

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

## Über Zusammenhänge zwischen Carboxylgehalt und Polymerisationsgrad von Cellulosen bei der Vorreife der Viscose und der Chlorbleiche

### 305. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen<sup>1)</sup>

Von **O. H. Weber** und **E. Husemann**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1942)

Während in unserer voranstehenden Arbeit<sup>2)</sup> die Oxydation von hydrolytisch abgebauten Cellulosen untersucht wurde mit dem Ziel, Bedingungen zu finden, unter denen ohne Abbau und andere Nebenreaktionen eine Überführung der Cellulosealdehyde in Monocarbonsäuren stattfindet, soll im folgenden versucht werden, durch vergleichende Bestimmungen des Carboxylgehaltes nach der „Reversibel-Methylenblau-Methode“<sup>3)</sup> und der Viscosität in Schweizers Reagens und Berechnung des Polymerisationsgrades nach dem Staudingerschen Viscositäts-gesetz<sup>4)</sup>

$$P = Z_{\eta} / K_m$$

( $P$  = Polymerisationsgrad,  $Z_{\eta} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$  und  $K_m = 5,0 \cdot 10^{-4}$

für Cellulosen in Schweizers Reagens) einen Einblick in den oxydativen Abbau zu bekommen, wie er in der Technik bei der Vorreife der Viscose und der Chlorbleiche stattfindet.

<sup>1)</sup> Zugleich 83. Mitt. über Cellulose. 304. Mitt. voranstehend.

<sup>2)</sup> Über die Bestimmung des Molekulargewichtes von Cellulosen nach einer Endgruppenmethode.

<sup>3)</sup> O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] 158, 33 (1941).

<sup>4)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — Springer 1932.

## 1. Die Vorreife der Viscose

Die Autoxydation der Natroncellulose ist wegen ihrer technischen Bedeutung vielfach untersucht worden<sup>1)</sup>. So wiesen z. B. verschiedene Autoren nach, daß die Viscosität der Cellulose und der daraus hergestellten Viscose mit steigender Reifezeit abnimmt<sup>2)</sup>. Ferner wurde festgestellt, daß die Natroncellulose bei der Reife erhebliche Sauerstoffmengen bindet<sup>3)</sup>. O. Eisenhut<sup>4)</sup> stellte dann durch quantitative Untersuchung des Vorganges fest, „daß der Sauerstoffverbrauch in der Zeiteinheit zur oxydativen Spaltung einer bestimmten Menge Alkalicellulose über eine lange Beobachtungszeit als konstant angesehen werden kann“. Ferner konnte er zeigen, daß der oxydative Abbau unabhängig von der Molekülgröße ist und allein von der Zahl der glucosidischen Bindungen abhängt. Bei der Reaktion wird in beträchtlichen Mengen Carbonat gebildet.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen sind die bei der Vorreife sich abspielenden Vorgänge noch nicht als geklärt anzusehen. Um einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern, wird im folgenden zunächst ohne Berücksichtigung der Größe des Sauerstoffverbrauchs und der Carbonatbildung Natroncellulose nach verschieden langer Vorreife auf Carboxylgehalt und Polymerisationsgrad untersucht und geprüft, welche Zusammenhänge zwischen beiden Größen bestehen.

Zu diesem Zweck wurde gereinigte Baumwolle unter Stickstoff 15 Stunden mit 17,5%-iger Natronlauge behandelt, auf das Vierfache des Gewichtes abgepreßt und bei Zimmertemperatur unter kohlendioxidfreier Luft belassen. Nach verschieden langen Zeiten wurden Proben von etwa 1 g entnommen, mit Wasser, verdünnter Essigsäure und nochmals Wasser, sowie Methanol und Äther gewaschen und die abgebauten Cellulosen auf Carboxylgehalt und Polymerisationsgrad geprüft.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. in K. Goetze, Kunstseide und Zellwolle, Springer Berlin S. 229 ff.

<sup>2)</sup> B. Rasso u. M. Wadewitz, J. prakt. Chem. [2] 106, 266 (1923); E. Heuser u. K. Schuster, Cellulosechem. 7, 17 (1926); H. Staudinger u. I. Jurisch, Papierfabr. 35, 459 (1937); A. Lottermoser u. F. Wulsch, Koll. Z. 83, 180 (1938).

<sup>3)</sup> W. Weltzien u. G. zum Tobel, Ber. dtsh. Chem. Ges. 60, 2024 (1927).

<sup>4)</sup> O. Eisenhut, J. prakt. Chem. [2] 157, 338 (1941).

Die Tab. 1 und die graphische Darstellung (Abb. 1) zeigen die Resultate.

Tabelle 1. Autoxydation von Natroncellulose

Ver- such Nr.	Zeit in Stunden	Monos- enzahl	Polym.-Grad in Schweizers Reagens	Ver- such Nr.	Zeit in Stunden	Monos- enzahl	Polym.-Grad in Schweizers Reagens
I	0	2200	2280	II	0	1810	1150
	24	1580	1650		16	1140	930
	48	1380	1330		49	812	690
	155	706	695		88	633	523
	222	485	467		186	425	420
	324	286	326		256	321	335
	411	229	257		479	161	220
	876	205	215		620	139	196

Im ersten Versuch wurde eine Cellulose verwendet, die nach der Natronlaugebehandlung einen Polymerisationsgrad

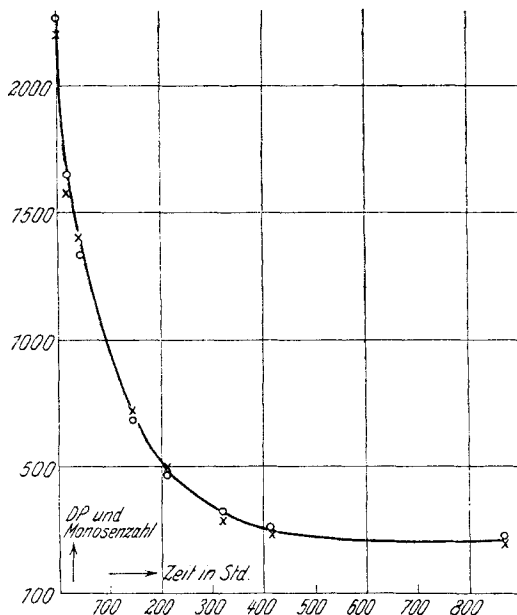


Abb. 1. Abnahme von Polymerisationsgrad und Monosenzahl beim oxydativen Abbau von Natroncellulose. ○ = Polym.-Grad × = Monosenzahl

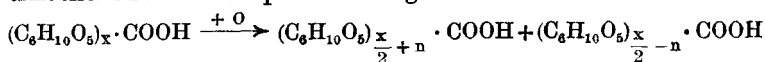
Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, nehmen mit steigender Oxydationsdauer die Polymerisationsgrade ab, während die Carboxylgehalte im gleichen Maße zunehmen, entsprechend den abnehmenden Monosenzahlen. Die Übereinstimmung der entsprechenden Werte der Spalten 3 und 4 zeigt, daß bei jeder Spaltung eine neue Carboxyl-

gruppe entsteht unter Bildung einer Monocarbonsäure. In dem untersuchten Bereich bis herab zum Polymerisationsgrad von

etwa 300 wurden keine Polycarbonsäuren beobachtet, eine Überoxydation findet unter diesen Bedingungen also nicht statt.

Im 2. Versuch verwandten wir als Ausgangssubstanz eine Baumwolle vom Polymerisationsgrad 1150 und einer Monosenzahl von 1810, ein Produkt also, das neben Monocarbonsäure einen nicht unerheblichen Gehalt an Cellulosealdehyden besitzt. Im Verlaufe der Oxydation nehmen auch bei diesem Produkt Polymerisationsgrad und Monosenzahl ab, jedoch stimmen beide Werte nicht überein, sondern die Monosenzahlen liegen bis zu einem Polymerisationsgrad von 500 herunter über den Polymerisationsgraden. Da im ersten Beispiel gezeigt worden war daß bei jeder Spaltung eine Carboxylgruppe entsteht, kann man aus dem Befund schließen, daß die Oxydation der Aldehydgruppen relativ langsam erfolgt und hinter der Spaltung zurückbleibt. Dehnt man die Oxydation bis zu Polymerisationsgraden unterhalb 300 aus, so tritt in geringem Maße Überoxydation ein. Man kann sich diesen Vorgang möglicherweise so erklären, daß im Verlaufe der Reaktion in geringem Umfang primäre Alkoholgruppen zu Aldehydgruppen oxydiert werden, die dann in langsamer Reaktion in Carboxyle übergehen.

Aus den angeführten Versuchen kann man also mit Sicherheit schließen, daß unter der Einwirkung des Luftsaauerstoffes eine Spaltung der Celluloseketten stattfindet unter Bildung je einer Carboxylgruppe pro gesprengte Bindung. Die von Davidson<sup>1)</sup> vorgeschlagene Formulierung, nach der bei der Oxydation mit Chromsäure-Oxalsäure ein Dialdehyd und daraus eine Dicarbonsäure entstehen soll, kann also für diesen Fall nicht zutreffen. Überhaupt kann man alle Mechanismen ausschließen, die zur Bildung von carboxylreichen Verbindungen führen. Summarisch läßt sich der Reaktionsverlauf für die wasserunlöslichen Reaktionsprodukte folgendermaßen formulieren:



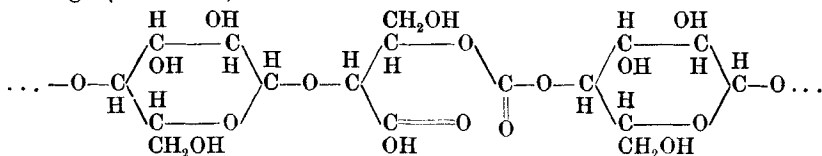
Monocarbonsäure oxydiert ergibt 2 Monocarbonsäuren von niedrigerem Polymerisationsgrad

Am besten stimmen die bisherigen Resultate mit dem Mechanismus überein, den Staudinger und Sohn<sup>2)</sup> für die

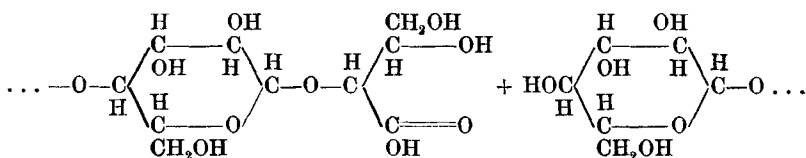
<sup>1)</sup> G. F. Davidson, J. Shirley Inst. 16, 29 (1938).

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsh. chem. Ges. 72 1709 (1939).

Bildung und den Zerfall von Estercellulosen aufgestellt haben. Danach bildet sich primär durch Sauerstoffaufnahme und unter Abspaltung von Kohlendioxyd ein Kohlensäureester (Formel 1), der in dem stark alkalischen Medium in zwei Bruchstücke aufgespalten wird, von denen das eine eine Carboxylgruppe trägt (Formel 2).



Formel 1. Estercellulose



Formel 2. Spaltung der Estercellulose (Verseifung)

Neben der hier formulierten Reaktion spielen sich vermutlich bei der Oxydation noch eine ganze Reihe anderer Vorgänge ab, wie die Auffindung niedermolekularer organischer Substanzen beweist. Den genauen Reaktionsverlauf wird man erst überblicken, wenn alle bei der Oxydation entstehenden Nebenprodukte quantitativ erfaßt sind.

## 2. Die Chlorbleiche

Bei einer ideal geführten Bleiche werden durch das in der Bleichflotte enthaltene Oxydationsmittel nur die farbigen Verunreinigungen entfernt, ohne daß die Cellulose angegriffen wird. Es ist daher seit langem das Ziel der technischen Bleiche, die Arbeitsbedingungen zu ermitteln, bei denen man der idealen Bleiche am nächsten kommt. Um ein sicheres Urteil darüber zu gewinnen, unter welchen Umständen der Angriff auf die Cellulose beginnt, hat man wiederholt versucht, den Vorgang der eigentlichen Bleiche (Entfärbung) und den der Einwirkung auf die reine Cellulose zu trennen und Zusammenhänge aufzufinden zwischen den Eigenschaften der Bleichmittel und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der damit behandelten Stoffe. Die Schädigung der Cellulose gibt sich neben

einer Verschlechterung der textilen Eigenschaften insbesondere durch Erhöhung ihres Basenbindungs- und Reduktionsvermögens zu erkennen.

Mit dem Verhalten der Cellulose gegen Bleichmittel unter wechselnden Bedingungen haben sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus eine große Reihe von Autoren befaßt. Wir wollen auf die Arbeiten an dieser Stelle nicht im einzelnen eingehen, da sie häufig in der Literatur zusammenfassend referiert worden sind<sup>1)</sup>. Diese zumeist älteren Veröffentlichungen haben durch weitere ins einzelne gehende Arbeiten, z. B. von Elöd und Vogel<sup>2)</sup>, eine Bestätigung erfahren.

Zur quantitativen Bestimmung des Abbaus, der die Oxydationsprozesse begleitet, haben Staudinger und Roos<sup>3)</sup> es unternommen, durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens die Polymerisationsgrade der unter verschiedenen Bedingungen gebleichten Cellulosen zu bestimmen. Wir sind in der Charakterisierung der Oxycellulosen noch einen Schritt weiter gegangen, indem wir neben dem Polymerisationsgrad auch den Carboxylgehalt nach der „Reversibel-Methylenblau-Methode“ bestimmten. Nur so scheint es uns möglich zu sein, die Sauerstoffaufnahme der Cellulose festzustellen, da der Sauerstoffverlust der Hypochloritlösung infolge von Nebenreaktionen kein zuverlässiges Maß darstellt.

Für unsere Arbeit standen uns die Präparate der Dissertations Roos<sup>4)</sup> zur Verfügung. Sie sind, wie dort genauer angegeben, aus gereinigter amerikanischer Baumwolle hergestellt durch Behandeln mit Lösungen, die 1 g Chlor im Liter enthielten, bei  $p_H$  0,9; 3,2; 5,5; 7,0; 9,0; 10,4 und 12,8. Nach einer, drei und acht Stunden wurde die Oxydation unterbrochen und der Polymerisationsgrad der Präparate durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens bestimmt. Um einen Überblick über die möglicherweise entstehenden „Fehlerstellen“ zu bekommen, erfolgte eine Überführung in die Nitrate und Bestimmung der Viscosität in Aceton zur Prüfung der Nitrat-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. in Dorée, *The Methods of Cellulose Chemistry*, London 1933. K. Hess, *Die Chemie der Cellulose*, Leipzig 1928; K. Goetze, *Kunstseide und Zellwolle*, Verlag Springer 1941.

<sup>2)</sup> E. Elöd u. F. Vogel, *Melliands Textilberichte* 18, 64 (1937).

<sup>3)</sup> Diss. Roos, Freiburg/Br. 1941.

<sup>4)</sup> Für die Überlassung danken wir auch an dieser Stelle bestens.

erhöhung. Von diesen Präparaten bestimmten wir den Carboxylgehalt durch Behandeln mit Methyleneblau.

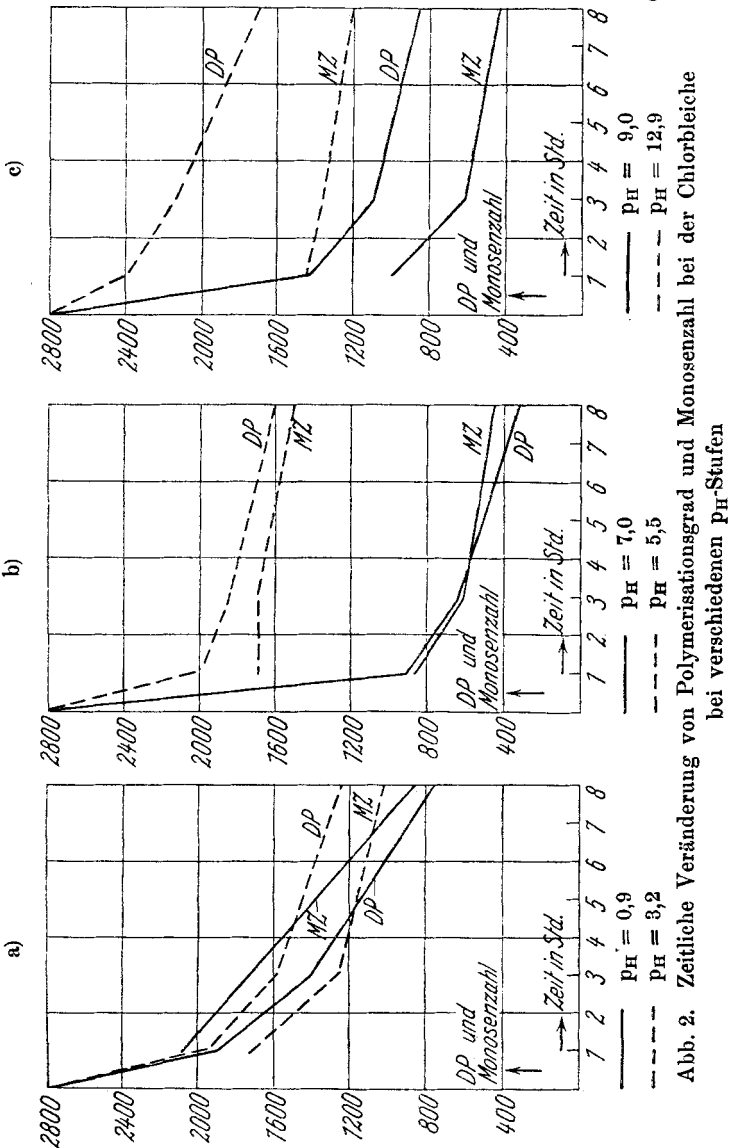
Die Ergebnisse dieser Meßreihen sollen an Hand der Tab. 2 und der graphischen Darstellungen (Abb. 2 und 3) diskutiert werden.

Aus Tab. 2 und Abb. 2a ist ersichtlich, daß bei  $p_H$  0,9, also im stark sauren Gebiet, bei geringer Oxydation ein erheblicher Abbau stattfindet. Aus dem Vergleich von Polymerisationsgraden und Monosenzahlen ergibt sich, daß neben Monocarbonsäuren noch carboxylfreie Moleküle vorhanden sein müssen. Diese Beobachtung ist erklärlich, da bei dieser  $p_H$ -Stufe bereits ein hydrolytischer Abbau in geringem Umfang stattfindet. Bei  $p_H$  5,5 (Tab. 2 und Abb. 2b) ist der Abbau weniger stark, jedoch ist er in diesem Falle bereits rein oxydativ; die Monosenzahlen liegen dauernd etwas unter den Polymerisationsgraden, d. h. es ist in geringem Maße Überoxydation eingetreten. Führt man die Bleiche bei  $p_H$  7 durch, so findet bekanntlich ein erheblicher Abbau der Cellulosemoleküle statt. Die Carboxylgehalte stimmen während des gesamten Verlaufes mit den

Tabelle 2. Chlorbleiche von gereinigter Baumwolle

Dauer der Bleiche in Stdn.	$p_H$ vor der Bleiche	Polym.-Grad in Schweizers Reagens	Monosenzahl	Carboxylzahl pro Mol
1	0,9	1900	2080	0,91
	3,2	1950	1720	1,13
	5,5	2000	1700	1,17
	7,0	960	870	1,11
	9,0	1450	1020	1,43
	10,7	1800	1200	1,50
	12,9	2400	1480	1,62
3	0,9	1400	1720	0,81
	3,2	1600	1240	1,28
	5,5	1850	1700	1,09
	7,0	640	600	1,10
	9,0	1100	630	1,75
	10,7	1250	1000	1,25
8	12,9	2150	1370	1,57
	0,9	750	870	0,86
	3,2	1250	1020	1,22
	5,5	1600	1500	1,07
	7,0	340	460	0,74
	9,0	880	470	1,87
	10,7	900	490	1,83
12,9	1700	1200	1,41	

Polymerisationsgraden überein, so daß man auf die Bildung von Monocarbonsäuren schließen könnte. Die Sachlage wird



aber komplizierter dadurch, daß die Polymerisationsgrade der Nitrate wesentlich über denen der Cellulosen liegen. Es be-



rechnet sich aus den Zahlen, daß jedes Cellulosemolekül etwa eine „Fehlerstelle“<sup>1)</sup> besitzt. Auf die Gesamtkettenlänge berechnet sind also Dicarbonsäuren entstanden, die beim Auflösen in Schweizers Reagens an den fehlerhaften Stellen aufgespalten werden, so daß die Bildung von Monocarbonsäuren vorgetäuscht wird. Durch die Formeln 1 und 2 auf S. 24 läßt sich dieser Vorgang veranschaulichen.

Geht man im alkalischen Gebiet bis zum  $p_H$  12,9, so wird der Abbau der Cellulose wesentlich schwächer, dagegen ist die

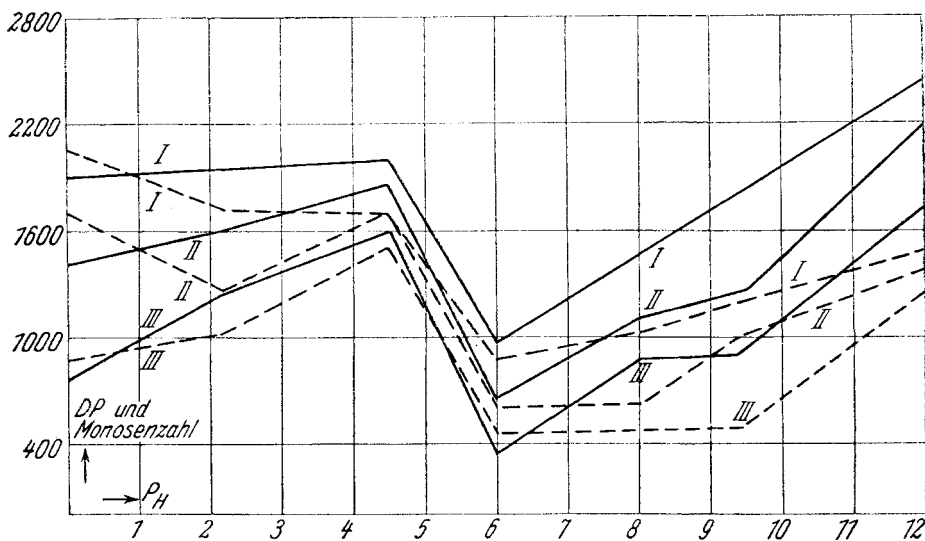


Abb. 3. Polymerisationsgrad und Monosenzahl bei der Chlorbleiche nach 1, 3 und 8 Stunden

— Polym.-Grad I = 1 Stunde II = 3 Stunden III = 8 Stunden  
 - - - Monosenzahl

Überoxydation in diesem Gebiet stark ausgeprägt; es entstehen neben Mono- auch Polycarbonsäuren (vgl. Tab. 2 u. Abb. 2c).

Die graphische Darstellung (Abb. 3) gibt zusammenfassend einen Überblick über den Zustand der Bleichvorgänge nach 1, 3 und 8 Stunden über den  $p_H$ -Bereich von 0,9—12,9. Man erkennt besonders deutlich, daß die Bleiche keinesfalls beim Neutralpunkt durchgeführt werden darf, sondern am besten im

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. A. W. Sohn, a. a. O.

schwach sauren Gebiet beim  $p_H$  etwa 5, da hier, wie Staudinger und Roos<sup>1)</sup> feststellten, der Abbau mäßig ist, und, wie sich jetzt ergab, im Gegensatz zum alkalischen Bereich keine Cellulosepolycarbonsäuren entstehen<sup>2)</sup>.

Aus den Versuchen hat sich also ergeben, daß die Vorgänge bei der Bleiche wesentlich komplizierter sind als bei der Vorreife der Viscose. Auch hier entstehen jedoch keine Cellulosen, die mehr als im Durchschnitt 2 Carboxylgruppen im Makromolekül enthalten. Diese Tatsache läßt sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß durch die Einführung von Carboxylgruppen in Glucosereste innerhalb der Kette die Spaltungsgeschwindigkeit erhöht wird<sup>3)</sup>, so daß bei weiterer Oxydation die Cellulosedicarbonsäuren schneller gespalten als in Tri- und Polycarbonsäuren übergeführt werden.

Durch die Aufklärung, die die Oxydationsvorgänge in vorliegender Arbeit gefunden haben, hat sich mit Sicherheit feststellen lassen, daß die „Oxycellulosen“, die durch saure Gruppen gekennzeichnet sind, im wesentlichen Carbonsäuren der Cellulose sind.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Staudinger für zahlreiche wertvolle Anregungen und das fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, bestens danken. Unser Dank gilt ferner dem Reichsforschungsrat sowie der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br. für die Gewährung von Mitteln.

---

<sup>1)</sup> Diss. Roos, Freiburg/Br. 1941.

<sup>2)</sup> Dieser Befund steht im Einklang mit den Erfahrungen der Technik; so soll z. B. nach DRP. 582239 die Bastfaserbleiche mit Chlorlösungen vorgenommen werden, deren  $p_H$  unterhalb von 5 liegt.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 51, im Druck.