]; Dtsch. Reichs-Pat. 245575 [1911]; K. Hofmann u. N. Bruch, Cellulosechem. **14**, 50 [1933].

⁴⁾ S. M. Neale, Journ. Textile Inst. **20**, T 373 [1929]; Shirley Inst. **8**, 87 [1929]; Journ. Textile Inst. **21**, T 225 [1930]; G. Davidson, Shirley Inst. **13**, 1 [1934]; Journ. Textile Inst. **25**, T 174 [1934]; **27**, T 112 [1936]; B. Birtwell, D. A. Clibbens u. A. Geake, Journ. Textile Inst. **19**, T 349 [1928].

⁵⁾ H. Staudinger u. M. Sorokin, B. **70**, 1565 [1937].

⁶⁾ Dissertat. J. Jurisch, Freiburg i. Br. 1937; vergl. Th. Lieser, A. **528**, 279 [1937].

⁷⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 226 [1937].

⁸⁾ O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Colloid Symposium Monogr. **1926**, 174.

⁹⁾ H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose —, Verlag J. Springer, Berlin 1932, S. 5.

¹⁰⁾ über das Trocknen von umgefällten Cellulosen vergl. H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2296 [1937].

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 443095 [1924]; O. Faust: Celluloseverbindungen, Verlag Springer, Berlin, S. 2685.

von Th. Lieser studiert worden¹²⁾. Tetraäthylammoniumhydroxyd hat ein größeres Lösungsvermögen für Cellulose als die Alkalilaugen; man kann darin noch Fasercellulose vom Polymerisationsgrad 1200 ohne vorheriges Umfällen in Lösung bringen. Native Baumwolle und Ramie, deren Cellulosen einen Polymerisationsgrad von 2000—3000 besitzen, quellen in dieser Base stark auf, ohne völlig in Lösung zu gehen, während durch Natronlauge die native Baumwolle nur mercerisiert wird.

Ein weiteres gutes Lösungsmittel für Cellulose ist Phosphorsäure¹³⁾, die auch eukolloide Cellulosen löst. A. af Ekenstam¹⁴⁾ hat nachgewiesen, daß in diesen Lösungen die Cellulose in der Kälte nur langsam abgebaut wird zum Unterschied von der in konz. Schwefelsäure, in der ein rascher Abbau erfolgt. Es gibt noch eine ganze Reihe anderer Lösungsmittel für Cellulose, wie Salze, z. B. Rhodanncalcium¹⁵⁾, Zinkchlorid¹⁵⁾ und Perchlorate¹⁶⁾. Angewandt wurden weiter Salze von quartären organischen Basen, so Pyridiniumsalze¹⁷⁾, endlich auch Zinkate und Berrylat-Lösungen¹⁸⁾ usw. Es soll noch untersucht werden, wie weit das Lösungsvermögen dieser Lösungsmittel für Cellulose geht; nach orientierenden Versuchen vermögen sich in diesen Salzlösungen nur hemi- oder mesokolloide Cellulosen zu lösen, nicht aber eukolloide. Zudem tritt beim Lösen von Cellulose in einigen Salzlösungen ein Abbau ein, hauptsächlich, wenn die Lösung erst bei höherer Temperatur erfolgt.

K_m -Konstanten der Cellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die K_m -Konstante für Cellulose in Schweizers Reagens ist 5.0×10^{-4} . Sie wurde durch Vergleich der spezif. Viscosität von polymerhomologen Cellulosen in Schweizers Reagens mit der gleichkonzentrierter Lösungen von polymeranalogen Celluloseacetaten in *m*-Kresol¹⁹⁾ oder von polymeranalogen Cellulosenitrat in Aceton²⁰⁾ ermittelt.

Wir ermittelten die K_m -Konstanten in weiteren Lösungsmitteln und benutzten dazu nachstehende Produkte, deren Polymerisationsgrad in bekannter Weise durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens bestimmt wurde²¹⁾.

Zur Ermittlung der K_m -Konstante in anderen Lösungsmitteln wurde die spezif. Viscosität im Gebiet niederviscoser Sol-Lösungen in dem betreffenden Lösungsmittel bestimmt und daraus die η_{sp}/c_{gm} -Werte berechnet. Die η_{sp}/c_{gm} -Werte in einem bestimmten Lösungsmittel verhalten sich zu den in Schweizers Reagens ermittelten wie die K_m -Konstanten für beide Lösungs-

¹²⁾ A. 528, 276 [1937].

¹³⁾ British Celanese Ltd. 263810; O. Faust: Celluloseverbindungen, S. 2656.

¹⁴⁾ B. 69, 549, 553 [1936]; Dissertat. Lund, 1936.

¹⁵⁾ v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. 11, 41 [1912]; 29, 197 [1921]; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 18413, 180836; O. Faust: Celluloseverbindungen, S. 2688 ff.

¹⁶⁾ A. Dobry, Bull. Soc. chim. France, 1936, 312.

¹⁷⁾ Gesellschaft für chemische Industrie, Schweiz. Pat. 153446.

¹⁸⁾ G. F. Davidson, Journ. Textile Inst. 28, T 27 [1937].

¹⁹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, A. 529, 219 [1937].

²⁰⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, B. 70, 2296 [1937].

²¹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3132 [1930]; H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. 526, 72 [1936].

mittel²²⁾. Nach Tab. 2 sind die η_{sp}/c_{gm} -Werte von Cellulose in Kupferäthylendiamin-Lösung 1.6-mal größer als in Schweizer-Lösung, die K_m -Konstante für Kupferäthylendiamin-Lösung beträgt danach $5.0 \times 10^{-4} \times 1.6 = 8.0 \times 10^{-4}$.

Tabelle 1.

Spezif. Viscosität und Polymerisationsgrade der untersuchten Cellulosen in Schweizers Reagens bei 20°.

Produkt Nr.	Substanz	Konzentration c_{gm}	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Polym.-Grad $K_m = 5.0 \times 10^{-4}$
1	Länters, sehr stark gebleicht	0.00621	1.148	23.8	295
		0.00642	1.150	23.4	290
2	Cu-Seide Dormagen	0.00526	1.179	34.1	420
		0.00523	1.175	33.5	415
3	Baumwolle, gebleicht	0.00196	1.093	47.5	585
		0.00209	1.100	48.0	595
4	Länters, stark gebleicht	0.00187	1.112	59.9	740
		0.00182	1.105	57.8	715
5	Länters, schwächer gebleicht	0.00169	1.148	87.5	1080
		0.00176	1.147	83.7	1030

Tabelle 2.

Spezif. Viscosität zweier polymerhomologer Cellulosen in 6-proz. Kupferäthylendiamin-Lösung bei 20°²³⁾.

Produkt Nr.	Polym.-Grad	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ in Schweizers Reagens	c_{gm}	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ Cu-en-lösung
						$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ Schweizers Reagens
2	420	33.8	0.00282	1.146	51.8	$\frac{55.7}{33.8} = 1.65$
			0.00319	1.174	54.5	
			0.00362	1.214	59.2	
			0.00346	1.194	56.1	
			0.00347	1.198	57.0	
4	730	58.8	0.00180	1.164	91.1	$\frac{92.2}{58.8} = 1.57$
			0.00177	1.162	91.6	
			0.00208	1.195	93.8	
			0.00133	1.122	91.8	
			0.00164	1.150	91.4	
			0.00148	1.138	93.3	

²²⁾ dieses folgt aus der Beziehung $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$.

²³⁾ hergestellt nach der Vorschrift von M. Traube (vergl. Anm. 3) unter Zusatz von Spuren von Kupferchlorür.

Die Lösungen von Cellulosen in Tetraäthylammoniumhydroxyd sind etwas weniger viscos als die in Schweizers Reagens²⁴⁾. Die Messungen dieser stark hygroskopischen und luftempfindlichen Lösungen sind schwierig durchzuführen; deshalb stimmen die Ergebnisse nicht sehr gut überein²⁵⁾.

Da die Viscosität von Tetraäthylammoniumhydroxydlösungen ungefähr die 0.85-fache derjenigen von Schweizer-Lösungen ist, so errechnet sich für ersteres Lösungsmittel eine K_m -Konstante von ungefähr 4.2×10^{-4} .

Die Viscositätsmessungen in der organischen Base wurden außer bei 20° auch bei 40° ausgeführt; mit dem Ergebnis, daß die spezif. Viscosität sich nur unwesentlich ändert. Gleiche Erfahrungen wurden auch in Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens gemacht²⁶⁾.

Tabelle 3.

Spezif. Viscosität von polymerhomologen Cellulosen in 3.7-n. Tetra-äthylammoniumhydroxyd-Lösung bei 20° und 40°.

Produkt	Polym.-Grad	η_{sp}/c_{gm} -Wert in Schweizers Reagens	Messungen in Tetra-äthyl-ammoniumhydroxyd					η_{sp}/c_{gm} Tetra-äthyl-ammoniumhydroxyd
			c_{gm}	η_r 20°	η_r 40°	$\frac{\eta_{sp} 40^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$	$\frac{c_{gm}}{\eta_{sp}}$	
1	290	23.6	0.00620	1.130	1.132	1.01	20.9	0.90
			0.00520	1.115	1.118	1.03	22.0	
			0.00630	1.134	1.132	0.99	21.1	
2	420	33.8	0.00615	1.172	1.176	1.02	28.0	0.87
			0.00567	1.168	—	—	29.7	
			0.00522	1.162	1.161	1.00	31.0	
			0.0025	1.095	—	—	38.0	
3	590	47.7	0.00204	1.079	—	—	38.7	0.81
			0.0025	1.096	1.090	0.94	38.1	
			0.00256	1.117	—	—	39.6	
			0.0041	1.205	1.206	1.00	50.0	
4	730	58.8	0.00357	1.173	1.165	0.96	48.5	0.84
			0.00338	1.142	—	—	49.2	
			0.00215	1.143	1.142	1.00	66.5	
5	1050	85.6	0.00217	1.119	—	—	67.5	0.77
			0.00255	1.160	1.154	0.96	62.8	

²⁴⁾ Einige Viscositätsmessungen von Cellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln sind kürzlich von Th. Lieser und R. Ebert, A. **592**, 96 [1937], veröffentlicht worden. Danach sollen Lösungen von Cellulosen in Tetraäthylammoniumhydroxyd 3-mal viscoser sein als solche in Schweizers Reagens, während sie nach obiger Tab. 3 fast die gleiche Viscosität besitzen. Das Verhältnis der η_{sp}/c_{gm} -Werte in beiden Lösungsmitteln ist nach den Messungen der Autoren bei verschiedenen Produkten nicht konstant. Bei Verbandwatte, die ungefähr einen Polymerisationsgrad von 500 hat, ist das Verhältnis der η_{sp}/c_{gm} -Werte der Lösungen in der organischen Base zur Schweizer-Lösung 3 : 1, bei Bemberg-Seide (Polym.-Grad etwa 400) ungefähr 2 : 1.

Die Autoren haben dabei Lösungen untersucht, deren η_{sp} -Werte zwischen 0.3 und 1.38 liegen. Es wurde schon in zahlreichen Arbeiten darauf aufmerksam gemacht, daß in derartigen viscosen Lösungen die η_{sp} -Werte nicht mehr proportional der Konzentration zunehmen.

²⁵⁾ Die Messungen wurden in getrocknetem und gereinigtem Stickstoff unter Lichtausschluß durchgeführt.

²⁶⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930].

Die K_m -Konstante für Lösungen der Cellulose in Phosphorsäure und Schwefelsäure wurde schon von A. af Ekenstam ermittelt. Sie ist nach seinen Messungen wesentlich höher als die in Schweizers Reagens. Diese hohe spezif. Viscosität in der Säurelösung läßt sich auf die Bildung von Oxoniumsalzen zurückführen¹⁴⁾. Rechnet man die Messungen dieses Autors mittels der neu bestimmten K_m -Konstante für Nitrocellulose um, so erhält man eine K_m -Konstante für Phosphorsäure²⁰⁾ von 21×10^{-4} . Wir haben zwei Cellulosen in 82-proz. Phosphorsäure gemessen mit dem Ergebnis, daß ihre spezif. Viscosität in diesem Lösungsmittel 3.5—3.6-mal höher ist als die in Schweizers Reagens. Danach errechnet sich eine K_m -Konstante für Phosphorsäure von 18×10^{-4} .

Tabelle 4.

Spezif. Viscosität zweier polymerhomologer Cellulosen in 82-proz. Phosphorsäure bei 20°.

Produkt	Polym.-Grad	Schweizers Reagens	c_{gm}	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ Phosphorsäure
						$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ Schweizers Reagens
2	420	33.8	0.00101	1.115	114	$\frac{119}{33.8} = 3.5$
			0.00104	1.130	125	
			0.00093	1.104	112	
			0.00102	1.129	126	
4	730	58.8	0.00065	1.131	202	$\frac{205}{58.8} = 3.6$
			0.00072	1.150	207	
			0.00061	1.125	206	

Sol-Lösungen von Cellulose in Phosphorsäure sind also etwa 4-mal viscoser als gleichkonzentrierte Lösungen derselben Cellulose in Schweizers Reagens²⁷⁾.

Eine Zusammenstellung der K_m -Konstanten zeigt, daß diese in Säuren weit höher sind als in Alkalien.

Tabelle 5.

K_m -Konstante von Cellulose in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°.

	$K_m \times 10^4$
Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd	4.2
Natron- und Lithionlauge	etwa 5.5
Kupfer-Ammoniak	5.0
Kupferäthylendiamin	8.0
Calciumrhodanid ²⁸⁾	8.0
Phosphorsäure	18—21
Schwefelsäure ²⁹⁾	20

²⁷⁾ Wollte man also Lösungen von Cellulose in Phosphorsäure statt in Schweizers Reagens zu Kunstfäden verspinnen, so müßten erheblich viscosere Spinnlösungen verarbeitet werden, falls man Phosphorsäurelösungen in gleicher Konzentration wie Kupfer-spinnlösungen anwenden wollte. ²⁸⁾ durch Umrechnung der Messungen, Buch, S. 492.

²⁹⁾ nach Umrechnung der Messungen von A. af Ekenstam, Dissertat. Lund 1936, S. 71.

Dieser Unterschied in den K_m -Konstanten bedeutet, daß gleichkonzentrierte Lösungen einer Cellulose in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene spezif. Viscosität aufweisen. Diese Unterschiede sind hier viel beträchtlicher als bei Lösungen von homöopolaren hochmolekularen Stoffen in verschiedenen homöopolaren Lösungsmitteln³⁰⁾. Bei diesen ist die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen fast unabhängig von der Art des Lösungsmittels, so lange gute Lösungsmittel angewandt werden; denn der Lösungszustand von homöopolaren Stoffen ist in verschiedenen Lösungsmitteln ungefähr der gleiche. Dagegen ist der Lösungszustand der Cellulose in den verschiedenen Lösungsmitteln ein ganz verschiedener; in Alkalien ist die Cellulose als Askoholat gelöst, in Säuren dagegen als Base in Form von Oxoniumsalzen³¹⁾, in Kupfersalzlösungen endlich liegen Komplexverbindungen vor. Dadurch sind die großen Unterschiede in der Viscosität in den verschiedenen Lösungsmitteln bedingt.

Aus obigen Versuchen läßt sich weiter das Ergebnis ableiten, daß die Cellulosen in allen diesen Lösungsmitteln gleichartig gelöst sind; denn die einfachen Beziehungen zwischen der spezif. Viscosität von polymerhomologen Cellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln wären nicht verständlich, wenn in einem Fall micellare, im anderen Fall molekulare Celluloselösungen vorliegen würden. Dieses läßt sich noch übersichtlicher als durch die Konstanz der K_m -Konstante für verschiedene polymerhomologe Produkte dadurch zeigen, daß man nun mittels dieser K_m -Konstanten aus den Viscositätsmessungen den Polymerisationsgrad für diese polymerhomologen Produkte in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet. Die Umrechnung in Tab. 6 zeigt dann, daß für jedes Produkt durch Viscositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln stets der gleiche Polymerisationsgrad gefunden wird.

Tabelle 6.

Polymerisationsgrade von polymerhomologen Cellulosen, bestimmt aus den η_{sp}/c_{gm} -Werten in verschiedenen Lösungsmitteln.

Cellulose Nr.	Schweizer- Lösung		Kupferäthyl- diamin		Tetraäthylammo- niumhydroxyd		Phosphorsäure	
	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Polym.-Grad ($K_m = 5.0 \times 10^{-4}$)	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Polym.-Grad ($K_m = 8.0 \times 10^{-4}$)	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Polym.-Grad ($K_m = 4.2 \times 10^{-4}$)	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Polym.-Grad ($K_m = 18 \times 10^{-4}$)
1	23.6	290	—	—	21.3	310	—	—
2	33.8	420	55.7	430	29.6	435	119	410
3	47.7	590	—	—	38.6	570	—	—
4	58.8	730	92.2	710	49.2	725	205	710
5	85.6	1050	—	—	65.6	970	—	—

³⁰⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. **171**, 129 [1934].

³¹⁾ vergl. die Viscositätsmessungen an Polyanetholen, H. Staudinger u. E. Dreher, A. **517**, 73 [1935].