

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

Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten Cellulosen von den nativen Fasercellulosen

268. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von H. Staudinger und R. Mohr

(Eingegangen am 6. Dezember 1940)

1. Nitrierung von umgefällten Cellulosen

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde nachgewiesen, daß polymerhomologe Cellulosen, die durch Abbau von Baumwolle gewonnen und durch Umfällen gereinigt wurden, sich beim Nitrieren mit einem Gemisch von wasserfreier Salpetersäure—Phosphorsäure in polymeranaloge Cellulosenitrate verwandeln lassen. Die Durchschnittspolymerisate der Cellulosen und ihrer Nitrate wurden durch Viscositätsmessungen in bekannter Weise ermittelt. Diese Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Überführung von Cellulose in polymeranaloge Cellulosenitrate
mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und Phosphorsäure

DP Cellulose in Schweizers Reagens $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$	}	76	152	186	210	254	336	356
DP Cellulosenitrat in Aceton $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$		77	135	170	180	220	310	330
DP Cellulose in Schweizers Reagens $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$	}	450	480	720	1540	2000	2100	2550 ³⁾
DP Cellulosenitrat in Aceton $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$		440	460	670	1350	1800	2050	2500

¹⁾ 267. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 158, 163 (1941). Zugleich 67. Mitteilung über Cellulose. 66. Mitt.: J. prakt. Chem. [2] 158, 33 (1941).

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

³⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 179 (1940).

Nitriert man dagegen polymerhomologe umgefällte Cellulosen mit einem Nitriergemisch aus Salpetersäure-Schwefelsäure, so tritt ein Abbau ein, der um so stärker wird, je reicher das Nitriergemisch an Schwefelsäure ist. Ganz besonders groß ist der Abbau bei Verwendung von technischem wasserhaltigem Nitriergemisch¹⁾.

Tabelle 2

Über die Nitrierung von umgefällter Cellulose (DP = 450)
mit verschiedenen Nitriergemischen

Nitriergemisch	6 Gew.-Teile HNO_3 $s = 1,52$	2 Vol. HNO_3 $s = 1,52$	1 Vol. HNO_3 $s = 1,52$	1 Vol. HNO_3 $s = 1,52$
	5 Gew.-Teile H_3PO_4 $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1 Vol. H_2SO_4 66 Bé	1 Vol. H_2SO_4 66 Bé	2 Vol. H_2SO_4 66 Bé
	4 Gew.-Teile P_2O_5			
DP Cellulosenitrat	450	300	210	170

Die gleiche Beobachtung machten wir an umgefällten Cellulosen aus Baumwolle, Ramie, Flachs und weiter aus solchen, die aus Verseifung von polymerhomologen Acetylcellulosen hergestellt waren. Auch bei diesen erhielten wir durch Nitrieren mit einem Gemisch von Salpetersäure-Phosphorsäure polymeranalogue Nitrate und beim Nitrieren mit einem Gemisch von 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. konz. Salpetersäure stark abgebaute Produkte (Tab. 3).

Die Beobachtung, daß sich mit phosphorsäurehaltigem Nitriergemisch polymeranalogue Nitrate, mit schwefelsäurehaltigem Nitriergemisch dagegen stark abgebaute Nitrate aus umgefällten Cellulosen bilden, führen wir auf folgende Ursachen zurück. Es ist nachgewiesen, daß Cellulose außerordentlich rasch nitriert wird²⁾. Ferner ist bekannt, daß die Phosphorsäure die Cellulose viel langsamer abbaut als die Schwefelsäure³⁾. Zum Unterschied von den freien Cellulosen sind dagegen deren Nitrate gegen Säuren beständig und werden auch mit einem schwefelsäurehaltigen Nitriergemisch nur sehr

¹⁾ Die mit technischen wasserhaltigen Gemischen angestellten Versuche werden in dieser Arbeit nicht beschrieben.

²⁾ G. Schiemann u. S. Kühne, Cellulosechemie 15, 78 (1934).

³⁾ A. af Ekenstam, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 553 (1936); Diss. Lund 1936.

Tabelle 3
Nitrierung von umgefällten Faserzellulosen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulosen (umgefällt)	DP der H_3PO_4 Nitrate	Kettenlängendifferenz	DP der H_2SO_4 Nitrate ¹⁾	Nitrierungszahl ²⁾
Baumwolle	2500	2500	0	1050	0,4
Baumwolle, technisch merzerisiert	1850	2000	+ 8	1000	0,5
Linters, gebleicht . .					
Ramie, mit verd. NaOH gereinigt	2500	2350	- 6	1250	0,5
Flachs, gereinigt umgefällt					
Polymerhomologe Acetylcellulosen verseift	720	700	- 3	350	0,5
	480	470	- 2	220	0,5
	360	330	- 8	140	0,4
	260	220	-15	100	0,5

langsam hydrolytisch abgebaut³⁾. Behandelt man deshalb die Cellulose mit einem phosphorsäurehaltigen Nitriergemisch, so geht die Überführung der Cellulose in ihre beständigen Nitrate rascher vor sich als ihr Abbau, der langsam erfolgt, und deshalb werden hier polymeranaloge Nitrate gewonnen. Läßt man dagegen auf die Cellulose ein schwefelsäurehaltiges Nitriergemisch einwirken, so wird sie dadurch merklich abgebaut, bevor sie in ihre Nitrate übergeht. Daher erhält man mit diesem Nitriergemisch abgebaute Nitrate.

2. Nitrierung von nativen Cellulosen

Weiter wurden native Faserzellulosen mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung behandelt. Diese Fasern wurden durch Auskochen in Aceton, Benzol und 2^o/_o-iger Natronlauge von Begleitstoffen wie Wachsen und Pektinen⁴⁾ befreit, und sie stellen so annähernd reine Cellulosen dar. Das Röntgendiagramm der so gereinigten Baumwolle ist das gleiche wie das der Rohbaumwolle. Die so gereinigten Fasern haben also noch nativen Charakter.

¹⁾ Hergestellt mit 1 Vol. HNO_3 , $s=1,48$, + 2 Vol. H_2SO_4 , 66 Bé.

²⁾ Nitrierungszahl vgl. S. 237.

³⁾ H. Staudinger u. H. Haas, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose“, Verlag Springer Berlin (1932) S. 501.

⁴⁾ Über das Entfernen von Pektin aus Baumwolle vgl. R. L. Whistler, A. R. Martin u. M. Harris, Amer. Dyestuff Reporter 1940, 244.

Nitriert man diese Fasern mit einem Gemisch von Salpetersäure-Phosphorsäure, so erhält man in der Regel nicht polymeranaloge Nitrate, sondern der Durchschnittspolymerisationsgrad der Nitrate ist höher als der der Ausgangscellulosen. Die Ursache dieser Kettenlängendifferenz¹⁾ ist hier noch nicht aufgeklärt. Es ist noch nicht ermittelt, ob die Nitrate Kondensationsnitrate sind, oder ob die Cellulosen keine normalen, sondern Estercellulosen darstellen²⁾, oder ob andere Faktoren diese Kettenlängendifferenz verursacht haben. Nitriert man diese nativen Pflanzenfasern mit einem Nitriergemisch von Salpetersäure-Schwefelsäure, so macht man die überraschende Beobachtung, daß die Schwefelsäurenitrate annähernd den gleichen Polymerisationsgrad wie die Phosphorsäurenitrate besitzen.

Tabelle 4

Nitrierung von Pflanzenfasern mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangsmaterial	DP der Cel- lulosen	DP der H ₃ PO ₄ - Nitrate ³⁾	Ketten- längen- differenz	DP der H ₂ SO ₄ - Nitrate ⁴⁾	Nitrie- rungs- zahl
Ramie, mit verd. NaOH 2% gereinigt	3300	3550	+ 8	3000	0,8
Ramie, technisch ge- reinigt					
Rohbaumwolle (Garn)	2800	3400	+ 21	3400	1
Rohbaumwolle . . .	2400	3000	+ 25	2400	0,8
Rohbaumwolle (Garn) techn. merzerisiert	2000	2400	+ 20	2400	1
Hanf, gereinigt. . .					
Flachs, gereinigt. . .	2600	4100	+ 58	3200	0,8

Dieses andersartige Verhalten der nativen Fasern gegen die verschiedenen Nitriergemische läßt sich in zweifacher Weise

¹⁾ Die Kettenlängendifferenz wird berechnet nach der Formel:

$$\text{Kettenlängendifferenz} = \frac{(\text{DP des Nitrates} - \text{DP der Cellulose})}{\text{DP der Cellulose}} \cdot 100.$$

²⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1709 (1939); dieselben, J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1940).

³⁾ Zusammensetzung des Nitriergemisches vgl. Tab. 2.

⁴⁾ Zusammensetzung des Nitriergemisches: 1 Vol. HNO₃, s = 1,48, + 2 Vol H₂SO₄, 66 Bé.

erklären. Entweder sind die Hydroxylgruppen der Cellulose in den nativen Fasern reaktionsfähiger als die in umgefällten Fasern; deshalb erfolgt die Nitrierung der nativen Fasern rascher als die der umgefällten¹⁾, und zwar werden die ersteren so rasch nitriert, daß auch bei Einwirkung eines schwefelsäurehaltigen Nitriergemisches kein oder kein nennenswerter Abbau eintritt. Oder es sind die glucosidischen Bindungen in der umgefällten Cellulose reaktionsfähiger als in der nativen. Dafür spricht, daß nach Versuchen von Herrn Dr. O. Eisenhut²⁾ die umgefällte Cellulose rascher als die native durch Säuren abgebaut wird. Auf Grund dieser Erfahrung ist anzunehmen, daß erstere mit Salpeter-Schwefelsäuregemisch rascher abgebaut wird als letztere; deshalb haben die mit Salpeter-Schwefelsäuregemisch aus umgefällten Cellulosen hergestellten Nitrate einen geringeren Polymerisationsgrad als die aus nativen erhaltenen.

Die nativen und die umgefällten Cellulosen unterscheiden sich also weitgehend in ihrem Verhalten gegenüber diesen beiden Nitriergemischen. Um ein cellulosehaltiges Material zu charakterisieren, führen wir deshalb die Nitrierungszahl ein; diese ist das Verhältnis des Durchschnittspolymerisationsgrades der Schwefelsäurenitrate³⁾ zu dem der Phosphorsäurenitrate.

Um dieses Resultat weiter zu prüfen, wurden gereinigte Baumwolle und Ramie mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch von verschiedener Zusammensetzung nitriert. Wir stellten auch hier wieder fest, daß die Schwefelsäurenitrate fast den gleichen Polymerisationsgrad besitzen wie die Phosphorsäurenitrate. Mit einem Gemisch aus 2 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure erhält man etwas stärker abgebaute Nitrate

¹⁾ Die Nitrierung der Cellulose erfolgt so rasch, daß sie sich nur schwer einwandfrei quantitativ verfolgen läßt. Deshalb soll die Acetylierung der verschiedenen Fasern geprüft werden. Letztere läßt sich leicht quantitativ verfolgen, da sie langsam verläuft.

²⁾ Herr Dr. O. Eisenhut hat mich in entgegenkommender Weise auf seine noch nicht veröffentlichten Versuche und damit auf die oben gegebene Erklärung aufmerksam gemacht, wofür ich ihm bestens danke.

³⁾ Hergestellt mit einem Gemisch von 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. konz. Salpetersäure.

als mit einem Nitriergemisch aus 1 Teil Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure (vgl. Tab. 5). Doch ist der Abbau auch mit dem ersten Nitriergemisch nicht beträchtlich.

Tabelle 5

Nitrierung von nativen Cellulosen mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulose	DP der H_3PO_4 -Nitrate ¹⁾	Kettenlängendifferenz	Nitriergemisch $HNO_3:H_2SO_4 = 1:1$ ²⁾		Nitriergemisch $HNO_3:H_2SO_4 = 1:2$ ²⁾	
				$s = 1,52$ DP der Nitrate	$s = 1,48$	$s = 1,52$ DP der Nitrate	$s = 1,48$
Rohbaumwolle mit $NaHSO_4$ abgebaut	2050	2300	+12	2200	2000	2100	1900
	1400	1800	+29	1650	1600	1500	1400
Ramie	2200	2600	+18	2400	2600	2000	2000

3. Nitrierung von mit Säure abgebauten Cellulosen (Hydrocellulosen)

Durch Einwirkung von verd. Säuren läßt sich die Baumwollcellulose abbauen. Man erhält dabei eine polymerhomologe Reihe von Faser-cellulosen, die alle das Röntgendiagramm der nativen Cellulose zeigen³⁾, obwohl die Cellulosen in den Fasern ganz verschiedene Polymerisationsgrade besitzen. Der Aufbau der Fasern ist also durch Behandeln mit Säuren nicht verändert worden. Eine solche polymerhomologe Reihe von abgebauten Baumwollcellulosen (Hydrocellulosen) wurde mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung behandelt. Als Ausgangsmaterial diente wieder eine durch Extraktion mit Aceton, Benzol und 2⁰/₀-iger Natronlauge gereinigte Baumwollcellulose, die durch verschieden langes Einwirken von 2 n-Natriumbisulfatlösung mehr oder weniger abgebaut wurde⁴⁾. Läßt man auf die verschiedenen polymerhomologen Vertreter dieser abgebauten Faser-cellulosen Phosphorsäure-Salpetersäuregemisch einwirken, so erhält man Phosphorsäurenitrate, deren Polymerisationsgrade

¹⁾ Zusammensetzung des Nitriergemisches vgl. Tab. 2.

²⁾ In Volumenprozenten.

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

⁴⁾ Vgl. H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1565 (1937).

wesentlich höher als die der Ausgangscellulosen sind. Diese Kettenlängendifferenz beruht möglicherweise auf der Bildung von Kondensationsnitraten¹⁾, also darauf, daß die kürzeren Ketten, die bei der Spaltung entstanden sind, bei der Einwirkung von Nitriergemischen wieder zu längeren Ketten kondensiert werden. Nitriert man diese abgebauten Baumwollcellulosen mit einem Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure und 2 Teilen konz. Schwefelsäure, so haben ihre Schwefelsäurenitrate fast den gleichen Polymerisationsgrad wie ihre Phosphorsäurenitrate; mit anderen Worten: es verhalten sich diese mit Säuren behandelten Fasern, die abgebaute Cellulosen enthalten, wie die nativen Fasern, die aus nicht abgebauten Cellulosen bestehen. Durch die Behandlung der Faser-cellulosen mit Säuren wird also ihr „nativer Charakter“ nicht verändert.

Tabelle 6

Nitrierung von polymerhomologen Hydrocellulosen mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangs- material	DP der Cellulose	DP der H_3PO_4 Nitrate	Ketten- längen- differenz	DP der H_2SO_4 Nitrate	Nitrierungs- zahl
Gereinigte Baumwolle mit $NaHSO_4$ abgebaut	2050	2300	+ 12	2000	0,9
	900	1350	+ 50	1100	0,8
	780	950	+ 22	900	0,9
	600	750	+ 25	750	1,0
	440	600	+ 36	500	0,8
	300	350	+ 17	300	0,9

Dieses Ergebnis ist verständlich; denn, wie erwähnt, besitzen nach Röntgenuntersuchungen die mit Säuren behandelten Fasern mit abgebauten Cellulosen dieselbe Textur wie die nativen Fasern, deren Cellulose nicht abgebaut ist.

4. Nitrierung von merzerisierten polymerhomologen Cellulosen

Die mit Säuren abgebauten polymerhomologen nativen Faser-cellulosen wurden merzerisiert, und zwar die einen Proben durch

¹⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 202 (1940).

20-stündiges Stehen in 18⁰/₀-iger Natronlauge¹⁾ bei 0°, die anderen durch 21-tägiges Stehen in 40⁰/₀-iger Natronlauge bei 0°. Die Merzerisierung wurde unter Stickstoff durchgeführt; trotzdem tritt ein geringer Abbau ein; denn nur unter besonderen Versuchsbedingungen kann Sauerstoff vollständig ausgeschlossen und so ein Abbau der Cellulose vermieden werden²⁾. Die polymerhomologe Reihe dieser nativen Faserzellulosen wurde wieder mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung behandelt. Die Phosphorsäurenitrate dieser merzerisierten Cellulosen haben einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangszellulosen; die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht geklärt³⁾, wahrscheinlich handelt es sich hier um Kondensationsnitrate⁴⁾. Die merzerisierten Cellulosen wurden weiter mit Gemischen von Salpetersäure–Schwefelsäure nitriert. Die mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure hergestellten Nitrate haben einen geringeren Polymerisationsgrad als die mit einem Gemisch von einem Teil Schwefelsäure und einem Teil Salpetersäure hergestellten Produkte. Der Durchschnittspolymerisationsgrad beider Produkte ist weit geringer als der der Phosphorsäurenitrate. Der Unterschied ist besonders groß bei den mit 40⁰/₀-iger Natronlauge merzerisierten Cellulosen (Tab. 7). Die Nitrierungsgeschwindigkeitszahl ist bei letzteren ungefähr 0,5, hat also die gleiche Größe wie die von umgefällten Cellulosen (vgl. Tab. 3).

Wir merzerisierten weiter gereinigte Ramie und Baumwolle mit 40⁰/₀-iger Natronlauge während 3 Tagen und nitrierten die etwas abgebauten Fasern mit Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung; die Phosphorsäurenitrate haben wieder einen höheren Polymerisationsgrad als die Schwefelsäurenitrate, und bei letzteren sind die mit einem Nitriergemisch aus 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure hergestellten Produkte

¹⁾ Über die Umlagerung der nativen Cellulose beim Behandeln mit Natronlauge vgl. H. Hess u. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. A, 162, 187 (1932).

²⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, Zellstoff u. Papier 18, 690 (1938).

³⁾ Esterzellulosen können hier nicht vorliegen, denn diese werden durch Behandeln mit Natronlauge in normale Cellulosen übergeführt.

⁴⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 187 (1940).

Tabelle 7

Nitrierung von merzerisierten polymerhomologen Hydrocellulosen mit verschiedenen Nitriergemischen

Ausgangsmaterial	DP der Cellulose	DP der H_3PO_4 Nitrate	Kettenlängendifferenz	DP der H_2SO_4 Nitrate		Nitrierungszahl
				1 Vol. HNO_3	1 Vol. HNO_3	
				1 Vol. H_2SO_4	2 Vol. H_2SO_4	
Abgebaute Baumwolle mit 18% NaOH bei 0° 20 Stunden unter N_2 merzerisiert	1800	3000	+ 67	2350	1500	0,5
	1500	2500	+ 67	1700	1200	0,5
	1300	1800	+ 38	1650	1100	0,6
	830	1350	+ 63	1050	750	0,6
	800	1000	+ 25	750	750	0,7
	600	800	+ 33	640	560	0,7
	500	550	+ 10	530	420	0,8
	330	370	+ 12	340	270	0,7
Abgebaute Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° 21 Tage merzerisiert	2260	2600	+ 15	1900	1050	0,4
	1600	2400	+ 50	1900	870	0,4
	1300	1800	+ 38	1300	870	0,5
	1000	1200	+ 20	1000	650	0,5
	800	1050	+ 31	870	560	0,5
	760	800	+ 53	610	500	0,6
	480	600	+ 25	530	420	0,7
	330	430	+ 30	330	270	0,6

stärker abgebaut als die mit einem Gemisch aus 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure gewonnenen Produkte (vgl. Tab. 8).

Die polymerhomologe Reihe der merzerisierten Baumwollcellulosen verhält sich also bei der Nitrierung wie die der umgefällten Cellulosen und unterscheidet sich wesentlich von der polymerhomologen Reihe der nativen Cellulosen.

Bekanntlich wird durch Merzerisieren, ebenso durch Umfällen, das Röntgendiagramm der nativen Faserzellulose in das der Hydratcellulose übergeführt. Nach Versuchen von E. Plötze besitzen die Vertreter der polymerhomologen Reihe der merzerisierten Cellulosen das gleiche Röntgendiagramm, und zwar das der Hydratcellulose, ebenso wie die umgefällten Cellulosen. Der Krystallbau dieser Gruppe von Cellulosen ist also von dem der nativen Cellulosen und dem der mit Säuren abgebauten Cellulosen verschieden; denn letztere besitzen sämtliche das Röntgendiagramm der nativen Cellulosen¹⁾.

¹⁾ E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 293 (1939); dieselben, Z. physik. Chem. Abt. B 45, 193 (1940).

Tabelle 8

Nitrierung von merzerisierten Fasern mit verschiedenen Nitriergemischen ¹⁾

Ausgangsmaterial	DP der Cellulose	DP d. H ₂ PO ₄ Nitrate	Kettenlängendiffer.	DP der H ₂ SO ₄ Nitrate				Nitrierungszahl
				Nitriergemisch HNO ₃ :H ₂ SO ₄ = 1:1		Nitriergemisch HNO ₃ :H ₂ SO ₄ = 1:2		
				s = 1,52	s = 1,48	s = 1,52	s = 1,48	
Ramie mit 18% NaOH techn. merzerisiert	1850	2200	+19	1900	1800	1100	1100	0,5
Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° behandelt 3 Wochen lang	1600	2400	+50	2000	1700	1050	850	0,4
Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° behandelt 3 Wochen lang	1300	1800	+38	1300	1100	850	850	0,5
Baumwolle mit 40% NaOH bei 0° behandelt 1 Monat lang	1400	1600	+14	—	—	—	600	0,4
Baumwolle mit 40% NaOH bei 20° behandelt 1 Monat lang	1300	1400	+8	—	—	—	800	0,6

5. Diskussion der Ergebnisse

Nach vorstehend geschilderten Beobachtungen hängt die Reaktionsfähigkeit der Cellulose von der Vorbehandlung des cellulosehaltigen Materials ab. Auch in der Löslichkeit der verschiedenen Cellulosen bestehen große Unterschiede. So sind native Cellulosen von einem Polymerisationsgrad über 400 in 10%-iger Natronlauge unlöslich und werden dadurch merzerisiert. Dagegen lösen sich umgefällte Cellulosen bis zu einem Polymerisationsgrad von 1200 in 10%iger Natronlauge in der Kälte auf²⁾. Auch bei den acetylierten Cellulosen macht man gleiche Beobachtungen. Die Faseracetate aus nativen Cellulosen, die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Pyridin hergestellt werden, sind von einem Polymerisationsgrad über 400 ab in organischen Lösungsmitteln unlöslich, während die aus umgefällten Cellulosen gewonnenen Acetate sich in organischen

¹⁾ Ein Teil dieser Versuche wurde von H. Haas in den Jahren 1932—1934 ausgeführt, aber damals noch nicht veröffentlicht.

²⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide und Zellwolle 21, 6 (1939).

Lösungsmitteln unter Quellung lösen, auch wenn sie einen Polymerisationsgrad von 2000 besitzen. Die Acetate von merzerisierten Cellulosen verhalten sich, nach bisherigen Versuchen zu schließen, wie die aus nativen Cellulosen. Die nicht abgebauten merzerisierten Cellulosen gleichen auch sonst den nativen Cellulosen; denn sie zeigen Kugelquellung, die bei den umgefällten Cellulosen, so z. B. bei den Kunstfasern, nicht auftritt¹⁾.

Auf Grund dieser Erfahrungen lassen sich 3 Arten von Baumwollcellulosen unterscheiden:

1. Die polymerhomologe Reihe der nativen Baumwollcellulose.
2. " " " " " merzerisierten Baumwollcellulose.
3. " " " " " umgefällten Baumwollcellulose.

Die Eigenschaften dieser einzelnen Reihen sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 9
Arten der Baumwollcellulose.

Polymerhomologe Reihe	Kugelquellung	Röntgen-Diagramm	Löslichkeit in 10%iger NaOH	Löslichkeit der Triacetate in m-Kresol	Nitrierungszahl
Native Faser-cellulose DP=200-3000	nur bei hohen Polymerisationsgraden vorhanden	native Cellulose	löslich bis DP=400	löslich bis DP=500	1
Merzerisierte Cellulose DP=200-3000	nur bei hohen Polymerisationsgraden vorhanden	Hydrat-Cellulose	löslich bis DP=400	löslich bis DP=500	0,5
Umgefällte Cellulose DP=50-2000	fehlt	Hydrat-Cellulose	löslich bis DP=1200	löslich bis DP=2000	0,5

Gleiche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit beobachtet man auch bei Zellstoffen. Versuche sind im Gange, Zellstoffe verschiedener Herkunft durch die Nitrierungszahl zu charakteri-

¹⁾ Über die Erzeugung von Kugelquellung bei Kunstfasern vgl. W. Haller, Helv. Chim. Acta 18, 800 (1935).

sieren. Nach Vorversuchen haben Sulfatzellstoffe eine kleinere Nitrierungszahl wie Sulfitzellstoffe. Die Reaktionsfähigkeit der Cellulose wird also beim Sulfataufschluß durch das Behandeln mit Alkali verändert. Die Brauchbarkeit dieser Sulfatzellstoffe für das Viscoseverfahren wird dadurch nicht berührt. Auch für die Herstellung von Kollodiumwolle und Schießbaumwolle aus Zellstoffen sind diese Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit ohne Bedeutung, da bei der technischen Nitrierung mit wasserhaltiger Nitriersäure ein starker Abbau eintritt. Bei der Herstellung von Acetylcellulosen sind aber diese Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit bedeutungsvoll. Sie sollen weiter verfolgt werden, weil wir hoffen, dadurch näheren Einblick in den Aufbau der nativen Faser zu erhalten.