

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

242. Mitteilung¹⁾:

Über native und umgefällte Cellulosen und deren Nitrate

Von **H. Staudinger** und **A. W. Sohn**²⁾

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Februar 1940)

1. Das Verhalten der umgefällten Cellulose (Tab. 1)

Die Aufklärung der makromolekularen Natur der Cellulose stützt sich auf Untersuchungen von solchen Produkten, welche durch Umfällen aus Schweizers Reagens gereinigt waren. Polymerhomologe Vertreter lassen sich durch Lösen in Schweizers Reagens unter Ausschluß von Luft und vorsichtiges Ausfällen mit Seignettesalz mehrmals umfällen, ohne daß sich ihr Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) ändert³⁾. Diese umgefällten Cellulosen verhalten sich also analog den niedermolekularen organischen Substanzen, die unverändert umgefällt werden können.

Mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin werden die umgefällten Cellulosen in polymeranaloge Celluloseacetate verwandelt, die sowohl im Reaktionsgemisch wie in m-Kresol löslich sind. Durch Verseifen lassen sie sich wieder in die

¹⁾ 241. Mitteilung: H. Staudinger u. H. Schmidt, *J. prakt. Chem.*, 155, 129 (1940); zugleich 60. Mitteilung über Cellulose. 59. Mitteilung über Cellulose, H. Staudinger, M. Staudinger u. H. Schmidt, *Zellwolle und Kunstseide* 45, 2 (1940).

²⁾ D. 25. A. W. Sohn, *Naturwiss.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg/Br.* 1938.

³⁾ H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68, 1225 (1935).

Ausgangscellulosen zurückverwandeln¹⁾. Durch Nitrieren mit einem Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäure bilden sich aus den umgefällten Cellulosen polymeranaloge Nitrate (Spalte 3 der Tab. 1)²⁾. Diese Umsetzungen beweisen den makromolekularen Bau; denn die „Celluloseradikale“ im Sinne Liebigs verändern bei diesen tiefgreifenden chemischen Umwandlungen ihre Größe nicht. Die umgefällten Cellulosen sind weiter in Natronlauge stark quellbar und zum Teil löslich (Spalte 9 der Tab. 1)³⁾.

Wenn man diese umgefällten Cellulosen mit einem Gemisch von Salpetersäure (d über 1,52) und konz. Schwefelsäure bei niedriger Temperatur nitriert, so erhält man Nitrate, deren Polymerisationsgrade ungefähr um die Hälfte geringer als die der Ausgangscellulosen sind [Spalte 5 der Tab. 1]³⁾. Der Abbau ist darauf zurückzuführen, daß die Schwefelsäure die Cellulose viel schneller als die Phosphorsäure angreift, so daß beim Nitrieren mit Salpetersäure–Schwefelsäuregemisch trotz des raschen Verlaufs der Nitrierung doch eine mehr oder weniger große hydrolytische Spaltung der Cellulosekette erfolgt. Sind einmal die Nitrate gebildet, so sind diese nicht nur gegen Phosphorsäure, sondern auch gegen Schwefelsäure auffallend beständig und werden auch durch letztere nur langsam hydrolytisch gespalten. Nitriert man umgefällte Cellulosen mit einem Gemisch von Salpetersäure–Phosphorsäure bei Gegenwart einer geringen Menge von Kaliumchlorat⁴⁾, so erhält man ebenfalls abgebaute Nitrate (Spalte 6 der Tab. 1). Acetyliert man diese umgefällten Cellulosen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink oder Schwefelsäure, so erhält man stark abgebaute Acetate (Spalte 7 der Tab. 1), die einen Polymerisationsgrad zwischen 400 und 500 besitzen. Sie sind ebenso wie die aus umgefällten Cellulosen hergestellten „Pyridin-

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. I. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle 1939, Nr. 1.

⁴⁾ Diese Versuche wurden bei der Ausarbeitung einer Methode zur Nitrierung von natürlichen Pflanzenfasern gemacht, von der in einer anderen Mitteilung berichtet wird.

Tabelle 1. Charakterisierung von aus Schweizers Reagens umgefällter Cellulose

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Umgefällte Cellulose aus	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Phosphorsäuretrinitrates in Aceton	Kettenlängen-differenz in %	DP d. Schwefelsäuretrinitrates in Aceton	DP d. Phosphorsäuretrinitrates mit $KClO_3$ -Zusatz in Aceton	DP des Acetates, hergestellt und löslich in Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$, löslich in m-Kresol	Löslichkeit des Acetates in Acetylirgemisch (Essigsäureanhydrid u. Pyridin) und in m-Kresol	Löslichkeit der Cellulose in Natronlauge
Rohbaumwolle	2550	2500	- 2	1050	1050	550	löslich	sehr stark quellbar, z. T. löslich löslich
Rohbaumwolle mercerisiert	1850	2050	+11	1000	1100	420	"	"
Ramie in Natronlauge gereinigt	2500	2350	- 6	1250	-	380	"	sehr stark quellbar, z. T. löslich fast löslich
Flachs gereinigt	2100	2050	- 2	1250	1400	500	"	"

Tabelle 2. Charakterisierung von nativen Faser-cellulosen

Art der Fasern	2800	3400	+21	9350	3800	800	unlöslich	unlöslich
Rohbaumwolle	2000	2400	+20	2400	2400	680	"	"
Rohbaumwolle mercerisiert	3300	3550	+ 5	3050	-	840	"	"
Ramie in Natronlauge gereinigt	2600	4100	+58	3200	3400	950	"	"

12 *

acetate“ in m-Kresol leicht löslich. (Spalte 8 der Tab. 1). Der starke acetolytische Abbau ist leicht verständlich, da Schwefelsäure und Chlorzink die glucosidischen Bindungen der Cellulosekette spalten. Alle geschilderten Beobachtungen bei den Umsetzungen der umgefällten Cellulosen sind mit dem makromolekularen Aufbau dieser Cellulosen vereinbar.

2. Das Verhalten der nativen Cellulosen (Tab. 2)

Ganz anders als die umgefällten Cellulosen verhalten sich die nativen Faserzellulosen. Unter nativen Cellulosen verstehen wir dabei solche, die nicht in Lösung waren, einerlei, ob sie auf der Faser abgebaut sind oder nicht¹⁾. Der makromolekulare Bau der Cellulose hätte sich nicht so leicht aufklären lassen, wenn man sich lediglich auf das Studium der nativen Cellulosen beschränkt hätte. Diese Faserzellulosen sind in Natronlauge unlöslich; bekanntlich wird ja Baumwolle durch Behandeln mit Natronlauge mercerisiert, während umgefällte Cellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad in Natronlauge stark aufquellen oder sich zum Teil lösen. Der auffallendste Unterschied besteht darin, daß die nativen Cellulosen keine polymeranalogen Nitrate liefern, sondern daß die mit Salpetersäure-Phosphorsäuregemisch hergestellten Produkte einen um 20—50% höheren Polymerisationsgrad besitzen als die Ausgangszellulosen selbst (vgl. Spalte 2 und 3 der Tab. 2).

Diese Erscheinung soll zahlenmäßig (Spalte 4 der Tab. 2) in der „Kettenlängendifferenz“ erfaßt werden, die sich berechnet aus dem Unterschied der Kettenlängen der Nitrate und der der Cellulosen, prozentual bezogen auf den Durchschnittspolymerisationsgrad DP der Cellulose:

$$\text{Kettenlängendiff. in \%} = \frac{(\text{DP des Nitrates} - \text{DP der Cellulose})}{\text{DP der Cellulose}} \times 100.$$

Diese Tatsache, daß die Nitrate einen höheren Polymerisationsgrad besitzen als die Cellulosen, ist scheinbar unvereinbar mit den Anschauungen über den makromolekularen Bau der Cellulose und mit der Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für dieses Gebiet, sie findet im folgenden aber eine Erklärung.

¹⁾ Es gibt also eine polymerhomologe Reihe von nativer Cellulose.

Charakteristisch für die nativen Cellulosen ist weiter die Feststellung, daß der Polymerisationsgrad der Nitrate, die mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch hergestellt sind, annähernd gleich dem der mit Salpetersäure-Phosphorsäuregemisch erhaltenen Nitrate ist (vgl. Spalte 3 und 5 der Tab. 2). Diese Beobachtung läßt sich so erklären, daß die Nitrierung der nativen Fasern viel rascher als die der umgefällten erfolgt, so daß die Schwefelsäure keine Zeit findet, die Cellulose abzubauen; denn wie oben erwähnt, sind die einmal gebildeten Nitrate gegen Schwefelsäure recht beständig. Die Tatsache, daß die nativen Cellulosen viel rascher nitriert werden als die umgefällten, geht auch aus der weiteren Beobachtung hervor, daß beim Nitrieren der nativen Faser mit einem Gemisch von Salpetersäure-Phosphorsäuregemisch unter Zusatz von Kaliumchlorat Nitrate erhalten werden, die den gleichen Polymerisationsgrad wie die ohne Kaliumchloratzusatz gewonnenen besitzen (Spalte 6 der Tab. 2). Zum Unterschied von den umgefällten Cellulosen tritt hier kein oxydativer Abbau ein.

Stellt man aus Fasercellulosen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink Acetate her, so sind diese weit höherpolymer als die aus umgefällten Cellulosen unter gleichen Bedingungen gewonnenen (vgl. Spalte 7 der Tab. 2 und 1).

Danach geht auch die Acetylierung dieser nativen Cellulosen weit rascher als die der umgefällten Cellulosen vor sich. Die derart hergestellten Acetate sind in *m*-Kresol löslich. Acetyliert man dagegen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin, so erhält man, entsprechend früheren Beobachtungen¹⁾, unlösliche Acetate, während aus umgefällten Cellulosen lösliche Acetate gewonnen werden (vgl. Spalte 8 der Tab. 1 und 2).

In der Tab. 3 sind nochmals die Unterschiede zwischen nativen und umgefällten Cellulosen zusammengestellt.

Die größere Reaktionsfähigkeit der nativen Cellulosen gegenüber den umgefällten ist natürlich technisch von erheblicher Bedeutung. Über diese Frage wird später berichtet

¹⁾ K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1460 (1938); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

werden¹⁾. Die vorliegende Untersuchung setzt sich vor allem die Aufklärung der auffallenden Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosen und Cellulosenitratem zum Ziel.

Tabelle 3

Vergleich der Eigenschaften von umgefällten und nativen Cellulosen

	Löslichkeit in Schweizers Reagens	Löslichkeit in Natronlauge	Nitrat, hergestellt in Salpetersäure- Phosphorsäure- gemisch	Nitrat, hergestellt in Salpetersäure- Schwefelsäure- gemisch	Acetat, hergestellt in Essigsäureanhy- drid u. ZnCl ₂	Acetat, hergestellt mit Essigsäureanhy- drid u. Pyridin
A. Aus Schweizers Reagens umge- fällte Cellulose	löslich	löslich bzw. stark quellbar	löslich, polymer- analog	löslich, <polymer- analog	löslich, stark ab- gebaut DP ~ 400	löslich, polymer- analog
B. Native Faser- cellulose	„	unlöslich	löslich, >polymer- analog	löslich, meist >polymer- analog	löslich, weniger stark ab- gebaut DP ~ 800	unlöslich

Die Bearbeitung dieser Frage hat uns über 7 Jahre beschäftigt. Vor allem hat H. Haas, der zuerst auf diese Kettenlängendifferenz aufmerksam gemacht hat, dieses Gebiet intensiv bearbeitet, ohne daß die früheren Versuche zu einem Abschluß gelangen konnten²⁾.

3. Ursachen der Kettenlängendifferenz (Tab. 4)

Die Kettenlängendifferenz, also die Tatsache, daß die Nitrate der Faser-cellulosen einen höheren Polymerisationsgrad besitzen als diese Cellulosen selbst, tritt nicht nur bei den in Tab. 2 genannten nativen Produkten auf, sondern sie zeigt sich auch bei allen abgebauten Faser-cellulosen. Der Abbau kann dabei hydrolytisch durch Säuren oder oxydativ durch Bleichmittel, bezw. durch Einwirkung von Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkalien stattgefunden haben. Diese Ketten-

¹⁾ Versuche von R. Mohr.

²⁾ Vgl. Beitrag von H. Haas in H. Staudingers Buch „Die hochmolekularen organischen Verbindungen“, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 498.

längendifferenz verschwindet in allen Fällen nach dem Umfällen dieser abgebauten Produkte aus Schweizers Reagens; die so erhaltenen umgefällten Cellulosen haben die Eigenschaften der im ersten Abschnitt beschriebenen Produkte (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Durchschnittspolymerisationsgrad von Cellulosen vor und nach dem Umfällen aus Schweizers Reagens¹⁾

Material zur Umfällung	DP d. Cellulose nativ in Schweizers Reagens	DP ihres Nitrates in Aceton	Kettenläng.-Differenz in %	DP der Cellulose umgefällt in Schweizers Reagens	DP ihres Nitrates in Aceton	Kettenläng.-Differenz in %
A. Faserzellulosen						
Rohbaumwolle	2800	3400	+21	2550	2500	- 2
Rohbaumwolle mercerisiert	2000	2400	+20	1850	2050	+11
Ramie in Natronlauge gereinigt	3300	3550	+ 7	2500	2350	- 6
Flachs gereinigt	2600	4100	+58	2100	2050	- 2
B. Abgebaute Faserzellulosen						
Baumwolle in HCl abgebaut	990	1450	+46	870	880	+ 1
Baumwolle stark mercerisiert	860	1250	+45	660	740	+12
Linters gebleicht	1850	1950	+44	1220	1260	+ 3
Linters stark gebleicht	800	1100	+38	660	690	+ 5
Ramie gebleicht	1000	1550	+55	840	840	0
C. Zellstoffe						
Edelzellstoff (Fichte)	720	1950	+170	640	650	+ 2
Zellstoff (Buche)	1050	1500	+43	770	730	- 5
Strohzellstoff	800	1350	+69	720	800	+11

Eine Aufklärung dieser verwickelten Verhältnisse konnte nur dadurch erreicht werden, daß die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P$$

¹⁾ Bei der Beurteilung dieser Resultate muß beachtet werden, daß es sich bei den Cellulosen um äußerst empfindliche Substanzen handelt, die in alkalischer Lösung durch Spuren von Luftsauerstoff abgebaut werden. Deshalb sind die Einzelwerte nicht so genau wie bei niedermolekularen Stoffen.

durch zahlreiche Versuche für die umgefällten Cellulosen und deren Derivate gesichert war¹⁾. Zur Berechnung des Polymerisationsgrades der Cellulosen durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens wurde dabei die K_m -Konstante 5×10^{-4} ²⁾, für Messungen in Phosphorsäure die K_m -Konstante 18×10^{-4} benutzt³⁾. Zur Berechnung des Polymerisationsgrades der Cellulosenitrate durch Viskositätsmessungen in Aceton⁴⁾ verwandten wir die K_m -Konstante 11×10^{-4} . Diese K_m -Konstante gilt sowohl für die Nitrate der umgefällten Baumwollcellulosen⁵⁾, wie auch für die der nativen. Weiter haben die Nitrate, die mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch hergestellt sind, die gleiche K_m -Konstante wie die mit Salpetersäure-Phosphorsäuregemisch gewonnenen. Danach müssen die auf verschiedenen Wegen hergestellten Nitrate den gleichen Bau besitzen. Es ist demnach ausgeschlossen, daß die Nitrate der einen Cellulosen unverzweigte, die von anderen Cellulosen stark verzweigte Fadenmoleküle enthalten: Bauunterschiede, die die Kettenlängendifferenzen erklären könnten. Es muß deshalb die Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosenitrat und Cellulosen darauf beruhen, daß die ersteren tatsächlich einen höheren Polymerisationsgrad als die letzteren besitzen. Zur Erklärung dieser Unterschiede gibt es verschiedene Möglichkeiten:

a) Wie schon früher ausgeführt⁶⁾, sind bei einer Gruppe von Cellulosen die Fadenmoleküle nicht nur aus Glucoseresten aufgebaut, die untereinander in ununterbrochener Folge β -glucosidisch entsprechend der Haworthschen Formel verbunden

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg, Braunschweig (1940).

²⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937); u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

³⁾ A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 553 (1936); H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2508 (1937).

⁴⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937); Für fraktionierte Produkte ist die K_m -Konstante niedriger, sie beträgt 10×10^{-4} .

⁵⁾ Die K_m -Konstante der Nitrate aus den verschiedenen Cellulosearten, z. B. von Holzcellulose wird noch bestimmt.

⁶⁾ H. Staudinger, Cellulosechemie **15**, 53 (1934); H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1709 (1939).

sind, sondern es sind in deren Fadenmolekülen an gewissen Stellen esterartige Bindungen eingelagert. Derartige Cellulosen bezeichnen wir als „Estercellulosen“. Cellulosen dagegen, in deren Fadenmolekülen die Glucosereste untereinander nur durch glucosidische Bindungen verknüpft sind, bezeichnen wir als „normale Cellulosen“ oder „rein glucosidische Cellulosen“. Bei dieser letzteren Gruppe brauchen dabei nicht sämtliche Glucosereste unverändert zu sein, sondern es können auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln alkoholische Hydroxylgruppen zum Teil in Ketogruppen¹⁾ oder Carboxylgruppen²⁾ übergegangen sein. Solche Celluloseketten, die nicht nur aus β -glucosidisch gebundenen intakten Glucoseresten aufgebaut sind, sondern die in der Kette andere Gruppen wie durch Oxydation veränderte Glucosereste eingesprengt enthalten, bezeichnen wir als Cellulosen mit Fehlerstellen, oder kurz als „fehlerhafte Cellulosen“.

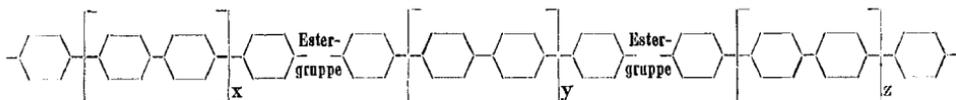
Läßt man auf die Estercellulosen Alkalien einwirken, so werden die Esterbindungen verseift und dadurch werden die langen Celluloseketten mit esterartigen Bindungen in kürzere Bruchstücke verwandelt, die rein glucosidische Celluloseketten enthalten. Eine solche Verseifung dieser Estercellulosen tritt auch beim Lösen in Schweizers Reagens ein; deshalb wird durch Viskositätsmessungen in diesem Lösungsmittel nur der Durchschnittspolymerisationsgrad der normalen Celluloseketten, also derjenige von Bruchstücken der ursprünglichen Kette, erhalten. Beim Nitrieren von Estercellulosen bleiben dagegen die Esterbindungen erhalten; so wird durch Viskositätsmessungen der Nitrate die Gesamtkettenlänge dieser Estercellulosen ermittelt. Dieser Übergang von Estercellulosen in normale Cellulosen wird schematisch durch folgende Formeln veranschaulicht (S. 186).

Bei diesen Estercellulosen ist also die Kettenlängendifferenz darauf zurückzuführen, daß in Schweizers Reagens

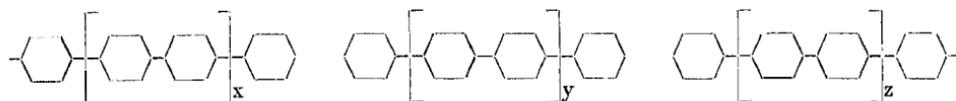
¹⁾ Dies ist z. B. bei Oxycellulosen der Fall, vgl. Fritz Müller, *Helv. chim. Acta* **22**, 208, 217, 376 (1939).

²⁾ G. C. Schwalbe u. E. Becker, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **54**, 545 (1921); E. Schmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 366 (1936); **70**, 2345 (1937).

Überführung von Estercellulose in normale Cellulose



1. Estercellulose; beständig als Nitrat

2. Normale Cellulose; durch Verseifung der Estercellulose
in Schweizers Reagens oder Alkali

ein Abbau der ursprünglichen Cellulosekette eintritt, da sie gegen Alkali empfindliche Estergruppen enthält, während beim Nitrieren die ursprüngliche Kettenlänge erhalten bleibt. Aus diesem Grunde geben alle aus Schweizers Reagens umgefällten Cellulosen polymeranaloge Nitrate (vgl. Tab. 1). Hätte man bei den ersten Untersuchungen nicht die Cellulosen umgefällt, sondern Faserzellulosen direkt benutzt, so hätte man keine polymeranalogen Umsetzungen beobachten können, da diese Faserzellulosen nach dem Bleichen in der Regel Esterzellulosen darstellen. Der makromolekulare Bau der Cellulosen hätte sich an solchem Material nur schwer aufklären lassen. Die Cellulosen wurden allerdings früher aus anderer Absicht umgefällt, nämlich um sie zu reinigen, also um ein Verfahren einzuschlagen, das man zur Reinigung von niedermolekularen Substanzen anwendet¹⁾. Daß bei diesem Umfällen die Esterzellulosen in normale Cellulosen übergeführt wurden, und daß dadurch die Arbeit wesentlich erleichtert wurde, war anfangs nicht vorauszusehen.

b) Die Kettenlängendifferenz kann weiter darauf beruhen, daß beim Nitrieren von Cellulosen eine Kondensation von kürzeren Celluloseketten zu längeren erfolgt. Wie später ausgeführt, sind die Endgruppen der Ketten für eine solche Kondensation begünstigt, so daß aus kürzeren normalen Celluloseketten auf diese Weise längere Ketten entstehen.

¹⁾ H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1225 (1935).

Diese Nitrate, die einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangscellulosen selbst besitzen, sind also durch Kondensation entstanden, und wir bezeichnen diese Gruppe deshalb abgekürzt als „Kondensationsnitrate“. Durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens wird hier der Durchschnittspolymerisationsgrad der ursprünglich vorliegenden Celluloseketten ermittelt. Durch Viscositätsmessungen der Nitrate erhält man die Kettenlänge der neu entstandenen „Kondensationsnitrate“¹⁾.

4. Über Estercellulosen

Für esterartige Bindungen in Celluloseketten können folgende Möglichkeiten in Betracht kommen:

a) Durch Oxydation von Cellulosen hauptsächlich in saurem Medium können Glucosereste derartig verändert werden, daß Esterbindungen in Celluloseketten entstehen. Eine genauere Formulierung dieser Oxydationsvorgänge ist noch nicht möglich, doch können sich auf folgendem Wege solche Esterbindungen bilden: es kann z. B. ein Glucoserest (vgl. Formel 1) über das Diketon (Formel 2) in eine Dicarbonsäure (3) sich verwandeln, die schließlich zu einem Kohlensäureester (4) oxydiert wird.

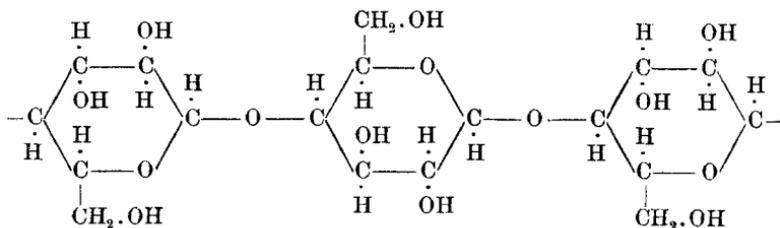
Von aromatischen Kohlensäureestern ist bekannt, daß sie gegen ein Nitriergemisch sehr beständig sind. So läßt sich z. B. Diphenylcarbonat in Dinitrodiphenylcarbonat verwandeln, ohne daß dabei eine Verseifung eintritt²⁾. Dagegen werden solche Kohlensäureester in alkalischer Lösung leicht verseift³⁾ (Formel 5).

Eine Estergruppe kann aber auch dadurch entstehen, daß bei Einwirkung von Säuren nicht die Acetalbindungen zwischen zwei Glucoseresten gesprengt werden, sondern daß der Pyranring geöffnet wird (vgl. Formel 6). Das sich dadurch bildende

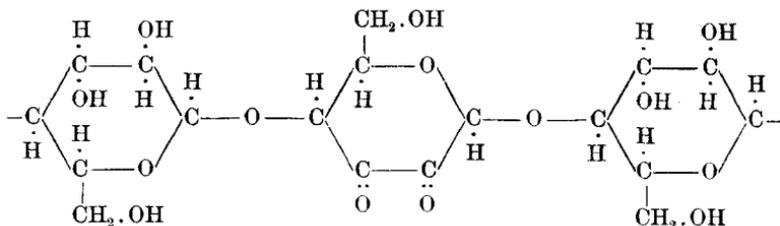
¹⁾ Anfangs nahmen wir auf Grund der Arbeiten von E. Husemann im hiesigen Institut [Habilitationsschrift E. Husemann 1939, vgl. J. prakt. Chem. 155, 13 (1940)] an, daß die Kettenlängendifferenz durch einen Gehalt von Holzpolyosen in den rohen Zellstoffen hervorgerufen sei. Diese Annahme konnte aber bisher experimentell nicht bestätigt werden.

²⁾ J. D. Riedel, DRP. 264012; C. 1913, II, 1181; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 11, 193.

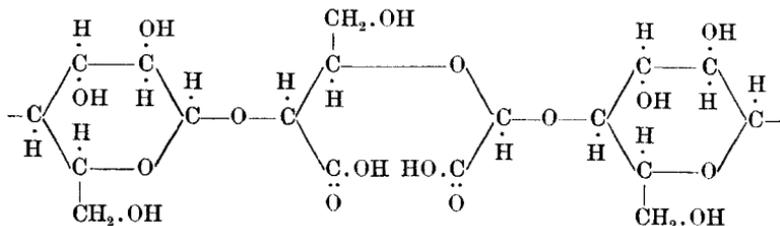
³⁾ A. Skrabal, Mh. Chem. 38, 305 (1917).



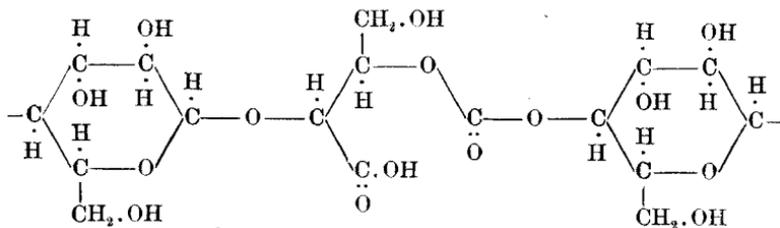
1. Normale Cellulose



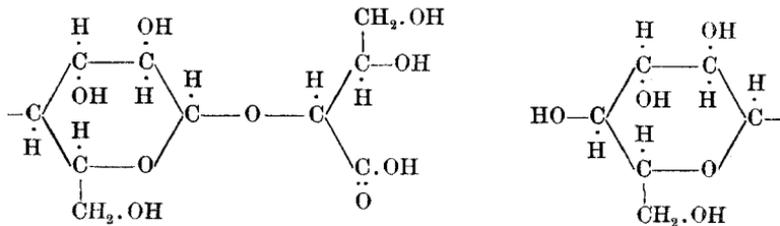
2. Oxydierte Cellulose: Diketon



3. Oxydierte Cellulose: Dicarbonsäure

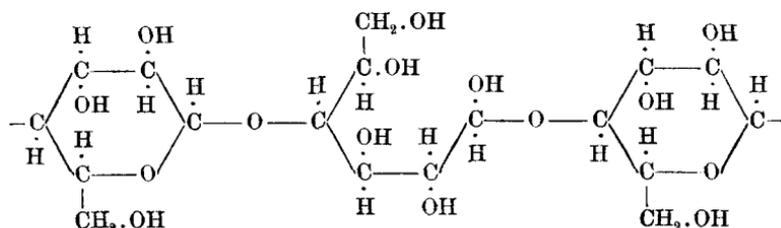


4. Oxydierte Cellulose: Kohlensäureester

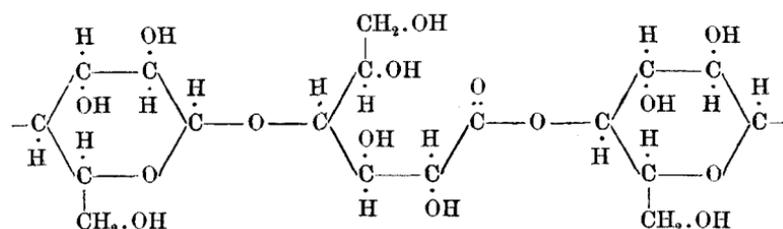


5. Normale Cellulose nach der Verseifung

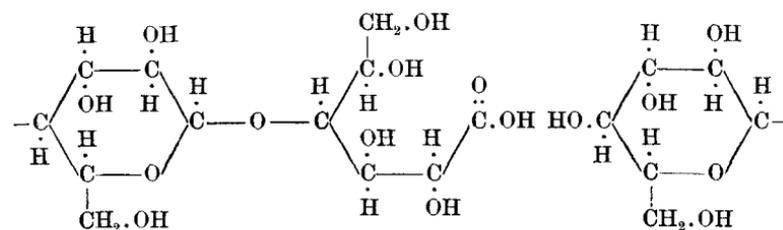
Halbacetal kann durch Oxydationsmittel leicht zu einem Ester der Formel 7 oxydiert werden; dieser wird zu normaler Cellulose (Formel 8) verseift.



6. Normale Cellulose mit aufgespaltenem Pyranring



7. Oxydierte Cellulose mit aufgespaltenem Pyranring



8. Normale Cellulose nach der Verseifung,
mit endständigem Gluconsäurerest

Da sich diese Gruppe von Esterzellulosen von den Oxyzellulosen ableitet, bezeichnen wir sie als „Esteroxyzellulosen“:

b) Läßt man auf Cellulosen im festen Zustand Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäurechloride einwirken, so werden die Cellulosen dadurch hydrolytisch abgebaut; aber gleichzeitig können durch die Dicarbonsäuren zwei Cellulosereste esterartig verknüpft werden, falls diese Verknüpfung zwischen zwei endständigen Hydroxygruppen erfolgt. Diese Gruppe von Esterzellulosen wird später behandelt.

c) Es ist möglich, daß auch in der Natur fertig gebildete Estercellulosen vorkommen, derart, daß in Celluloseketten esterartige Bindungen eingelagert sind. Ob tatsächlich derartige Estercellulosen in der Natur sich vorfinden, ist noch unbekannt; denn die in Tab. 2 untersuchten Fasern, Baumwolle, Ramie und Flachs sind entweder einer Einwirkung von Reagentien unterworfen gewesen; andere waren, wie die Baumwolle, der Luft lange Zeit ausgesetzt, so daß die Estergruppen dort sekundär durch Oxydation gebildet sein können.

5. Über Esteroxycellulosen und ihre Nitrates (Tab. 5)

Im folgenden werden nur die Esteroxycellulosen untersucht, da diese Gruppe technisch eine große Bedeutung besitzt; denn beim Bleichen können in die normale Cellulose Estergruppen hineinoxidiert werden. Diese Estergruppen stellen empfindliche Stellen dar, da sie beim Behandeln mit Alkalien gesprengt werden. Um die durchschnittliche Zahl dieser Estergruppen einer Kette anzugeben, haben wir außer der Kettenlängendifferenz auch die Estergruppenzahl EZ eingeführt, die sich folgendermaßen berechnet:

$$\text{Estergruppenzahl} = \frac{\text{DP des Nitrates}}{\text{DP der Cellulose}} - 1.$$

Diese Estergruppenzahl ist der 100. Teil der prozentualen Kettenlängendifferenz; sie gibt die Zahl der Estergruppen an, die durchschnittlich in einem normalen Cellulosemolekül enthalten sind.

Die Untersuchung dieser Gruppe von Estercellulosen wurde durch die Beobachtung von G. F. Davidson¹⁾ erleichtert, welcher fand, daß Cellulosen nach dem Behandeln mit Kaliumbichromat in verd. Säuren derart oxydiert werden, daß die Fluidität der Nitrocelluloselösung in Aceton eine weit geringere ist als die der Celluloselösung selbst und daß nach dem Behandeln mit Alkalien diese Unterschiede verschwinden. Es mußten also bei diesem Oxydationsverfahren nach der oben entwickelten Auffassung reichlich Estergruppen in das Cellulosemolekül hineinoxidiert werden. Behandelt man gereinigte Baumwolle kürzere oder längere Zeit mit einer 2%-igen Lösung von Kaliumbichromat bei geringem Zusatz von verd. Schwefelsäure oder

¹⁾ G. F. Davidson, J. Textile Inst. 29, 195 (1938).

Oxalsäure, so erhält man aus einer normalen Cellulose vom Polymerisationsgrad 2800 Oxydationsprodukte, die in Schweizers Reagens den geringen Polymerisationsgrad von 200—500 besitzen. Der Polymerisationsgrad der Nitrate dieser Produkte ist aber 3—5-mal größer als der der Cellulosen.

Diese Produkte enthalten also pro Kette 2—4 Estergruppen (vgl. Gruppe A der Tab. 5, Spalte 1 und 2). Fällt man diese Esteroxycellulosen aus Schweizers Reagens um, so werden die Esterbindungen zerstört, und man erhält Cellulosen, die nun polymeranaloge Nitrate liefern (vgl. Gruppe B der Tab. 5, Spalte 1 und 2). Der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulosen ändert sich beim Umfällen dabei nicht oder nur sehr wenig¹⁾. Behandelt man diese Esteroxycellulosen der Gruppe A mit Natronlauge unter Luftausschluß in der Wärme, so wird der Durchschnittspolymerisationsgrad der normalen Ketten wenig geändert (vgl. die Cellulosen der Gruppe C mit denen von A). Auch diese Cellulosen der Gruppe C geben annähernd polymeranaloge Nitrate (vgl. Gruppe C, Spalte 1 und 2), ein Zeichen dafür, daß die Esterbindungen durch das Behandeln mit Natronlauge fast vollständig verseift sind. Dagegen werden die Estergruppen beim Behandeln mit 25% -igem Ammoniak in der Hitze nicht vollständig gespalten; denn die Nitrate haben einen noch wesentlich höheren Durchschnittspolymerisationsgrad als die Cellulose (vgl. Gruppe D, Spalte 1 und 2).

6. Verhalten von Esteroxycellulosen gegen Phosphorsäure (Tab. 5)

A. af Ekenstam hat eine Methode angegeben, den Polymerisationsgrad der Cellulosen durch Viscositätsmessungen in konz. Phosphorsäure zu bestimmen²⁾. Wir untersuchten das Verhalten der Esteroxycellulosen gegen Phosphorsäure, um zu erfahren, ob sich der Durchschnittspolymerisationsgrad der Produkte nach dieser Methode ermitteln läßt. Die Esteroxy-

¹⁾ Die Umfällung von Cellulosen ohne Abbau ist schwierig, da schon die geringsten Mengen von Sauerstoff die Ketten oxydativ spalten; vgl. H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1225 (1935); H. Staudinger u. I. Jurisch, Papierfabrikant **35**, 462 (1937).

²⁾ A. af Ekenstam, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 549 (1936); Diss. Lund 1936.

Tabelle 5

Esteroxycellulosen aus Baumwolle, mit verd. saurer Bichromatlösung hergestellt, nach verschiedener Behandlung

Ausgangsprodukt: Baumwolle DP 2800; Nitrat DP 3100; Kettenlängendiff. + 11; I und IV hergestellt mit verd. Bichromat-Schwefelsäurelösung; II und III hergestellt mit verd. Bichromat-Oxalsäurelösung

		1	2	3	4	5	6	7
Esteroxycellulosen vor und nach der Behandlung	Nr.	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	EZ	DP d. Cellulose i. Phosphorsäure	Kettenlängendifferenz in %	EZ
A. Esteroxycellulosen	I	460	1550	+ 240	2,4	740	+ 61	0,61
	II	360	1700	+ 370	3,7	630	+ 75	0,75
	III	260	1400	+ 440	4,4	500	+ 92	0,92
	IV	180	740	+ 310	3,1	300	+ 66	0,66
B. Nach Umfällung aus Schweizers Reagens	I	400	430	+ 7	0,07	350	- 12	0
	II	290	310	+ 7	0,07	280	- 3	0
	III	240	250	+ 4	0,04	210	- 17	0
	IV	170	190	+ 12	0,12	—	—	—
C. Nach Behandlg. mit 2n - NaOH in der Hitze (10 Minuten)	I	420	480	+ 14	0,14	460	+ 10	0,1
	II	320	390	+ 22	0,22	290	- 9	0
	III	270	300	+ 11	0,11	270	0	0
	IV	180	190	+ 6	0,06	160	- 11	0
D. Nach Behandlg. mit 25% - igem Ammoniak in der Hitze (10 Min.)	I	370	660	+ 78	0,78	430	+ 16	0,16
	II	320	590	+ 84	0,84	410	+ 28	0,28
	III	260	460	+ 77	0,77	330	+ 27	0,27
	IV	180	240	+ 33	0,33	—	—	—
E. Nach Umfällung aus Phosphorsäure	I	310	740	+ 140	1,4	410	+ 32	0,32
	II	250	640	+ 160	1,6	430	+ 72	0,72
	III	230	610	+ 170	1,7	460	+ 100	1,0
	IV	170	440	+ 160	1,6	290	+ 71	0,71

cellulosen der Gruppe A von Tab. 5 wurden also nach der af Ekenstamschen Vorschrift in konzentrierter Phosphorsäure gelöst; dazu wurden diese Cellulosen mit ungefähr 70% Quellsäure über Nacht durch 12-stündiges Stehen bei 0° aufgequollen und dann durch weiteren Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure in Lösung gebracht. Die Cellulosen wurden dann aus ihren Lösungen durch Einrühren in Eiswasser ausgefällt. Der Polymerisationsgrad dieser aus Phosphorsäure umgefällten Esteroxycellulosen wurde in Schweizers Reagens bestimmt mit

dem Ergebnis, daß hauptsächlich bei den höhermolekularen Produkten I und II ein gewisser Abbau der normalen Cellulosekette erfolgt ist (vgl. Spalte 1 der beiden Gruppen A und E der Tab. 5). Durch Behandeln mit Phosphorsäure werden also glucosidische Bindungen, wie durch die Arbeiten von Ekenstam schon bekannt ist, langsam gespalten. Auffallenderweise sind diese Esteroxycellulosen der Gruppe A durch das Umfällen aus Phosphorsäure nicht in normale Cellulosen verwandelt worden; denn die Nitrate dieser Cellulosen haben einen weit höheren Polymerisationsgrad als die Cellulosen selbst (vgl. Spalte 1 u. 2 Gruppe E der Tab. 5)¹⁾. Es werden danach durch die Phosphorsäure nicht sämtliche Estergruppen verseift, sondern schätzungsweise nur die Hälfte²⁾; denn die Estergruppenzahl der aus Phosphorsäure umgefällten Cellulosen ist ungefähr halb so groß wie die der ursprünglichen Esteroxycellulosen (vgl. Spalte 4 der Gruppe A und E).

Wenn also Esteroxycellulosen in Phosphorsäure gelöst werden, so findet neben einer Verseifung von Esterbindungen teilweise eine geringe Spaltung der glucosidischen Bindungen statt. Deshalb ist die Ekenstamsche Methode beim Vorliegen von Esteroxycellulosen nicht zur Bestimmung ihres Polymerisationsgrades brauchbar; denn man erhält durch Viscositätsmessungen in Phosphorsäure weder den Gesamtpolymerisationsgrad der Esteroxycellulosen, noch läßt sich auf diese Weise der Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette bestimmen, da nicht alle Esterbindungen gespalten werden. Die Ekenstamsche Methode zur Bestimmung des Polymerisationsgrades ist daher nur auf normale Cellulosen zu beschränken.

Um diese Feststellung weiter zu belegen, wurde von sämtlichen Cellulosen der Gruppe A bis E der Tab. 5 ihr Polymerisationsgrad in Phosphorsäure ermittelt und die so erhaltenen

¹⁾ Diese Nitrate sind oft unvollkommen löslich und wurden deshalb aus Aceton in Wasser umgefällt.

²⁾ Dabei sind, nach den bisherigen Versuchen zu urteilen, nicht etwa die esterartigen Bindungen durch das Behandeln mit Phosphorsäure in die Cellulosekette neu eingetreten, denn umgefällte abgebaute normale Cellulosen ergeben nach dem Umfällen aus Phosphorsäure Produkte, die polymeranaloge Nitrate liefern, also aus normalen Celluloseketten bestehen (Versuche von J. Löhmann).

Werte mit dem Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette (Spalte 1) und dem Polymerisationsgrad der Esterzellulosekette, wie er durch Viscositätsmessung des Nitrates ermittelt wird (Spalte 2), verglichen. Danach liegt der Durchschnittspolymerisationsgrad der Esterzellulosen der Gruppe A und D in Phosphorsäure ungefähr in der Mitte zwischen dem der normalen Cellulose und dem der Esterzellulose (vgl. Spalte 5 mit Spalte 1 und 2 der Gruppe A und D).

Bei den durch Umfällen aus Schweizers Reagens erhaltenen normalen Cellulosen wird in Phosphorsäure annähernd der gleiche Durchschnittspolymerisationsgrad wie in Schweizers Reagens erhalten, und dieser ist wieder gleich dem der polymeranalogen Nitrate. Hier wird also in Phosphorsäure die Gesamtkettenlänge der normalen Cellulosemoleküle ermittelt. Die Abweichung der Werte in der Spalte 5 von denen der Spalte 1 und 2 der Gruppe B und C ist auf einen geringen Abbau durch Phosphorsäure zurückzuführen.

Ermittelt man endlich den Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulose der Gruppe E, also der aus Phosphorsäure umgefällten Esterzellulose, in Phosphorsäure nach der Ekenstamschen Methode, so werden auch hier wieder Mittelwerte zwischen dem Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette der Spalte 1 und dem der Esterzellulose der Spalte 2 erhalten. Die Versuche der Tab. 5 zeigen, welche verschiedene Werte beim Bestimmen des Durchschnittspolymerisationsgrades der Cellulose nach verschiedenen Methoden erhalten werden, falls nicht normale Celluloseketten, sondern Esterzellulose vorliegen.

7. Esterzellulose von Ramie und von technischen Zellstoffen (Tab. 6 und 7)

Nach dem gleichen Verfahren wie die Baumwolle wurde auch Ramie durch Behandeln mit Bichromat-Oxalsäure in eine Esterzellulose übergeführt. Das Verhalten dieses Produktes ist dem der aus Baumwolle gewonnenen Esterzellulose gleich.

Es besitzt die hohe Estergruppenzahl von 3,2; durch Umfällen aus Schweizers Reagens wird diese Esterzellulose in eine normale Cellulose übergeführt. Die Umwandlung ist

nicht vollständig, wenn man diese Esteroxycellulose kurze Zeit mit Natronlauge behandelt. Beim Umfällen aus Phosphorsäure erfolgt hier ein starker glucosidischer Abbau, da sich Ramie zum Unterschied von Baumwolle nur langsam in Phosphorsäure löst. Merkwürdigerweise zeigt diese aus Phosphorsäure umgefällte Esteroxycellulose noch eine recht hohe Estergruppenzahl.

Tabelle 6

Esteroxycellulose aus Ramie in verd. Bichromat-Oxalsäurelösung hergestellt

Produkt vor und nach der Behandlung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	EZ
Esteroxycellulose ...	400	1700	+320	3,2
Umgefällt aus Schweizers Reagens	330	330	0	0
Behandelt mit 2 n-NaOH in der Hitze (10 Minuten)	320	490	+ 53	0,5
Umgefällt aus Phosphorsäure	220	720	+230	2,3

Tabelle 7

Technischer Zellstoff mit den Eigenschaften einer Esteroxycellulose

Produkt vor und nach der Behandlung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	EZ
Zellstoff-Esteroxy-cellulose	720	1950	+170	1,7
Umgefällt aus Schweizers Reagens	640	650	+ 2	0,02
Behandelt mit 2 n-Natronlauge in der Hitze ¹⁾ (10 Minuten)	730	960	+ 31	0,31
Umgefällt aus Phosphorsäure	500	680	+ 36	0,36

Ein technischer Sulfitzellstoff aus Fichte hat ebenfalls eine hohe Estergruppenzahl. Auch diese Esteroxycellulose wurde

¹⁾ Die geringe Erhöhung des Durchschnittspolymerisationsgrades beim Behandeln mit Natronlauge wird hier wohl damit zusammenhängen, daß dabei niedermolekulare Anteile (β -Cellulosen) herausgelöst wurden.

durch Umfällen aus Schweizers Reagens in eine normale Cellulose übergeführt. Durch kurzes Behandeln mit Natronlauge werden die Estergruppen nicht völlig verseift; beim Umfällen aus Phosphorsäure wird die Cellulose etwas abgebaut. Das so gewonnene Produkt zeigt, zum Unterschied zu der aus Phosphorsäure umgefällten Esteroxycellulose aus Baumwolle und aus Ramie, eine sehr geringe Estergruppenzahl.

Es ist wahrscheinlich, daß sich je nach dem Oxydationsverfahren Esteroxycellulosen verschiedener Konstitution bilden können, die verschieden beständig sind, und die dann mit verschiedener Geschwindigkeit verseift werden. Über diese wichtigen Unterschiede wird man noch weitere Aufklärung erhalten, wenn man z. B. die Verseifungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Esteroxycellulosen mit Alkalien und Phosphorsäure untersucht.

8. Beständigkeit der Esteroxycellulosen (Tab. 8, 9, 10)

Wenn man die Esteroxycellulosen der Gruppe A der Tab. 5 und ebenso den Zellstoff der Tab. 7 nach 4-monatigem Stehen im klimatisierten Raum bei 20° und 60% Luftfeuchtigkeit untersucht, so hat sich der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulosen in Schweizers Reagens nicht geändert. Die Kettenlänge der normalen Cellulose ist also die gleiche geblieben. Stellt man aber aus diesen Produkten nach dem Lagern ihre Nitrate her und bestimmt deren Durchschnittspolymerisationsgrad, so ist dieser geringer als vorher. Die Estergruppenzahl ist beim Lagern auf ein Drittel zurückgegangen. Also werden die Esteroxygruppen schon beim Lagern zum Teil verseift. Dies ist eine für die Technik wichtige Feststellung; denn Zellstoffe aus Esteroxycellulosen können sich beim Lagern verändern und ihre Eigenschaften verschlechtern, während Zellstoffe aus normaler Cellulose unverändert bleiben. Dabei bleibt bei der ersten Gruppe der Polymerisationsgrad scheinbar konstant, wenn man denselben in Schweizers Reagens ermittelt, weil sich ja die Länge der normalen Cellulosekette beim Lagern nicht ändert. Wenn man also nach technischer Vorschrift Zellstoffe durch Bestimmung ihrer Kupferviscosität charakterisiert, so können solche aus Esteroxycellulosen trotz gleichbleibender Kupferviscosität ihre Eigenschaften ändern.

Tabelle 8

Beständigkeit der Esteroxycellulosen der Tab. 5 und 7

Nr. I—IV Präparate der Tab. 5	Beurteilung der Esteroxycellulose sofort nach ihrer Herstellung			Beurteilung der Esteroxycellulose nach 4-monatigem Lagern (erneute Nitrierung)			
	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	Abbau der Gesamtkette in %
I	460	1550	2,4	440	1250	1,8	19
II	360	1700	3,7	330	1350	3,1	21
III	260	1400	4,4	260	980	2,8	30
IV	180	740	3,1	185	450	1,4	39
Zellstoff der Tab. 7	720	1950	1,7	720	1150	0,6	41

Wir untersuchten weiter, ob die Nitrate der Esteroxycellulosen beim Lagern eine geringere Haltbarkeit als die Nitrate von normalen Cellulosen aufweisen. Ein Unterschied in der Stabilität der Nitrocellulosen wäre z. B. für die Industrie der Schießbaumwolle von Interesse. Durch frühere Versuche wurde festgestellt, daß reine Cellulosenitrate auch nach jahrelangem Stehen ihren Durchschnittspolymerisationsgrad nicht ändern¹⁾. Auch die Nitrate der Esteroxycellulosen der Gruppe A der Tab. 5 haben nach 4-monatigem Stehen im klimatisierten Raum die gleiche Kettenlänge wie vorher. Die Nitrate der Esteroxycellulosen sind also weit stabiler als die Esteroxycellulosen selbst.

Tabelle 9

Beständigkeit der Nitrate von Esteroxycellulose der Tab. 5

Nr.	Messung sofort nach Herstellung der Nitrate DP in Aceton		EZ	Messung nach 4-monatigem Lagern der Nitrate DP in Aceton		EZ
	DP	EZ		DP	EZ	
I	1550	2,4	1600	2,5		
II	1700	3,7	1750	3,9		
III	1400	4,4	1300	4,0		
IV	740	3,1	690	2,8		

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

Wir prüften endlich die Frage, ob die Nitrate der Esteroxycellulosen bei höherer Temperatur eine geringere Stabilität als die der normalen Cellulosen besitzen; dazu erhitzen wir eine Reihe dieser Produkte 14 Stunden lang bei 105° mit dem Ergebnis, daß die Fehlerstellen im Cellulosemolekül die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrocellulosen nicht vergrößern. Man kann daraus schließen, daß Schießbaumwolle aus fehlerhafter Cellulose ungefähr die gleiche Beständigkeit wie die aus normalen Cellulosen besitzt.

Tabelle 10

Abbau von Cellulosenitratem durch Erhitzen auf 105° während 14 Stunden

A Nitrate von Esteroxycellulosen mit Estergruppenzahlen von 2—4

B Nitrate von normalen Cellulosen ohne Estergruppenzahl

Produkt	Vor dem Erhitzen; DP der Nitrate in Aceton	Nach dem Erhitzen; DP der Nitrate in Aceton	Abbau in %
A	3100	1500	51
B	3400	1400	59
A	1700	1050	38
B	1800	1100	39
A	1150	880	24
B	1050	660	37
A	650	490	25
B	680	530	16
A	460	380	17
B	400	340	15

9. Über Acetate von Esteroxycellulosen (Tab. 11)

Die Cellulosenitrate ließen sich bisher noch nie zu polymeranalogen Cellulosen verseifen¹⁾, denn bei Einwirkung von Alkalien findet ein starker oxydativer Abbau der Cellulosekette statt²⁾, der sogar zur Zerstörung des ganzen Cellulose-

¹⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

²⁾ Die aus Nitrocellulosen gewonnenen Nitroseiten sind in allen Fällen stark abgebaute Cellulosen, da sich beim Abspalten der Nitrogruppe mit Ammoniumhydrosulfid oder ähnlichen Reagentien eine Spaltung der Cellulosekette nie vollständig vermeiden läßt. Vgl. H. Staudinger und Fr. Reinecke, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 280 (1939).

moleküls führen kann¹⁾. Es ist somit hier nicht möglich festzustellen, ob sich die Nitrate von normalen Cellulosen in polymeranaloge Cellulosen zurückverwandeln lassen, während die Nitrate von Esteroxycellulosen beim Verseifen durch Spaltung der Esterbrücken Cellulosen eines geringeren Polymerisationsgrades liefern müßten.

Durch frühere Arbeiten ist bekannt, daß Acetate von normalen Cellulosen durch Verseifen in polymeranaloge Cellulosen übergehen²⁾. Wir versuchten deshalb die Darstellung von Acetaten der Esteroxycellulosen, da diese beim Verseifen Cellulosen von einem geringeren Polymerisationsgrad als dem der Acetate liefern sollten. Die Herstellung solcher Acetate stößt auf folgende Schwierigkeit: die Acetate der Faserzellulosen sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, wenn man diese durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin herstellt³⁾. Ihren Durchschnittspolymerisationsgrad kann man also nicht direkt durch Viscositätsmessungen ermitteln. Die technische Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure bzw. Chlorzink wollten wir vermeiden, da dadurch die Estergruppen verseift werden können.

Die in Tab. 5, A beschriebenen Esteroxycellulosen sind Faserzellulosen, und aus diesen erhält man unlösliche Acetate, falls man diese mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Ein solch unlösliches Triacetat erhält man auch beim Produkt IV der Gruppe A vom Durchschnittspolymerisationsgrad 180. Dies ist auffallend, denn nach früheren Beobachtungen liefern mit Säuren abgebaute Cellulosen vom Polymerisationsgrad unter 400 lösliche Acetate. Ein Acetat aus einer Cellulose vom Polymerisationsgrad 180 hätte also löslich sein sollen. Die Gesamt-

¹⁾ O. Silberrad u. R. C. Farmer, J. chem. Soc. (London) **89**, 1759 (1906); W. Will, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 400 (1891); G. Lunge und E. Weintraub, Z. angew. Chem. **12**, 473 (1899).

²⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937); vgl. in H. Staudinger, „Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“ Verlag Springer, Berlin 1930, Beitrag von H. Scholz, S. 483.

³⁾ K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1460 (1938); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

kettenlänge des Produktes IV ist aber höher, sein Durchschnittspolymerisationsgrad beträgt 740; durch diese Gesamtkettenlänge werden die physikalischen Eigenschaften, also auch die Löslichkeit des Produktes wie auch seines Acetates bestimmt.

Um lösliche Acetate von Esteroxycellulosen zu erhalten, benutzten wir Esteroxycellulosen mit einer hohen Estergruppennzahl (vgl. Spalte 1—3 der Tab. 11). Aus diesen wurden durch Behandeln mit 90%iger Phosphorsäure Esteroxycellulosen erhalten, die infolge der Quellung in lösliche Acetate übergeführt werden können. Allerdings ist die Estergruppennzahl durch diese Behandlung mit Phosphorsäure, wie schon im früheren Abschnitt nachgewiesen wurde (vgl. Abschnitt 6) durch teilweise Verseifung stark herabgesunken (vgl. Spalte 4, 5, 6). Die löslichen Acetate dieser Esteroxycellulosen, die durch Behandeln mit Pyridin—Essigsäureanhydrid¹⁾ bei 60° hergestellt wurden²⁾, haben einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangscellulosen, wenn man denselben in Schweizers Reagens bestimmt (vgl. Spalte 7 mit Spalte 4). Der Polymerisationsgrad dieser Acetate ist annähernd der gleiche wie der der Nitrate (vgl. Spalte 7 mit Spalte 5). Danach liegen hier lösliche Acetate von Esteroxycellulosen vor (vgl. Spalte 8). Wenn man diese Acetate der Esteroxycellulosen verseift, so gewinnt man Cellulosen von einem geringeren Polymerisationsgrad, als diese Acetate besitzen, und zwar ist derselbe annähernd der gleiche wie der der ursprünglichen Esteroxycellulosen in Schweizers Reagens (vgl. Spalte 9 mit Spalte 4). Es wird also in beiden Fällen der Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette ermittelt³⁾.

Es liegt hier also eine Gruppe von Acetaten vor, die sich nicht zu polymeranalogen Cellulosen verseifen lassen, da die Estergruppen bei der Verseifung der Acetate gespalten werden.

¹⁾ Vor der Acetylierung der Cellulose muß durch öfteres Behandeln mit trockenem Pyridin das Wasser völlig verdrängt werden.

²⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1611 (1935); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

³⁾ Der geringe Unterschied in den Polymerisationsgraden dieser normalen Cellulosen von Spalte 9 und Spalte 4 ist auf einen oxydativen Abbau während der Verseifung zurückzuführen.

Tabelle 11
Acetate von Esteroxycellulosen

	Vor dem Quellen			Nach dem Quellen in 90%-iger H ₃ PO ₄					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Esteroxycellulose aus	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	EZ	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	EZ	DP d. Acetates in m-Kresol	EZ	DP d. in Schweizers Reagensver-seiften Acetates
Baumwolle .	340	1750	4,1	310	630	1,0	460	0,48	270
Baumwolle .	950	3000	2,2	950	1200	0,26	1150	0,21	900
Ramie . . .	400	1700	3,3	410	700	0,71	640	0,56	350

Wenn von vorneherein solche Acetate von Ester-cellulosen beim Studium der polymeranalogen Um-setzung von Acetaten in Cellulosen vorgelegen hätten, so hätte sich der makromolekulare Bau der Cellulose an solchen Beispielen nicht aufklären lassen.

Bei der technischen Herstellung von Triacetaten aus Zell-stoffen, die aus Esteroxycellulosen bestehen, werden möglicher-weise die Estergruppen nicht vollständig gespalten, da diese ja gegen Säuren relativ unempfindlich sind (vgl. Abschnitt 6). Dies kann folgende wichtige Konsequenzen haben. Stellen wir technische Acetate aus 2 verschiedenen Ausgangsmaterialien her, z. B. aus Linters und Zellstoff, die nach Viscositäts-messungen in Schweizers Reagens zufällig den gleichen Durchschnittspolymerisationsgrad besitzen, also die gleiche Länge von normalen Celluloseketten aufweisen, und acetylieren die-selben nach dem technischen Verfahren, dann können die so gewonnenen Acetate Unterschiede in der Kettenlänge auf-weisen; deshalb kann die Viscosität ihrer Spinnlösungen ver-schieden sein. Denn das eine Ausgangsprodukt, Linters, besteht aus normalen Celluloseketten, die beim Acetylieren natürlich abgebaut werden, das andere Celluloseprodukt, Zellstoff, kann eine Esteroxycellulose sein, deren tatsächliche Kettenlänge weit höher ist als die Länge der normalen Cellulosekette, wie sie Polymerisationsgradbestimmungen in Schweizers Reagens aufweisen. Acetyliert man ein solches Produkt, so tritt eben-

falls Abbau ein, aber das daraus gewonnene Acetat ist das Acetat einer Esteroxycellulose; dieses kann trotz des Abbaus noch höherpolymer sein als das unter gleichen Bedingungen gewonnene Acetat der normalen Cellulose. Diese Frage, wie weit sich aus Esteroxycellulosen bei der technischen Acetylierung Acetate herstellen lassen, die noch unverseifte Estergruppen enthalten, soll noch weiter geprüft werden.

10. „Kondensationsnitrate“ von mit Säuren abgebauten Cellulosen (Hydrocellulosen) (vgl. Tab. 12 und 13)

Baut man eine hochpolymere Baumwolle vom Polymerisationsgrad 2800, bei der zwischen der Cellulose und ihrem Nitrat nur eine geringe Kettenlängendifferenz besteht (Produkt 1 der Tab. 12) mit Säuren hydrolytisch ab, so besitzen die Spaltstücke vom Polymerisationsgrad 910 und 620 (vgl. Produkt 2 und 3 der Tab. 12) eine viel größere Kettenlängendifferenz als die Ausgangscellulose. Die stark abgebauten Produkte vom Durchschnittspolymerisationsgrad 165 und 155 (vgl. Produkt 4 und 5) liefern dagegen polymeranalogue Nitrate.

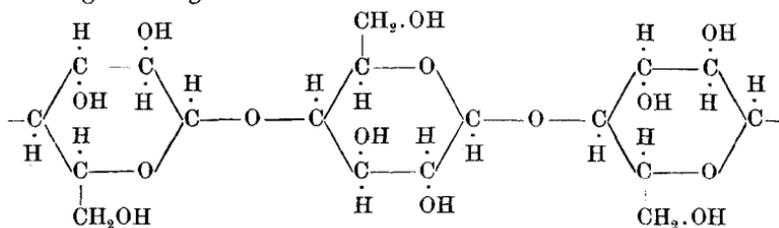
Tabelle 12

Die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Baumwolle

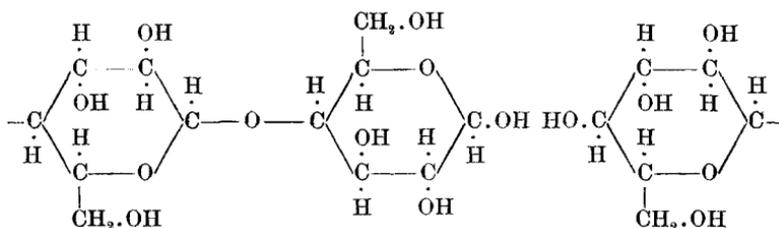
Baumwolle vor und nach der Behandlung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	
1. Ausgangsprodukt: gereinigte Baumwolle	2800	3100	+11	
Abbau durch {	2. 0,5% ige Schwefelsäure 10 Minuten bei 100°	910	1350	+48
	3. 0,5% ige Salzsäure 10 Minuten bei 100°	620	930	+50
	4. 1n-Schwefelsäure 10 Tage bei 53°	165	165	0
	5. 1n-Salzsäure 10 Tage bei 53°	155	150	-3

Die auffallende Kettenlängendifferenz der Produkte 2 bis 3 führen wir darauf zurück, daß die beim Spalten der hochmolekularen Cellulosen erhaltenen Bruchstücke mit ihren reaktionsfähigen Enden derart im Kristallit-

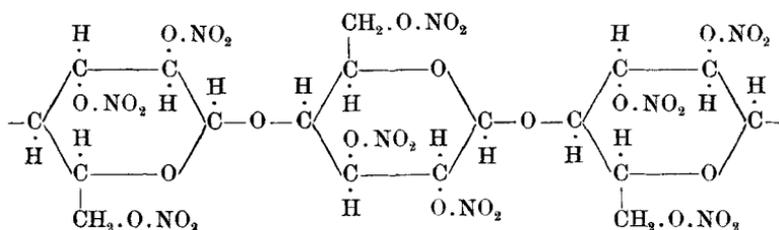
gefüge gelagert sind, daß bei Einwirkung des Nitrier-
gemisches eine Acetalbildung zwischen der end-
ständigen Aldehydgruppe des einen Spaltstückes und
der endständigen Hydroxylgruppe des anderen er-
folgt¹⁾ (vgl. Formel 9, 10, 11); dies bedeutet aber eine Mole-
külvergrößerung.



9. Normale Cellulose



10. Normale Cellulose nach dem Säureabbau (Hydrocellulose)



11. Kondensationsnitrat I

Eine derartige Molekülvergrößerung erfolgt nur bei hoch-
molekularen Produkten, bei denen die gittermäßige Anordnung
der Fadenmoleküle durch die Einwirkung von Reagentien nicht
gestört ist. Bei sehr stark abgebauten Cellulosen dagegen sind

¹⁾ Möglicherweise wird die Kondensation dadurch erleichtert, daß
bei der Einwirkung von Säuren der Pyranring einer endständigen Gruppe
hydrolytisch aufgespalten wird, so daß die Kondensation an diesem
offenkettigen Glucoserest erfolgt (vgl. Formel 6, S. 189).

die Fadenmoleküle nicht mehr so regelmäßig angeordnet, da diese niedermolekularen Produkte leichter löslich als die höhermolekularen sind, und die Anordnung ihrer Moleküle daher leichter gestört wird. So kann eine Kondensation zwischen zwei Molekülen bei Einwirkung des Nitriergemisches nicht mehr erfolgen, darum geben Produkte 4 und 5 polymeranalogue Nitrate. Bei Zutreffen dieser Auffassung muß die Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosen und ihren Nitraten verschwinden, wenn durch Behandeln mit Phosphorsäure die gittermäßige Anordnung infolge von Quellung gestört wird.

Aus diesem Grund wurden drei hydrolytisch abgebaute Cellulosen (vgl. Tab. 13 Spalte 1), die eine erhebliche Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosen und ihren Nitraten zeigen, durch Behandeln mit konz. Phosphorsäure 12 Stunden bei 0° vorgequollen¹⁾. Die so behandelten Cellulosen wurden dann durch Zusatz von Eiswasser verrührt und mit Wasser gut ausgewaschen. Diese drei Cellulosen ergaben dann annähernd polymeranalogue Nitrate, da die Fadenmoleküle nach dem Quellen nicht mehr orientiert sind (vgl. Spalte 4, 5 und 6 mit Spalte 1, 2 und 3 der Tab. 13).

Aus diesen mit Phosphorsäure behandelten Cellulosen lassen sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Pyridin bei 60° lösliche Acetate in gleicher Weise wie aus umgefällten Cellulosen gewinnen; auch diese sind wie die Nitrate den Cellulosen polymeranalog (vgl. Spalte 7 mit Spalte 4). Die so gewonnenen Acetate lassen sich endlich wie die Acetate der umgefällten Cellulosen zu polymeranalogen Cellulosen verseifen (vgl. Spalte 8 mit Spalte 7).

Man kann also in bezug auf ihr Verhalten gegen konz. Phosphorsäure zwei Gruppen von nativen Cellulosen unterscheiden. Die eine Gruppe sind die mit Oxydationsmitteln abgebauten Esteroxycellulosen; diese liefern auch nach dem Behandeln mit Phosphorsäure keine polymeranalogen Nitrate und ebenso mit Essigsäureanhydrid und Pyridin keine polymeranalogen Acetate. Die Acetate dieser Gruppe werden nicht zu polymeranalogen Cellulosen verseift.

¹⁾ Es wurde bei 0° gearbeitet, um einen Abbau der Cellulosen durch Phosphorsäure möglichst zu vermeiden.

Die zweite Gruppe von Cellulosen sind die mit Säuren abgebauten; diese liefern nach dem Behandeln mit Phosphorsäure polymeranaloge Nitrate und polymeranaloge Acetate. Die Acetate der Cellulosen dieser Gruppe lassen sich zu polymeranalogen Cellulosen verseifen.

Tabelle 13

Die Wirkung der Phosphorsäurequellung auf hydrolytisch abgebaute Faser-cellulosen

Hydrolytisch abgebaute Baumwolle	Vor dem Quellen			Nach dem Quellen in 89% H_3PO_4				
	1	2	3	4	5	6	7	8
	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	Kettenlängen- differenz in %	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	Kettenlängen- differenz in %	DP der Acetate in m-Kresol	DP d. in Schwe- izers Reagens ver- seiften Acetates
Baumwolle, abgebaut mit verd. H_2SO_4 }	910	1850	+48	800	740	-7	840	800
Baumwolle, abgebaut mit verd. HCl }	1000	1450	+45	920	900	-2	800	800
Baumwolle, abgebaut mit verd. HCl }	720	1000	+39	680	730	+7	650	640

11. Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad der Cellulosen und der Festigkeit der Fasern.

In früheren Arbeiten¹⁾ wurde nachgewiesen, daß zwischen der Festigkeit der Fasern und dem Polymerisationsgrad der Cellulosen folgender Zusammenhang besteht: Cellulosen vom Durchschnittspolymerisationsgrad unter 200 vermögen keine festen Fasern aufzubauen. Steigt der Polymerisationsgrad von 200 auf 600, so nimmt die Festigkeit der Fasern sehr rasch

¹⁾ H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, *Melliand Textilber.* 18, 681 (1937); H. Staudinger u. Fr. Reinecke, *Kunstseide u. Zellwolle* 21, 280 (1939); H. Staudinger u. F. Reinecke, *Melliand Textilber.* 20, 109 (1939); H. Staudinger u. I. Jurisch, *Z. f. Zellwolle, Kunstseide u. Seide* 44, 375 (1939).

zu, um vom Polymerisationsgrad 600—900 nur langsam anzusteigen; endlich ist die Festigkeit der Fasern ziemlich die gleiche, ob der Polymerisationsgrad der Cellulose 900 oder 3000 ist. Dieser Zusammenhang wurde sowohl bei einer polymerhomologen Reihe von Cellulosen, die durch Säureabbau hergestellt war (Hydrocellulosen)¹⁾, wie auch bei einer Reihe, die durch oxydativen Abbau gewonnen war²⁾, festgestellt. Danach ist die Reißfestigkeit wie auch die Bruchdehnung, vor allem aber die Knickbruchfestigkeit der Fasern sehr stark vom Polymerisationsgrad der Cellulose abhängig. Voraussetzung ist natürlich bei allen diesen Versuchen der gleiche Aufbau der

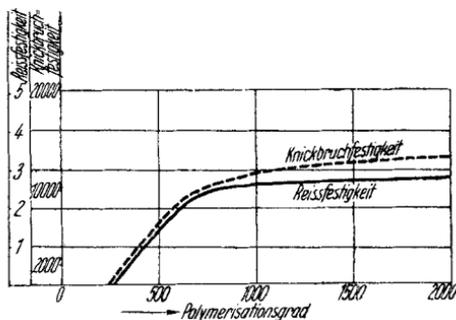


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Festigkeit

Fasern, der ja bei diesen durch topochemischen Abbau gewonnenen polymerhomologen Reihen gewährleistet ist. Dies wurde auch durch die röntgenographischen Versuche von Plötze und Person bewiesen³⁾. Der Zusammenhang zwischen der Festigkeit und dem Polymerisationsgrad bei Fasern gleichen Baues kann durch die graphische Darstellung (Abb. 1) schematisch wiedergegeben werden.

Der Polymerisationsgrad dieser Fasern wurde bei allen bisherigen Untersuchungen durch Viscositätsmessungen in

¹⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1565 (1937); H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, Melliand Textilber. 18, 681 (1937).

²⁾ Vgl. H. Staudinger u. I. Jurisch, Ztschr. f. Zellwolle, Kunstseide u. Seide 44, 375 (1939).

³⁾ E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 693 (1939); Z. physikal. Chem. Abt. B 45, 193 (1940).

Schweizers Reagens ermittelt. Es wurde im Vorstehenden nachgewiesen, daß der Polymerisationsgrad der normalen Celluloseketten in Schweizers Reagens von dem der Esteroxycellulosen, den man durch die Viscositätsmessungen der Nitrate feststellt, sehr stark abweichen kann. Es war die Frage, welche dieser Kettenlängen für die Festigkeit einer Faser bestimmend ist. Vergleicht man zwei Esteroxycellulosen, deren normale Celluloseketten Polymerisationsgrade von 150—190 besitzen mit hydrolytisch abgebauten Cellulosen (Hydrocellulosen) vom gleichen Polymerisationsgrad, so sieht man aus Tab. 14, daß letztere, die polymeranaloge Nitrate ergeben, Pulver darstellen; bei diesen sind die Fasereigenschaften durch den Abbau verloren gegangen. Bei Esteroxycellulosen sind dagegen die Fasereigenschaften noch vollkommen erhalten, trotzdem der Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette, wie er in Schweizers Reagens ermittelt wird, dieselbe Höhe hat wie der von Hydrocellulosen. Daraus geht hervor, daß die Fasereigenschaften von Esteroxycellulosen durch die Gesamtkettenlänge der Esteroxycellulosemoleküle bestimmt werden, daß sie also nicht von der Kettenlänge der normalen glucosidischen Bruchstücke in der Cellulosekette abhängen.

Tabelle 14

Vergleich der physikalischen Eigenschaften von normalen Cellulosen und Esteroxycellulosen, die durch starken Abbau erhalten wurden

Behandelte Fasern	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	Aussehen
Baumwolle, in Salzsäure abgebaut	155	150	-3	Pulver
Baumwolle, in Schwefelsäure abgebaut	165	165	0	„
Baumwolle, in Bisulfat abgebaut	190	175	-8	„
Baumwolle, in verdünnter saurer Bichromatlösung abgebaut	150	700	+370	Faser
Lanusa-Zellwolle, in verdünnter saurer Bichromatlösung abgebaut	190	750	+290	„

Um diese Frage genauer zu prüfen, wurden die Festigkeitseigenschaften einer größeren Reihe von Esteroxycellulosen mit einer großen Kettenlängendifferenz, also einer hohen Estergruppenzahl, genauer untersucht (Tab. 15 u. 16). Dazu wurde die Reißfestigkeit mit dem Apparat von Schopper, die Knickbruchfestigkeit mit der Apparatur von Franz und Henning¹⁾ geprüft. Nach den Tab. 15 und 16 besitzen Esteroxycellulosen, die einen Durchschnittspolymerisationsgrad der normalen glucosidischen Cellulosekette — nach Viskositätsbestimmungen in Schweizers Reagens — unter 250 haben (vgl. Produkt 5, 6, 7), noch brauchbare Fasereigenschaften. Dagegen zerfallen mit Säuren abgebaute Faserzellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad zu Pulver²⁾. Die Ergebnisse der Tab. 15 und 16 bestätigen also die obige Feststellung, daß die Festigkeit der Fasern eine Funktion der Gesamtkettenlänge der Cellulosenmoleküle ist; natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die Fadenmoleküle in den Fasern gleich gelagert sind.

Zur Beurteilung der Fasereigenschaften bei Esteroxycellulosen ist also die Bestimmung des Polymerisationsgrades ihrer Nitrats in Aceton maßgebend und nicht diejenige in Schweizers Reagens. Das zeigt sich auch aus den graphi-

Tabelle 15

Festigkeitsmessungen von Esteroxycellulosen aus Baumwolle I.
Herstellung durch Behandeln mit verd. Bichromat-Schwefelsäure-
lösung; Titer: 1,6 den

Nr.	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	Reißfestigkeit in g/den		Bruchdehnung in %		Knick- bruch- festig- keit
				trocken	naß	trocken	naß	
1	1000	3100	2,1	3,0	3,0	11,0	15,4	13 700
2	840	2700	2,2	3,1	2,9	10,9	10,8	13 400
3	480	1800	2,7	2,8	2,4	10,4	8,0	6 700
4	460	1550	2,4	2,6	2,0	8,6	10,0	6 900
5	240	870	2,6	1,6	1,4	6,8	8,2	250
6	180	740	3,1	1,4	1,0	5,4	10,2	200
7	165	550	2,3	1,0	—	4,8	—	12

¹⁾ E. Franz u. H. J. Henning, *Melliand Textilber.* **17**, 121 (1936).

²⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 1565 (1937); H. Staudinger u. F. Reinecke, *Melliand Textilber.* **20**, 109 (1939); H. Staudinger u. I. Jurisch, *Melliand Textilber.* **20**, 693 (1939).

Tabelle 16

Festigkeitsmessungen von Esteroxycellulosen aus Baumwolle II.
Herstellung durch Behandeln mit verd. Bichromat-Oxalsäure-
lösung; Titer: 1,6 den

Nr.	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	Reißfestigkeit in g/den		Bruchdehnung in %		Knick- bruch- festig- keit
				trocken	naß	trocken	naß	
1	1200	3000	1,5	2,9	3,1	11,8	12,6	15000
2	980	3000	2,1	2,8	3,2	10,4	12,2	17000
3	360	1700	3,7	2,2	2,1	9,4	10,8	3700
4	260	1400	4,4	2,0	1,8	7,1	7,1	1200
5	260	1150	3,4	2,1	1,4	7,3	4,7	1000
6	190	650	2,4	1,0	1,0	4,5	3,3	190
7	130	460	2,5	0,7	1,0	2,9	7,4	33

schen Darstellungen (Abb. 2 und 3), in denen Reißfestigkeit und Bruchdehnung gegenüber dem Polymerisationsgrad der normalgebauten Celluloseketten und den Gesamtcelluloseketten graphisch aufgetragen ist. Man ersieht aus dem Kurvenverlauf, daß der in der graphischen Darstellung 1 aufgefundene Zusammenhang auch hier nur gilt, wenn man die Gesamtkettenlänge zu den Festigkeitseigenschaften in Beziehung setzt.

Die Festigkeit von Fasern aus Esteroxycellulosen ist also annähernd gleich der von Fasern aus normalen Celluloseketten gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades. Dagegen ist die Haltbarkeit der beiden Fasern sehr verschieden; denn die Ketten der Esteroxycellulosen sind sehr viel unbeständiger als die der normalen Cellulose. Wie die Esteroxycellulosen durch Verseifen in normale Cellulosen verwandelt werden, so geht diese Umwandlung auch beim Waschen von esteroxycellulosehaltigem Gewebe vor sich; die Fasern aus den durch Verseifen der Esteroxycellulosen gebildeten normalen Cellulose haben eine viel geringere Festigkeit als die ursprünglichen Fasern vor dem Waschen. Deshalb sind die Gewebe aus Esteroxycellulosen beim Waschen viel weniger haltbar als Gewebe aus normalen Cellulosen gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades. Manche Bleichschäden von Geweben werden so durch die Bildung von Esteroxycellulosen ihre Erklärung finden.

Um dies nachzuweisen, haben wir eine Reihe von Esteroxycellulosefasern mit hoher Estergruppenzahl, also mit hoher

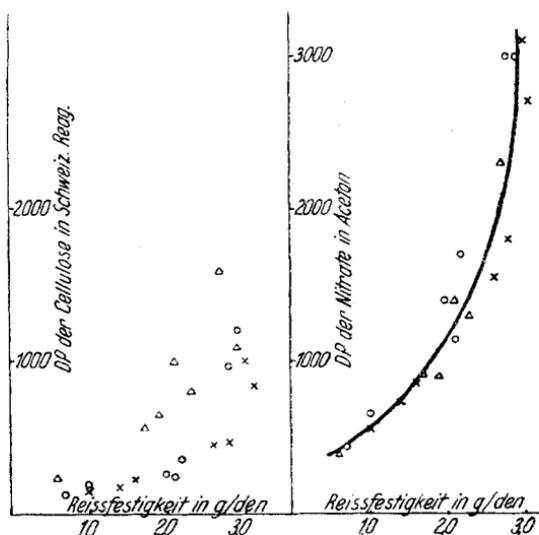


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Trocken-Reißfestigkeit bei Esteroxycellulosen

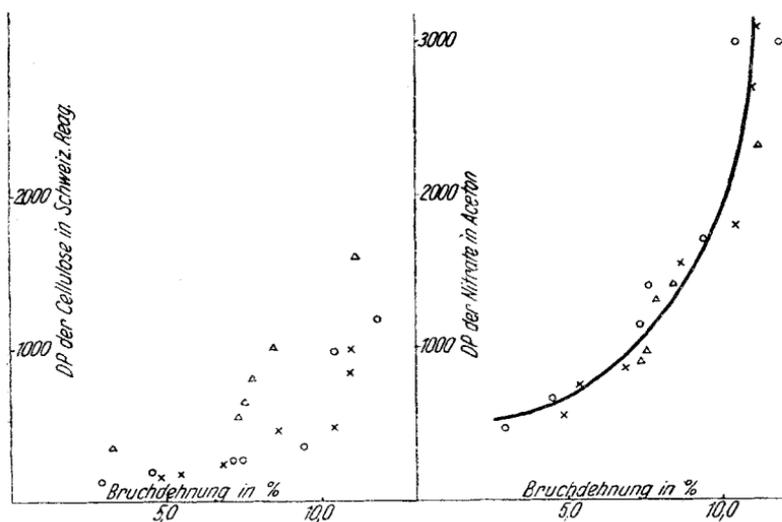


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Trocken-Bruchdehnung bei Esteroxycellulosen

Zeichenerklärungen für Abb. 2 und 3:

- × = Esteroxycellulosen mit verdünnter Bichromat-Schwefelsäure hergestellt; Kettenlängendifferenz 200—300% (Tab. 17)
- o = Esteroxycellulosen mit verdünnter Bichromat-Oxalsäure hergestellt; Kettenlängendifferenz 200—400% (Tab. 18)
- △ = oxydativ-alkalisch abgebaute Cellulosen; Kettenlängendifferenz 20—50%.

Kettenlängendifferenz, mit heißer Natronlauge behandelt und so die Esteroxycellulosen in normale Cellulosen übergeführt. Die Festigkeit der Fasern, die sich aus den so entstandenen normalen Cellulosen aufbauen, ist nach dem Verseifen viel geringer als die Festigkeit der Ausgangsfasern aus den Esteroxycellulosen (vgl. Tab. 17). Trotz gleichen Polymerisationsgrades in Schweizers Reagens ist die Festigkeit beider Fasern sehr verschieden. Und zwar ist die Festigkeit der Fasern aus normalen Cellulosen (Gruppe B) ungefähr dieselbe wie die aus Fasern von Hydrocellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad.

Tabelle 17

Vergleich der Festigkeitswerte von Esteroxycellulosen (A) und der entsprechenden, durch Verseifen in heißer Natronlauge erhaltenen normalen Cellulosen (B)

Bezeichnung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP der Nitrate in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	Reißfestigkeit in g/den		Bruchdehnung in %		Knickbruchfestigkeit	
				trocken	naß	trocken	naß		
A	460	1550	+ 240	2,6	2,0	8,6	10,0	6900	
B	420	480	+ 14	1,1	0,6	8,2	6,6	840	
A	360	1700	+ 370	2,2	2,1	9,4	10,8	3700	
B	320	390	+ 22	0,8	0,6	3,4	7,1	350	
A	260	1400	+ 440	2,0	1,8	7,1	7,1	1200	
B	270	300	+ 11	0,7	0,25	3,7	6,9	60	
A	180	740	+ 310	1,4	1,0	5,4	10,2	200	
B	185	195	+ 5	wegen zu großer Brüchigkeit nicht meßbar					

Bei der anderen Gruppe von Cellulosen, die „Kondensationsnitrate“ liefern, liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie bei den Esteroxycellulosen. In diesem Fall kommt die Kettenlängendifferenz dadurch zustande, daß bei der Nitrierung eine Kondensation von kürzeren Celluloseketten zu längeren eintritt; deshalb hängt die Festigkeit dieser Fasern von dem Polymerisationsgrad der ursprünglichen normalen Cellulosekette ab, der in Schweizers Reagens bestimmt wird; sie steht mit dem Polymerisationsgrad der Kondensationsnitrate in keiner Beziehung.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Bei den zwei Gruppen von Cellulosen, deren Nitrate einen

höheren Polymerisationsgrad wie die Cellulosen selbst besitzen, muß bei der Beurteilung der Zusammenhänge zwischen Festigkeit und Polymerisationsgrad verschieden vorgegangen werden. Bei der ersten Gruppe, den Esteroxycellulosen, ist der Polymerisationsgrad der Nitrate zu ermitteln, da dieser die Gesamtkettenlänge der Fadenmoleküle wiedergibt, die die Festigkeit bedingt. Dagegen ist hier die Bestimmung des Polymerisationsgrades der Cellulosen durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens zur Beurteilung der Festigkeitseigenschaften nicht brauchbar; wohl vermittelt dieser Wert einen Einblick in die Haltbarkeit der Fasern beim Waschen.

Gerade umgekehrt ist es bei der zweiten Gruppe von Cellulosen, welche Kondensationsnitrate liefert; hier ist der Polymerisationsgrad der Nitrate nicht zur Beurteilung der Festigkeitseigenschaften heranzuziehen, d. h. es genügt zur Beurteilung der Festigkeitseigenschaften die Viscositätsmessung in Schweizers Reagens.

12. Über die Kettenlängendifferenz bei Zellstoffen und Kunstfasern (Tab. 18 und 19)

Die technischen Cellulosen, die Kunstfasern und Zellstoffe, sind polymolekular, und es ist für die Technik wichtig, den Verteilungsgrad in den einzelnen technischen Produkten kennen zu lernen¹⁾. Denn eine Beimischung von niedermolekularen Anteilen vom Polymerisationsgrad 200 wirkt sich schädigend auf die Festigkeitseigenschaften dieser Produkte aus. Da die Cellulosen sich nur schwer fraktionieren lassen, ist man dazu übergegangen, diese durch Nitrieren mit einem Gemisch von Salpetersäure-Phosphorsäure in Nitrate zu verwandeln, und dieses Gemisch von Nitraten durch fraktioniertes Lösen oder Fällen zu trennen²⁾. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, daß sich in vielen Fällen das cellulosehaltige Material nicht in

¹⁾ H. Staudinger, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 3019 (1926); H. Staudinger, Zellstoff-Faser 33, 162 (1936).

²⁾ H. Rath u. H. Dolmetsch, Klepzig's Textilzeitschrift 41, 475 (1938); W. Schieber, Papierfabrikant 37, 245 (1939); W. Schieber, Z. angew. Chem. 52, 561 (1939); H. Dolmetsch u. Fr. Reinecke, Zellwolle deutsch. Kunstseiden-Ztg. 5, 219, 299 (1939).

polymeranaloge Nitrate verwandeln läßt, sondern daß zwischen den Nitraten und den Cellulosen eine Kettenlängendifferenz besteht. Bei technischen Produkten wie Zellstoffen und Zellwollen ist diese vollständig unübersichtlich. Die folgende Tab. 18 gibt einige Beispiele über die Höhe der Kettenlängendifferenzen von Zellstoffen, die aus verschiedenen Rohstoffen

Tabelle 18
Kettenlängendifferenz verschiedener Zellstoffe

	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Ketten- längen- differenz in %
<i>A. Fichtenzellstoffe</i>			
1. Papierzellstoff gebleicht (Sulfit)	590	1150	95
2. Zellstoff (Sulfit)	660	1300	97
3. Nitrierzellstoff (Sulfit)	690	1100	59
4. Zellstoff, gut acetylierbar (Sulfit)	720	1150	60
5. Kunstseidenzellstoff gebleicht (Sulfit)	890	1500	68
6. Kunstseidenstoff	1150	2400	109
<i>B. Fichtenzellstoffe, veredelt</i>			
7. Edelzellstoff	810	1000	25
8. Amerikanischer Edelzellstoff	950	1000	5
9. Spezial - Kunstseidenzellstoff	1200	1400	17
10. Edelzellstoff (Sulfit)	1460	1650	13
<i>C. Fichtenzellstoff, spezialveredelt</i>			
11. Edelkrepp	720	1950	170
<i>D. Buchen- und andere Zellstoffe</i>			
12. Kunstseidenzellstoff aus Buche	710	990	39
13. Strohzellstoff, gebleicht	810	1550	91
14. Buchenzellstoff, gebleicht	840	1400	67
15. Kiefernzellstoff, gebleicht (Natron)	1050	1500	43
16. Japanischer Zellstoff	2200	2900	32

und nach verschiedenen Verfahren hergestellt sind. Bei diesen Produkten besteht zum Teil eine erhebliche Kettenlängendifferenz zwischen den Nitraten und den Cellulosen. Möglicher-

weise beruht diese Differenz auf Estergruppen, die beim Bleichen in die Celluloseketten hineinoxydiert sind. Dafür spricht, daß Edelmetalle eine geringere Kettenlängendifferenz als die gewöhnlichen besitzen; durch Behandeln mit Natronlauge sind in diesen die Estergruppen gespalten worden.

Noch unübersichtlicher sind die Kettenlängendifferenzen bei Zellwollen und Kunstseiden. Die Viscose- und Kupferfasern zeigen eine Kettenlängendifferenz zwischen den Cellulosen und ihren Nitraten, die zum Teil erheblich ist (Tab. 19). Man sollte erwarten, daß infolge des Lösens zum Verspinnen im alkalischen Medium Estergruppen, die im Ausgangsmaterial, also bei Zellstoffen, vorhanden sind, gespalten werden, und daß so diese Kunstfasern keine Kettenlängendifferenz aufweisen. Möglicherweise beruhen Kettenlängendifferenzen hier darauf, daß die Nitrate Kondensationsnitrate sind. In diesem Falle würde der Durchschnittspolymerisationsgrad der Nitrate kein Urteil über die Festigkeit der Produkte zulassen, sondern für die Beurteilung der Kettenlängen wäre der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulosen in Schweizers Reagens maßgebend.

Tabelle 19

Kettenlängendifferenzen von verschiedenen Zellwollen und Kunstseiden

A. Viscosezellwollen und Kunstseiden

	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängen- differenz in %
Zellwolle 1	250	260	4
" 2	260	360	38
" 3	315	330	5
" 4	340	430	26
" 5	400	600	50
" 6	510	640	25
" 7	510	760	49
" 8	750	960	28
" 9	830	810	2
Kunstseide 1	330	350	6
" 2	260	345	33
" 3	500	750	50

B. Kupferzellwollen und -Kunstseiden

Zellwolle 1	340	510	50
" 2	440	560	27
" 3	550	600	9
Kunstseide 1	460	510	11
" 2	440	600	36

Da die Festigkeit der Fasern gerade zwischen Polymerisationsgraden von 200—500 sich stark mit dem Polymerisationsgrad verändert, so ist es für die Beurteilung einer Faser wichtig zu wissen, ob der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulose in Schweizers Reagens oder der der Nitrate in Aceton dafür maßgebend ist. Dazu muß eine Methode ausgearbeitet werden, die erlaubt, die Nitrate der Esteroxycellulosen von den Kondensationsnitratem rasch und sicher zu unterscheiden. Erst dann werden sich bei technischen Kunstfasern genauere Zusammenhänge zwischen Durchschnittspolymerisationsgraden und Festigkeitseigenschaften auffinden lassen. Die weitere wissenschaftliche Durchforschung der Cellulose ist deshalb für die Technik bedeutungsvoll. Sie steht — vom Standpunkt der makromolekularen Chemie aus gesehen — in den ersten Anfängen.

Bei dieser Arbeit wurden wir von der Forschungsgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und dem Reichsforschungsrat unterstützt, denen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.