

Mitteilung aus dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin

Beitrag zur Frage des oxydativen Abbaues von Cellulose

Von **O. Eisenhut**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Dezember 1940)

Bei den Untersuchungen der Veränderung der Cellulose durch den Abbau über oxydative Spaltung der langen Kettenmoleküle wird immer wieder von den Sachbearbeitern festgestellt, daß der Abbau des ursprünglichen Moleküls zunächst sehr rasch vor sich geht, sich mit zunehmendem Abbau verlangsamt und dann unter dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad (DP) 200 außerordentlich langsam wird. Entsprechend wird beobachtet, daß die Viscosität einer Lösung aus Zellstoff mit zunehmender Abbauezeit desselben anfänglich sehr schnell abnimmt und schließlich kaum mehr feststellbar wird.

Im folgenden soll diese Frage nochmals ausführlich behandelt und geprüft werden, wie weit die angeführte Vorstellung richtig ist. Dazu wurden zur Feststellung des Ablaufs des Celluloseabbaues durch oxydative Spaltung bereits vor Jahren u. a. folgende Versuchsreihen angestellt:

Eine abgewogene Menge frisch hergestellter Alkalicellulose wurde in einem geschlossenen Gefäß mit einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch¹⁾ von verschiedenstem Sauerstoffgehalt aufbewahrt und der Sauerstoffverbrauch manometrisch beobachtet. Die ganze Versuchsanordnung war in einem Thermostaten eingebaut. Die Beobachtungen wurden bei 19° durchgeführt. Kleine Temperaturdifferenzen erwiesen sich nicht als störend, da der jeweilige wahre Unterdruck leicht durch Umrechnung nach den

¹⁾ Das Fehlen von Kohlensäure wurde bei den Versuchen stets festgestellt.

bekanntem Gasgesetzen festgestellt werden konnte. Abb. 1 gibt das Ergebnis wieder.

Man sieht, daß durch den Sauerstoffverbrauch bei der oxydativen Spaltung der Unterdruck über der Alkalicellulose stetig zunimmt und dann nach restlosem Verbrauch konstant wird. Durch den Kurvenverlauf können zwei Ergebnisse festgestellt werden. Erstens der Sauerstoffverbrauch ist abhängig von dem Sauerstoffpartialdruck, zweitens der Abbau ist ein rein oxydativer, was dadurch bewiesen ist, daß die Spaltreaktion aufhört (keine weitere Druckabnahme), sobald der Sauerstoff verbraucht ist.

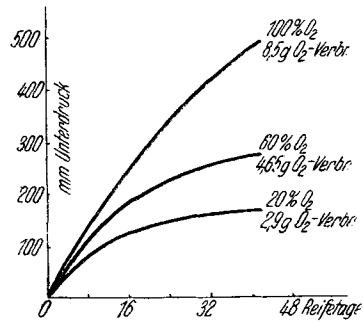


Abb. 1. Sauerstoffverbrauch in geschlossenem Gefäß über Alkalicellulose (1500 g). Temp. 19° C

Spült man z. B. bei Durchführung des Versuchs in Luft nach Verbrauch des Sauerstoffs das Gefäß und die darin enthaltene Alkalicellulose mit frischer Luft gut durch, schließt das Gefäß erneut ab, so zeigt sich, daß wiederum derselbe Druckabnahmeverlauf zu beobachten ist. Dasselbe gilt für eine vielfache Wiederholung dieses Versuches. Abb. 2 gibt dieses Ergebnis wieder¹⁾.

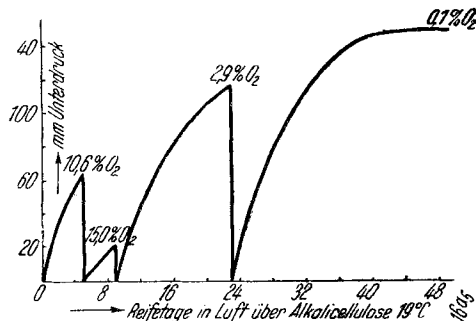


Abb. 2. Unterdruck und Restsauerstoff über Alkalicellulose in Luft

¹⁾ Bei diesem Versuch war das Verhältnis von Gasvolumen zur Gewichtsmenge Alkalicellulose ein kleineres als bei der Kurve für 20% O₂ in Abb. 1; infolgedessen ist der horizontale Teil der Kurve bereits in 21 Tagen für Luft erreicht.

Die Beobachtung wurde über einige Zeit fortgesetzt, das ist über Abbauzeiten hinweg, die weit über denen des normalen Celluloseabbaues für die Kunstseide- und Zellwolleherstellung hinausgehen. Der Kurvenverlauf war von Anfang bis zum Ende der Beobachtungsreihe gleich.

Durch einfache Umrechnung läßt sich aus dem Verlauf der Kurve der Sauerstoffverbrauch ermitteln, wenn der Partialdruck desselben während der ganzen Beobachtungszeit unverändert geblieben wäre. Man findet, „daß der Sauerstoffverbrauch in der Zeiteinheit zur oxydativen Spaltung einer bestimmten Menge Alkalicellulose über eine

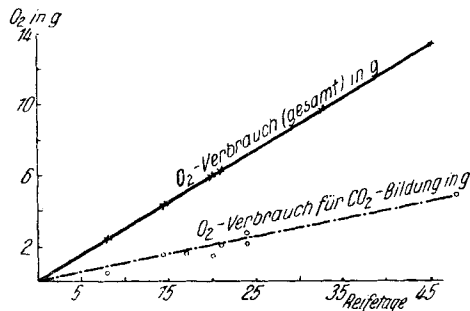


Abb. 3. Sauerstoffverbrauch¹⁾ bei Alkalireife (1500 g). Temp. 19° C

längere Beobachtungszeit als konstant betrachtet werden kann“ (Abb. 3, ausgezogene Kurve).

Bei der Untersuchung der verschieden lang oxydativ abgebauten Alkalicellulose wurde ferner festgestellt, daß eine gesetzmäßige Zunahme des Carbonatgehaltes eintritt. Derselbe nimmt in der gleichen Weise wie der Sauerstoffverbrauch zu (Abb. 3, gestrichelte Kurve).

Der Befund sagt folgendes:

1. Bei der oxydativen Spaltung der Alkalicellulose tritt nicht nur eine Sprengung der Sauerstoffbrücken ein, sondern auch eine Kohlendioxydabspaltung (beobachtet durch zunehmende Na₂CO₃-Bildung). Die Carbonatbildung verläuft wie der Gesamtsauerstoffverbrauch, der bei dem oxydativen Abbau der Alkalicellulose festgestellt wurde, mit der Zeit linear.

¹⁾ Um Irrtümer zu vermeiden, muß bemerkt werden, daß der Sauerstoffverbrauch bei der angegebenen Zahl von Reifetagen ein rein rechnerischer Wert ist.

2. Die Vorgänge bei dem oxydativen Abbau der Cellulosemoleküle über die Alkalicellulose sind bei weitem noch nicht geklärt. Der geringe Sauerstoffverbrauch läßt aber überschläglich errechnen, daß beim Abbau von handelsüblichem Zellstoff oder Linters z. B. auf Molekülgröße der normalen Zellwolle nur wenige Glucosebindungen gesprengt werden (etwa um 10). Diese Feststellung steht absolut im Einklang mit Versuchsergebnissen, die zu dieser Frage im Laboratorium von Prof. H. Staudinger auf ganz anderem Wege erzielt wurden.

3. Unbeschadet der Frage über die Einzelheiten der Vorgänge bei der Spaltreaktion steht fest, daß der Reaktionsablauf linear erfolgt. Dies ist nur möglich, wenn die oxydative Spaltung unabhängig von der Cellulosemolekülgröße ist und allein von der Anzahl der vorhandenen Glucosebindungen abhängt (bezogen auf gleiche Gewichtsmengen). Daß heißt aber, daß, entgegen der allgemeinen Anschauung, die Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von der Abbauzeit der Cellulose, konstant ist, also auch bei stark abgebauter Cellulose die Sprengung der Glucosebindungen gerade so rasch abläuft wie in einer ursprünglich unabgebauten Cellulose¹⁾.

Wie kommt es nun aber, daß diesem Ergebnis scheinbar die eingangs erwähnte Beobachtung der Viscositätsänderung einer Cellulose im Verlauf des Abbaues entgegensteht? Dazu wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung versucht ein Bild zu geben²⁾. Im folgenden soll diese Frage noch einmal ausführlich behandelt werden.

Zur Feststellung des Verhältnisses ist es notwendig, sich nochmals in ähnlicher Form wie es in der erwähnten Arbeit ausgeführt wurde, mit dem Spaltvorgang bei dem oxydativen Abbau zu befassen und sich an die eingangs schon beschriebene Geschwindigkeit der Spaltung der Glucosebindungen zu erinnern. Es wurde diesbezüglich durch Beobachtungen festgestellt, daß die Zahl der in der Zeiteinheit gesprengten Glucosebindungen konstant ist. Dies gilt für Cellulose mit ursprüng-

¹⁾ Diese Gesetzmäßigkeit gilt vorerst für das unter 2. angeführte Intervall beim Abbau von Zellstoff oder Linters über Alkalicellulose. Wieweit Änderungen davon bei noch stärkerem oder andersartigem Abbau eintreten, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

²⁾ Melliand Textilber. 20 (9), 625 (1939).

lich etwa 2000 Bindungen und sicher für die ersten 10 Bindungssprengungen, also damit für den Bereich, innerhalb dessen sämtliche Abbauvorgänge für die Celluloseverarbeitung, insbesondere für die Kunstseide- und Zellwolleherstellung liegen.

Bezeichnet man:

N = Zahl der Moleküle

Z = Zahl der Bindungen/Molekül

L = Länge des Moleküles = kZ (k = Konstante)

und berücksichtigt für die folgenden Überlegungen, daß N und Z groß, die Zahl (n) der Bindungssprengungen konstant über die Zeit t (konstanter O_2 -Verbrauch) und in der Zeiteinheit klein im Verhältnis zu der Gesamtzahl ($N \times Z$) der vorhandenen Bindungen ist, so ist in erster Annäherung

$$(1) \quad N_0 \cdot Z_0 = N_t \cdot Z_t^1)$$

und

$$(2) \quad N_0 \cdot L_0 = N_t \cdot L_t.$$

Daraus folgt

$$L_t = \frac{N_0 \cdot L_0}{N_t}.$$

Bedeutet n die Zahl der Glucosesprengungen in der Zeiteinheit, so kann man setzen

$$(3) \quad N_t = N_0 + n t.$$

Aus Gleichung (2) und (3) folgt

$$L_t = \frac{L_0 N_0}{N_0 + n \cdot t},$$

$$(4) \quad L_t = \frac{L_0}{1 + \frac{n}{N_0} t}.$$

Das heißt, die Längenänderung des Cellulosemoleküls durch oxydativen Abbau über Alkalicellulose²⁾ erfolgt im Kurvenverlauf einer Hyperbel der allgemeinen Gleichung $y = \frac{a}{x}$ mit asymptotischer Annäherung an die Zeitabszisse t .

Dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt auch für die Änderung der Viscosität bzw. des Polymerisationsgrades

¹⁾ Vgl. folgende Zahlenbeispiele.

²⁾ Ein ähnlicher Verlauf des Abbaues wird auch für eine Reihe anderer Abbauarten beobachtet.

nach Staudinger, da beide sich von der Länge (L_t) des Cellulosemoleküles nur durch einen konstanten Multiplikator unterscheiden.

Die Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit nach einer gewissen Abbauzeit keine Viscositäts- und Polymerisationsgradänderungen mehr feststellen zu können, beruht also nicht auf einem Aufhören des oxydativen Spaltprozesses, sondern ist rein funktionell bedingt infolge des hyperbolischen Ablaufs der Änderungen beider Größen. Die Spaltung infolge Fortganges der Oxydation geht ungestört weiter. Wird bei Cellulose von niederem Polymerisationsgrad bei irgendeinem oxydativen Vorgang keine oder auch nur unwesentliche Änderung der Viscosität bzw. des Polymerisationsgrades beobachtet, so ist es falsch, zu schließen, daß die Cellulose (z. B. Zellwolle) keine Veränderung erlitten hat.

Wie die Verhältnisse für Gleichung (1) rechnerisch sich verhalten, soll durch ein einfaches Zahlenbeispiel erläutert werden.

Wird dabei gesetzt

$$\left. \begin{array}{l} N_0 = 1000 \\ Z_0 = 1000 \end{array} \right\} N_0 \times Z_0 \text{ (groß),}$$

$n = 1000$, $s =$ Zahl der Cellulose-Molekülsplattungen (klein),
so ist, wie die einfache Überlegung zeigt

$$N_t = 2^s N_0, \quad Z_t = \frac{1}{2^s} Z_0, \quad t = 2^s - 1.$$

Es ergeben sich für das Produkt $N_t Z_t$ in der Zeit $0-t$ (Gleichung 1), ferner für die Zahl der zur Zeit t vorhandenen Bindungen (entsprechend auch für $N_t L_t$, Gleichung 2) folgende Werte (vgl. folgende Tab. 1).

Man sieht aus den Werten der letzten Spalte, daß dieselben praktisch konstant sind, so daß für die angestellten Überlegungen $N_0 Z_0 = N_t Z_t$ (Gleichung 1 und entsprechend der Gleichung 2) $N_0 L_0 = N_t L_t$ gesetzt werden kann.

Die folgende Kurve, Abb. 4¹⁾ gibt den experimentellen Befund der Beobachtung der Polymerisationsgradabnahme eines Zellstoffs mit dem Ausgangspolymerisationsgrad von 900 wieder.

¹⁾ Einen ähnlichen Reaktionsablauf findet bei der Behandlung von Cellulose mit Säure: A. Ekenstam, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 553 (1936).

Tabelle 1

Anzahl der Spaltungen	$t =$	Anzahl der zur Zeit t vorhandenen Bindungen $N_t \times Z_t - n t^1) =$
$s = 0 \times$	0	$1000 \times 1000 - 0 = 1000\ 000$
$1 \times$	1	$2000 \times 500 - 1000^2) = 999\ 000$
$2 \times$	3	$4000 \times 250 - 3000 = 997\ 000$
$3 \times$	7	$8000 \times 125 - 7000 = 993\ 000$
$4 \times$	15	$16\ 000 \times 62,5 - 15\ 000 = 985\ 000$
$5 \times$	31	$32\ 000 \times 31,75 - 31\ 000 = 969\ 000$

praktisch
gleich groß

Bezüglich des Vergleichs der experimentellen Kurvenwerte mit den rein rechnerischen Werten der Gleichung (4) muß noch folgendes bemerkt werden:

Bestimmt man zu der experimentell gefundenen Kurve die Zeitasymptote, so zeigt sich, daß diese nicht mit der

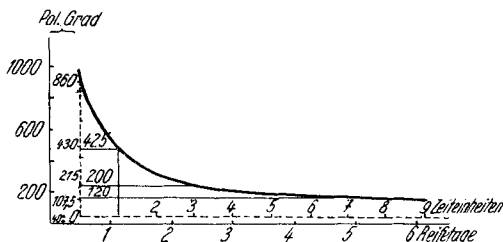


Abb. 4. Beobachtung der Polymerisationsgraderniedrigung durch oxydativen Abbau über Alkalicellulose

Abszisse der Meßkoordinate identisch ist, sondern für alle Punkte 40—50 Einheiten höher liegt, d. h. bei Verwendung der Zeitasymptote der experimentell festgelegten Kurven als Ordinate müssen von den beobachteten Polymerisationsgradwerten 40—50 Einheiten abgezogen werden. Die Ursache dieser konstanten Differenz ist bis jetzt noch unbekannt, wenn gleich man auch jetzt schon verschiedene mehr oder weniger begründete Ansichten darüber anführen könnte.

In der Meßkurve der Abb. 4 stellt die ausgezogene Abszisse die Koordinate des experimentellen Befundes dar. Die errechnete Asymptote zu der Kurve ergibt sich als die ge-

¹⁾ Abzug der in der Zeit t gesprengten Bindungen $= n \times t$.

²⁾ Abzug von $n = 1000 =$ Zahl der in der Zeiteinheit gesprengten Moleküle.

strichelte Gerade, die in dem vorliegenden Fall in der Entfernung von 40 Einheiten, von der Abszisse aus gerechnet, über der Nullage liegt. Für den Vergleich der Meßwerte mit den Rechenwerten, die sich aus Gleichung (4) ergeben, muß man die berechnete Asymptote als Abszisse einsetzen, d. h. also von den gefundenen Polymerisationsgradwerten sind jeweils 40 Punkte abzuziehen, der Ausgangspolymerisationsgrad ist also $900 - 40 = 860$. Nimmt man dann für die Zeitasymptote als Abszisse als Zeiteinheit diejenige, innerhalb der der Polymerisationsgrad von 860 auf die Hälfte, also auf 430 herabfällt, so ergeben sich vergleichsweise experimentell bzw. rechnerisch folgende Werte:

Tabelle 2

Zeiteinheit	$P_t = k \cdot L_t$	
	errechnet	beobachtet
0	860	860
1	430	425
3	215	190
7	107,5	120
15	53,75	60

Die Übereinstimmung ist absolut befriedigend, so daß damit bewiesen ist, daß die durch Gleichung (4) aufgestellte Gesetzmäßigkeit den zeitlichen Ablauf der Spaltreaktion der Cellulose darstellt.

Hiernach muß es möglich sein, rechnerisch die Abbaugröße zu ermitteln, wenn für Vergleichsmaterial aus demselben Faserstoff von anderem Durchschnitts-Polymerisationsgrad der Abbaugrad bekannt ist. Auf Grund der Betrachtungsweisen die zu der Gleichung (1) führen, ist im folgenden im Gegensatz zu den rein formal mathematischen Ansätzen der Arbeit von Ekenstam, a. a. O., eine unmittelbare Lösung dieser Aufgabe auf einfache Weise gegeben. Als praktisches Beispiel sei folgender Fall gewählt:

Zwei Gewebe aus einer bestimmten Fasersorte von verschiedenem Abbaugrad von bekanntem Durchschnitts-Polymerisationsgrad werden jeweils für sich in Flotten gleicher Zusammensetzung unter denselben Bedingungen behandelt. Die Fragestellung lautet dann: Welches ist der Durchschnitts-

Polymerisationsgrad des einen Gewebes nach der Behandlung (oxydative Schädigung), wenn der des anderen gemessen und bekannt ist. Zur Berechnung des gewünschten Wertes wird gesetzt:

P_0 = DP der Cellulosefaser vor der oxydativen Schädigung,
 P_k = „ „ „ nach „ „ „ ,
 P_x = „ „ Cellulose vor „ „ „ , wobei
 $P_x < P_0$ ist und ein bereits aus P_0 abgebautes Produkt bedeutet,
 P_{tx} = „ der Cellulose nach der oxydativen Schädigung.
 P_{tx} ist gesucht.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß

$$P_k = \frac{P_0}{2^k} \text{ oder allgemein } P_x = \frac{P_0}{2^x}$$

ist, wo k der Schädigungsfaktor bedeutet.

Als einfaches Beispiel:

$$k = 1, \quad P_k = \frac{P_0}{2^1} = \frac{P_0}{2},$$

d. h. Schädigungsfaktor 1 bedeutet Halbierung des Polymerisationsgrades.

Weiterhin zeigt eine einfache Überlegung, daß, wenn die Änderung des Polymerisationsgrades von P_0 nach P_k durch die Gleichung $P_k = \frac{P_0}{2^k}$ gegeben ist, die Änderung von P_x infolge der gleichen oxydativen Schädigung durch die Gleichung

$$(5a) \quad P_{tx} = \frac{P_0}{2^x + 2^k - 1}$$

oder

$$(5b) \quad P_{tx} = \frac{P_0}{\frac{P_0}{P_x} + \frac{P_0}{P_k} - 1}$$

ausgedrückt wird.

Gleichung (5a) sagt aus: Der Schädigungsfaktor k tritt als konstanter Summand $2^k - 1$ im Nenner zu dem nach der Gleichung $P_x = \frac{P_0}{2^x}$, den augenblicklichen Abbauzustand der Faser bestimmenden Wert 2^x . Dies bedeutet, daß die Schädigung bei allen Abbaustufen dieselbe ist.

Als Beispiel:

$P_0 = 2000$ = DP der Cellulosefaser vor der oxydativen Schädigung,
 $P_k = 1000$ = „ „ „ nach „ „ „ ,
 $P_x = 250$ = „ „ „ vor „ „ „ ,
 $P_{tx} = ?$ = „ „ „ nach „ „ „ ,
 P_{tx} ist gesucht.

Für das Zahlenbeispiel ist

$$P_{tx} = \frac{2000}{\frac{2000}{250} + \frac{2000}{1000} - 1} .$$

Es errechnet sich:

$$P_{tx} = 222,2.$$

Während also das erste Material mit dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad 2000 um $2000 - 1000 = 1000$ Einheiten im Polymerisationsgrad abnimmt, beträgt die entsprechende Abnahme der zweiten Probe mit dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad 250 bei der gleichen oxydativen Einwirkung (Schädigung) nur $250 - 222,2 = 27,8$ Einheiten.

Umgekehrt kann man natürlich auch, falls die Schädigung bei irgendeinem oxydativen Vorgang bekannt ist, die entsprechende des unabgebauten, also unbeschädigten Ausgangsmaterials errechnen. Dazu ergibt sich aus Gleichung (5b):

$$(6) \quad P_k = \frac{P_0}{\frac{P_0}{P_{tx}} - \frac{P_0}{P_x} + 1} .$$

Die Gleichungen (5a), (5b) und (6) gelten unter der Voraussetzung, daß keine absolute Veränderung der inneren Widerstandskraft beim Abbau der Cellulose eintritt und kein prinzipieller Unterschied im Verhalten von zwei Faserstoffen, z. B. Baumwolle und Zellwolle vorliegt. Vergleichende Messungen an Baumwolle und Zellwolle und Zellwollen untereinander deuten nach dem bisher vorliegenden Untersuchungsmaterial darauf hin, daß Unterschiede in der Widerstandskraft vorhanden sind. Alle bisherigen Ableitungen setzten entweder gleiche Moleküllängen oder eine gesetzmäßige Moleküllängenverteilung voraus. Inwieweit Abweichungen davon als Ursache dieser Unterschiede angesehen werden müssen, bleibt eingehenden Untersuchungen vorbehalten. Ausführliche Mitteilungen darüber erfolgen nach Abschluß der systematischen Meßreihen in einer späteren Veröffentlichung.

Die Unterschiede der Widerstandskraft geben damit eine Handhabe, zwei Fasersorten in ihrem Verhalten bezüglich schädigender Einwirkungen vergleichend zu untersuchen und Güteunterschiede derselben in der chemischen Festigkeit gegen

äußere Einflüsse, wie diese im Gebrauch von Cellulosegeweben beim Waschen und Bleichen und anderen chemischen Behandlungsarten vorkommen, festzustellen.

Nachtrag

Eine einfache Lösung der Gleichung (4a) bzw. (4b) gibt Herr Dr. W. Zimmermann, Lanusa-Betrieb Oppau, unter der eingangs bewiesenen Voraussetzung der zeitlich konstanten Sauerstoffaufnahme beim Abbau von Alkalicellulose und den daraus sich ergebenden Folgerungen, daß in gleichen Zeiten gleich viel Moleküle gebildet werden. Dies kann aus dem Ergebnis S. 341, Punkt 3 und der Besprechung zu Tab. 1, S. 343 gefolgert werden. Es ist, da die Zahl der Moleküle N immer dem DP umgekehrt proportional ist,

$$N = \frac{K}{P}$$

und die in der Zeit x bzw. t_x neu gebildeten Moleküle

$$\frac{K}{P_x} - \frac{K}{P_0} \text{ bzw. } \frac{K}{P_{t_x}} - \frac{K}{P_x}$$

Da die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Moleküle nach Vorherigem gleich sein muß, kann gesetzt werden

$$\frac{K}{P_x} - \frac{K}{P_0} = \frac{K}{P_{t_x}} - \frac{K}{P_x}$$

und daraus

$$(5c) \quad \frac{1}{P_{t_x}} = \frac{1}{P_k} - \frac{1}{P_0} + \frac{1}{P_x}$$

Durch eine einfache Umrechnung läßt sich diese Formel in die Gleichung (5a) bzw. (5b) überleiten.

Dr. Otto Eisenhut, Berlin.