

Aus dem Forschungslaboratorium der Spinnstoffabrik Zehlendorf im Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Berlin-Zehlendorf

Untersuchungen über den Abbau nativer Cellulosen in Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren

Von **Arnold Marschall** und **H. Stauch**

(Mit 5 Abbildungen)

(Eingegangen am 22. März 1943)

Die großen Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften von nativen und regenerierten Cellulosefasern machen es notwendig, durch systematische Abbaureihen die Veränderung der Cellulose zu erforschen. Erhält man durch die Ermittlung des Polymerisationsgrades der Cellulosen nach Staudinger ein Maß für die Abbaureaktionen, so gibt der Polymerisationsgrad an und für sich noch keinen Anhaltspunkt über die „Eigenschaften“ der Cellulose. Je nach der Art des Abbaus können die Löslichkeitseigenschaften, in denen sich gerade native und regenerierte Cellulosen unterscheiden, recht verschieden sein^{1, 2, 3}).

In dieser Richtung wurden schon eine Reihe von Untersuchungen^{2, 3}) durchgeführt, wobei zur Charakterisierung der Cellulosen nicht nur die Alkalilöslichkeit, sondern auch die Löslichkeiten in den Lösungsmittelgemischen ermittelt wurden, die in der Literatur zur Trennung nativer und regenerierter Cellulose bekannt geworden sind [Calciumrhodanid⁴), Natriumzinkat⁴) und Ameisensäure–Zinkchlorid⁵].

Es ergab sich hierbei, daß Calciumrhodanid, sowie Natriumzinkat Lösungsmittel darstellen, welche auf den Polymerisationsgrad ansprechen. Die Alkalilöslichkeit ist wesentlich bedingt durch das Vorhandensein carboxylhaltiger Gruppen. Das Lösungsmittelgemisch Ameisensäure–Calciumchlorid hingegen erscheint sozusagen am unspezifischsten, da darin selbst stark abgebaute native Fasern nur geringe Löslichkeitseigenschaften zeigen, solange die Fasern noch „native“ Struktur besitzen.

Im Rahmen der früher durchgeführten Untersuchungen zeigte der Abbau der Cellulose in Eisessig–Mineralsäure (Schwefelsäure und Über-

¹) O. Eisenhut, Cellulosechem. **19**, 49 (1941).

²) A. Marschall, Jentgen **23**, 160 (1941).

⁴) Kirret, Klepzig's Textilztzshr. **43**, 739 (1940).

⁵) A. Marschall, Jentgen **22**, 215 (1940).

³) Ebenda **24**, 462 (1942).

chlorsäure) einige Besonderheiten gegenüber dem hydrolytischen Abbau in Wasser.

Diese Art von Abbauntersuchungen mit Überchlorsäure und Schwefelsäure in Eisessig kann einen Aufschluß über die sehr unterschiedliche Wirkung dieser beiden Säuren bei der Bildung von Celluloseestern und Celluloseäthern geben. Vielleicht kann in einer weiteren Arbeit einmal darauf eingegangen werden.

Es konnte seinerzeit festgestellt werden, daß bei dem Abbau der Cellulose in Eisessig-Schwefelsäure die Alkalilöslichkeit höher ist als bei Gegenwart von Perchlorsäure oder bei Abbau in wäßriger salzsaurer Lösung. Die letzteren Löslichkeitsdaten lagen zwischen den Werten des Schwefelsäure- und Perchlorsäure-Abbaus in Eisessig, wie aus nachstehender Tab. 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1

Löslichkeitsdaten von Linters „H“⁶⁾ nach verschiedenen Abbaureaktionen

Abgebaut mit:	Polym.-Grad	Löslichkeit in	
		NaOH	HCOOH + ZnCl ₂
Unbehandelte Faser	958	1,4	+ 3,7
H ₂ SO ₄	317	21,2	10,7
HClO ₄	308	14,6	4,2
HCl	310	16,5	11,7

Unter den früheren Arbeitsbedingungen konnten diese klaren Löslichkeitsunterschiede an Kunstseidenzellstoff mit 88% α -Cellulose nicht in dem gleichen Maße ermittelt werden. Es wurden daher diese Untersuchungen nochmals aufgegriffen und neben den vorgenannten Cellulosen noch ein Edzellstoff⁷⁾ und eine Linters „K“⁷⁾ einbezogen.

Die Untersuchung gliedert sich in folgende Abschnitte:

I. Abbaureihen verschiedener nativer Cellulosen mit Eisessig-Schwefelsäure bei verschiedener Säurekonzentration (1, 2, 4%).

- a) Bestimmung des Polymerisationsgrades und der Löslichkeitsdaten.
- b) Bestimmung des HSO₃-Gehaltes.

II. Abbaureihen verschiedener nativer Cellulosen mit Eisessig-Überchlorsäure (2%).

Bestimmung des Polymerisationsgrades und der Löslichkeitsdaten.

⁶⁾ Diese Bezeichnung bezieht sich auf die Herstellungsart der Cellulose. Es handelt sich um ein stark gebleichtes Produkt für Filterzwecke.

⁷⁾ Dieser Edzellstoff wurde uns freundlicherweise von der Westfälischen Zellstoff-A.-G. Wildshausen, die Linters „K“ von der Kölner Baumwollbleicherei G. m. b. H. überlassen. Beiden Firmen sei an dieser Stelle bestens gedankt.

- III. Vergleich der beiden Abbaureihen in Schwefel- bzw. Überchlorsäure.
 IV. Untersuchung über die Veränderung der Glucosezahl von verschiedenen nativen Cellulosen nach Abbau mit Eisessig und Mineralsäuren.

Abschnitt I

Die Abbaureihe nativer Holz- und Faserzellulosen mit Eisessig-Schwefelsäure verschiedener Konzentration wurde folgendermaßen durchgeführt:

20 g lufttrockne Cellulose⁸⁾ wurde in einem Schliffkolben mit 350 ccm Eisessig-Schwefelsäure (1, 2, 4% bezogen auf die angewandte Menge Eisessig) bei konstanter Temperatur von 40° bzw. 30° behandelt. Nach bestimmten Zeitabständen wurden die Cellulosen von der Reaktionsflüssigkeit auf einer Glasfilternutsche abgetrennt und mit warmem destilliertem Wasser schwefelsäurefrei gewaschen. Da diese Reinigung längere Zeit in Anspruch nahm, dabei die Gefahr bestand niedermolekulare Anteile mit auszuwaschen, wurden die späteren Abbaureihen zur Entfernung der Schwefelsäure mit 1%-iger Natriumacetatlösung⁹⁾ behandelt und das dabei entstehende Natriumsulfat durch mehrstündiges Auswaschen im fließenden Wasser entfernt. Anschließend wurde das Material bei 105° getrocknet und hinsichtlich Polymerisationsgrad, Löslichkeitseigenschaften und HSO₃-Gehalt näher charakterisiert.

Ausbeutebestimmungen zeigten, daß im Laufe des Abbauprozesses Cellulose¹⁰⁾ in Lösung geht, wie nachfolgende Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2

Ausbeutebestimmungen an Cellulosen nach Eisessig-Schwefelsäure-Abbau

Abbau mit	1 % H ₂ SO ₄					4 % H ₂ SO ₄				
Reaktionsdauer in Stunden	2	4	15	48	72	2	4	15	48	72
Ausbeute in %, Edzellstoff	92	86	83	78	73	95	79	70	66	65 ¹¹⁾
Ausbeute in %, Kunstseidenzellstoff	93	90	89	80	62 ¹¹⁾	87	85	80	77	76
Ausbeute in %, Linters „H“	—	—	—	—	—	92	86	76	72	69 ¹¹⁾

⁸⁾ Durch die Feuchtigkeit der Cellulose wird in das System Wasser eingebracht. Es stellt sich schon nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht ein, wie aus folgenden Schmelzpunktbestimmungen hervorgeht. Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Abbaureaktionen soll einmal gesondert untersucht werden.

Reaktionsdauer	Schmelzpunkt	
0	16,2°	
2	14,9	Der Schmelzpunkt der verwandten Essigsäure war 16,2°
4	14,8	
18	14,6	
72	14,1	

⁹⁾ Um die Bildung unlöslicher Kalksalze auf der Faser zu vermeiden, ist es unbedingt notwendig zur Herstellung dieser Lösung destilliertes Wasser zu verwenden.

¹⁰⁾ Die niedrigen Ausbeuten dürften auch mit den Verlusten, die beim Auswaschen des stark abgebauten, feinpulvrigen Materials entstehen, zu erklären sein.

¹¹⁾ Hier wäre noch zu untersuchen mit welchem Polymerisationsgrad die Cellulose gelöst wird, da man daraus weitere Schlüsse auf die Abbaureaktion ziehen kann.

Im Vergleich mit den Abbaureihen in wäßrigen Lösungen mit Schwefelsäure und Überchlorsäure, auf die wir später noch eingehen werden, wird somit ein Teil der Cellulose gelöst. Da wir aber die Löslichkeitsveränderungen auf die zurückbleibende Cellulose beziehen, wurde dieser Verlust außer Betracht gelassen.

In den folgenden Tab. 3—6 sind nun die gefundenen Werte der verschiedenen mit Eisessig-Schwefelsäure abgebauten Cellulosen zusammengestellt.

Tabelle 3

Eisessig-Schwefelsäure-Abbau, 40°. Edelmetallstoff (96% Alphacellulose)

Abbau mit: 1% H ₂ SO ₄					2% H ₂ SO ₄				4% H ₂ SO ₄					
Behandlungszeiten in Stunden														
0	2	4	15	72		2	4	15	72		2	4	15	72
Polymerisationsgrad (Nitratmethode)														
1080	688	461	298	214		606	392	251	179		518	336	218	155
Alkalllöslichkeit in %														
5,5	41,1	43,6	50,2	56		29,6	31,4	36,8	45,6		45,8	46,3	57,4	—
Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit in %														
6,9	9,8	10,1	24,6	35—100		14,0	22,8	31,1	47,4		16,7	20,3	31,5	72,0
HSO ₃ -Gehalt in %														
—	0,18	0,18	0,16	0,14		0,18	0,16	0,14	—		0,4	0,4	0,36	0,33
Anzahl Mol HSO ₃ auf 1 Mol Cellulose														
—	2,75	1,75	1	0,5		2	1,25	0,75	—		4	2,6	1,5	1

Tabelle 4

Eisessig-Schwefelsäure-Abbau, 40°. Kunstseidenzellstoff B 99 (88% Alphacellulose)

Abbau mit: 1% H ₂ SO ₄					2% H ₂ SO ₄				4% H ₂ SO ₄					
Behandlungszeiten in Stunden														
0	2	4	15	72		2	4	15	72		2	4	15	72
Polymerisationsgrad (Nitratmethode)														
897	720	649	560	340		523	467	333	255		599	491	348	231
Alkali löslichkeit in %														
13,1	34,9	40,5	42,3	46,1		18,3	19,3	31,4	36,5		32,2	45,7	45,8	46,8
Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit in %														
3,4	15,9	16,4	34	37,9		10,8	18,4	24,4	30—100		18,5	31,2	40,2	45—100
HSO ₃ -Gehalt in %														
—	0,17	0,17	0,18	0,12		0,18	0,17	0,17	0,16		0,45	0,45	0,45	0,34
Anzahl Mol HSO ₃ auf 1 Mol Cellulose														
—	2,5	2	2	0,8		2	2,5	1	0,8		5,5	4,5	3	2,5

Tabelle 5
Eisessig-Schwefelsäure-Abbau, 30°. Linters „H“

Abbau mit: 1% H ₂ SO ₄					2% H ₂ SO ₄					4% H ₂ SO ₄				
Behandlungszeiten in Stunden														
0	2	4	15	72	2	4	15	72	2	4	15	72		
Polymerisationsgrad (Nitratmethode)														
863	745	678	395	212	620	574	378	182	324	264	218	—		
Alkalilöslichkeit in %														
3,9	8,3	13,8	27,9	29,5	10,5	18,5	29	31,2	18,4	21,2	27,6	41,6		
Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit in %														
+3,6	1,6	3,9	18,3	36,7	2,8	6,7	21	53,2	12,5	18,3	30,9	30—100		
HSO ₃ -Gehalt in %														
—	0,16	0,14	0,12	0,09	0,17	0,19	0,13	0,12	0,43	0,41	0,37	0,33		
Anzahl Mol HSO ₃ auf 1 Mol Cellulose														
—	2,5	2	1	0,5	2	2	1	0,5	3	2	1,5	—		

Tabelle 6
Eisessig-Schwefelsäure-Abbau, 40°. Linters „K“

Abbau mit 1% H ₂ SO ₄					4% H ₂ SO ₄			
Behandlungszeiten in Stunden								
0	2	4	15	72	2	4	15	72
Polymerisationsgrad (Nitratmethode)								
1780	805	506	289	228	622	408	239	184
Alkalilöslichkeit in %								
0,4	13,8	19,8	29,2	48,2	18,9	23,9	39,5	—
Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit in %								
1,2	11,6	21,0	23,8	41,2	13,0	30,9	49,7	90—100
HSO ₃ -Gehalt in %								
—	0,18	0,18	0,16	0,14	0,42	0,40	0,31	0,30
Anzahl Mol HSO ₃ auf 1 Mol Cellulose								
—	3	1,75	1	0,5	5	3,3	1,5	1

Die Polymerisationsgrade wurden nach der Nitratmethode bestimmt. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, daß, wie Staudinger und Sohn¹²⁾ nachgewiesen haben, bei der gleichen Cellulose der Durchschnittspolymerisationsgrad in Cuoxamlösung niedriger sein kann, als der nach der Nitratmethode ermittelte. Es wurde deshalb von einigen abgebauten Cellulosen, die besonders interessierten, der Polymerisationsgrad auch in Schweizer Reagens gemessen.

¹²⁾ Staudinger u. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1940).

Wie folgende Tab. 7 zeigt, treten bei höherpolymeren Cellulosen keine großen Unterschiede auf, während der bei niederpolymeren Abbauprodukten in Cuoxam gemessene Polymerisationsgrad etwas tiefer liegt als der Nitratpolymerisationsgrad. Da diese Unterschiede erst bei stark abgebauten Stoffen merkbar auftreten, kann der Nitratpolymerisationsgrad als Abbaucharakteristikum in den vorliegenden Versuchsreihen verwandt werden.

Tabelle 7

Polymerisationsgradbestimmungen von abgebauten Cellulosen nach der Nitrat- sowie Cuoxammethode

Cellulose	Abbaureaktion	Polymerisationsgrad	
		Nitratmethode	Cuoxammethode
Linters „H“ . . .	$\text{CH}_3\text{COOH} + 1\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 2 ^h	745	707
B 99	„ + 1% HClO_4 2	537	562
Linters H	„ + 1% HClO_4 2	489	554
Edelzellstoff . . .	„ + 4% H_2SO_4 2	518	493
Linters „K“ . . .	„ + 1% HClO_4 72	247	205
Edelzellstoff . . .	„ + 1% HClO_4 72	295	186

Auf Grund von Abbaukurven haben wir die Löslichkeitsdaten für den Polymerisationsgrad 250 extrapoliert. Es ergeben sich dann folgende Werte:

Tabelle 8

Polymerisationsgrad: 250

Cellulose	Abbau mit	Alkali- löslichkeit in %	HCOOH-ZnCl_2 - Löslichkeit in %	HSO_3 - Gehalt in %	Anzahl Mol HSO_3 auf 1 Mol Cellulose
Edelzellstoff	1 % H_2SO_4	53	30	0,15	0,75
	2 % „	39,5	31,0	0,14	0,75
	4 % „	55	27	0,37	2
Kunstseiden- zellstoff	1 % „	51	41	0,12	0,5
	2 % „	40	über 30	0,16	0,75
	4 % „	47,5	„ 45	0,36	1,75
Linters „H“	1 % „	28	32	0,11	0,5
	2 % „	30	45,5	0,12	0,5
	4 % „	25	21,5	0,40	2
Linters „K“	1 % „	41,5	35	0,15	0,75
	4 % „	38	42,5	0,31	1,5

Es zeigt sich demnach, daß bei steigender Konzentration der angewandten Schwefelsäure die Alkalilöslichkeitswerte nicht entsprechend ansteigen. Bei den Holzcellulosen wurden nach Abbau mit 1 bzw. 4 % Schwefelsäure ungefähr gleiche Daten für die Alkalilöslichkeit gefunden, während das mit 2 % Schwefelsäure behandelte Material die niedrigsten Werte liefert.

Hinsichtlich der Löslichkeitsdaten sei noch bemerkt, daß nach 72-stündigem Abbau von Holzcellulosen mit Eisessig-Schwefelsäure die Struktur der Faser stark verändert ist.

In den Abb. 1—3 bringen wir mikroskopische Aufnahmen von einem Material, das

1. mit wäßriger 2 n-Überchlorsäure 72 Stunden,
2. mit Eisessig-Schwefelsäure 72 Stunden,
3. in der Schwingmühle 32 Stunden

zu ungefähr gleichem Polymerisationsgrad (etwa 300) abgebaut wurde.

Aus den strukturellen Unterschieden erklären sich die verschiedenen Löslichkeitsdaten der angeführten Cellulosen, die entweder sehr niedrig sind (Abb. 1) oder großen Schwankungen bis zu 100% unterliegen (Abb. 2) oder sogar 100% betragen (Abb. 3) können.

Im Zusammenhang mit den mitgeteilten Versuchsergebnissen sei noch erwähnt, daß die Alkali- und Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeiten bei verschiedenen Abbaureihen auch vom feuchten Material bestimmt wurden. Es sollte festgestellt werden, ob durch die bei der Trocknung der Faser eintretende teilweise Verhornung der Cellulose eine Abnahme der Löslichkeit eintritt. Wie aus nachfolgender Tab. 9 ersichtlich, ergeben sich tatsächlich größere Unterschiede in den Löslichkeitsdaten besonders bei der Alkalilöslichkeit. Innerhalb der gesamten Versuchsreihen können jedoch die Werte als vergleichbar angesehen werden, da die Trocknung der Fasern stets unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde.

Es sei bemerkt, daß bei stark abgebautem Material Unterschiede zwischen feuchtem und trockenem Material besonders deutlich auftreten, da Verhornung im verstärkten Maße ein-



Abb. 1. Edzellstoff nach 72-stündigem Abbau mit wäßriger 2 n-Überchlorsäure bei 40°, Polymerisationsgrad 270

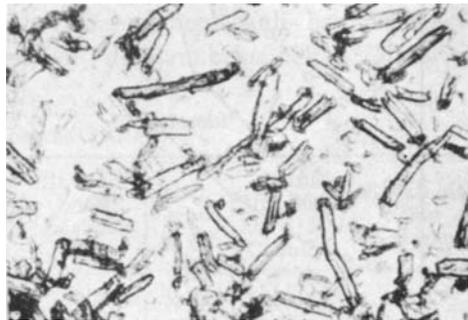


Abb. 2. Edzellstoff nach 72-stündigem Abbau mit Eisessig-Schwefelsäure (1%) bei 40°, Polymerisationsgrad 214

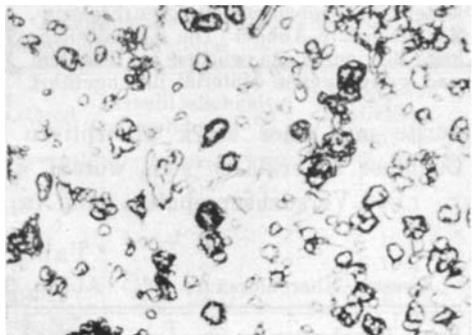


Abb. 3. Kunstseidezellstoff nach 32-stündiger Schwingmahlung, Polymerisationsgrad 389

tritt (vgl. Abb. 4). In dieser Kurve sind die Zeiten nicht maßstäblich aufgetragen, da es sich nur darum handelt die Löslichkeitsdifferenzen aufzuzeigen.

Tabelle 9 (vgl. Abb. 4)

Eisessig-Schwefelsäure-Abbau, 40%. Edzellstoff

Behandlungszeiten in Stunden	0	2	4	8	15	48	72
Polymerisationsgrad (Nitratmethode) . . .	1080	606	392	323	251	233	179
Alkalilöslichkeit am feucht. Material (%)	—	38,6	42,2	44,3	48,7	54,2	70,9
desgl. am trocken. Material (%)	5,5	29,6	31,4	35,4	36,8	42,2	45,6
HCOOH-ZnCl ₂ -Löslichkeit am feuchten Material in %	—	15,3	20,4	29,4	36,0	61,2	62,0
desgl. am trocken. Material in %	6,9	14,0	22,8	26,5	31,1	44,3	47,4

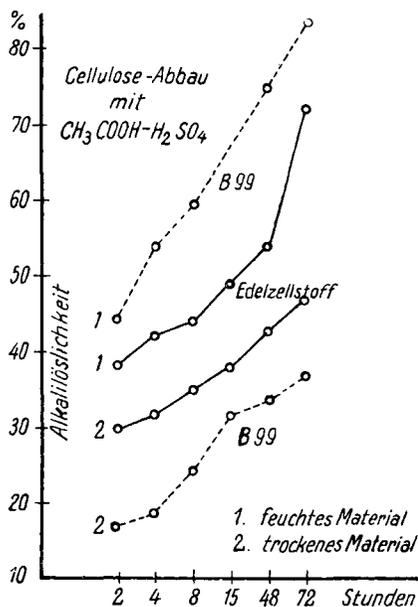


Abb. 4. Unterschiede der Alkalilöslichkeiten von abgebauten Cellulosen (Eisessig-, Schwefelsäure-Abbau). Die Alkalilöslichkeits-Bestimmungen wurden an feuchtem und getrocknetem Material durchgeführt

dürfte mit einer stark absorptiven Bindung von Schwefelsäure an der Cellulose zu erklären sein, worauf wir später eingehen werden.

Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 10

Eisessig-Überchlorsäure (2%) - Abbau, 30%. Edzellstoff (96% Alphacellulose)

Behandlungszeiten in Stunden	0	2	4	8	15	48	72
Polymerisationsgrad (Nitratmethode) . . .	1080	720	492	418	371	312	258
Alkalilöslichkeit in %	5,5	19,2	22,0	27,5	30,4	35,2	37,9
Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit (%)	6,9	11,2	13,8	20,2	22,4	31,0	33,9

Es ist besonders interessant, daß diese Differenzen zwischen feuchtem und trockenem Material bei der Untersuchung in Ameisensäure-Zinkchlorid viel weniger stark in Erscheinung treten, was dafür spricht, daß die Veränderung der Löslichkeitseigenschaften an abgebauter Cellulose besonders gut durch dieses Lösungsmittel verfolgt werden kann.

Bevor auf die Auswertung der Tabellen 3—7 näher eingegangen wird, sollen erst die Versuchsergebnisse der mit Eisessig-Überchlorsäure behandelten Cellulosen mitgeteilt werden.

Abschnitt II

Die Abbaureihen nativer Cellulosen mit Eisessig-Überchlorsäure wurden analog der vorher beschriebenen, jedoch nur mit einer Konzentrationsreihe (2% Überchlorsäure) durchgeführt. Die Entfernung der Überchlorsäure nach stattgefundenem Abbau durch Auswaschen mit kaltem Leitungswasser erfolgte auffallend rascher als bei Schwefelsäure. Dies

Tabelle 11
Eisessig-Überchlorsäure (2%) - Abbau, 40°. Kunstseidenzellstoff B 99

Behandlungszeiten in Stunden	0	2	4	8	15	48	72
Polymerisationsgrad (Nitratmethode) . . .	897	452	421	376	269	192	163
Alkalilöslichkeit in %	13,1	15,7	16,6	22,2	23,9	25,8	28,1
Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit(%)	3,4	10,6	13,6	17,2	21,7	23,0	30-100

Tabelle 12
Eisessig-Überchlorsäure (2%) - Abbau, 30°. Linters „H“

Behandlungszeiten in Stunden	0	2	4	8	15	48	72
Polymerisationsgrad (Nitrat-Methode) . . .	863	444	329	260	200	143	139
Alkalilöslichkeit in %	3,9	8,9	13,5	14,0	19,9	23,0	29,6
Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit(%)	+3,6	1,0	3,7	5,5	12,1	39,8	41,3

Abschnitt III

Die in den vorstehenden Tabellen beider Abbaureihen enthaltenen Versuchsergebnisse sind nochmals so zusammengestellt, daß die Löslichkeitseigenschaften für ungefähr gleichen Abbaugrad verglichen werden (Tab. 13). In Tab. 14 ist die prozentuale Zunahme der Alkali- bzw. Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit gegenüber dem unbehandelten Material angeführt.

Tabelle 13
Polymerisationsgrad 392-467

Cellulose	Abbau mit	Polym.-Grad	Alkali-löslichk. in %	HCOOH-ZnCl ₂ -Löslichk. in %	HSO ₃ -Gehalt in %	Anzahl Mol SO ₃ H auf 1 Mol Cellulose	Reaktionsdauer u. Temp.
Edelzellstoff	H ₂ SO ₄ 2%	392	31,4	22,8	0,16	1,25	4 ^b /40°
	HClO ₄ 2%	418	27,5	20,2	—	—	8 /30
Kunstseidenzellstoff	H ₂ SO ₄ 2%	467	19,3	18,4	0,17	1,5	4 /40
	HClO ₄ 2%	441	16,6	13,6	—	—	4 /40
Linters „H“	H ₂ SO ₄ 2%	448	27,6	16,7	0,14	1,25	8 /30
	HClO ₄ 2%	444	8,9	1,0	—	—	2 /30

Tabelle 14
Zunahme der Alkalilöslichkeit und der Ameisensäure-Zinkchlorid-Löslichkeit gegenüber dem unbehandelten Material

Cellulose	Abbau mit	Polym.-Grad	Alkalilöslichkeit-Zunahme in %	HCOOH-ZnCl ₂ -Löslichkeit-Zunahme in %
Edelzellstoff	H ₂ SO ₄	392	+ 25,9	+ 15,9
	HClO ₄	418	+ 22,0	+ 13,3
Kunstseidenzellstoff B 99	H ₂ SO ₄	467	+ 6,2	+ 15,0
	HClO ₄	441	+ 3,5	+ 10,2
Linters „H“	H ₂ SO ₄	448	+ 23,7	+ 16,8
	HClO ₄	444	+ 5,0	+ 1,0

Im Zusammenhang mit diesen Löslichkeitsfragen wurden Abbaureihen auch in wäßriger Lösung mit Schwefelsäure und Überchlorsäure vor-

genommen. Folgende Tab. 15 enthält eine Gegenüberstellung der mit verschiedenen wäßrigen Mineralsäuren abgebauten Cellulosen bei gleichem Polymerisationsgrad. (Die Löslichkeitswerte wurden extrapoliert.)

Tabelle 15
Löslichkeitsdaten verschiedener Cellulosen nach Abbau mit wäßrigen Mineralsäuren.
Polymerisationsgrad: 350

Cellulose	Abbau mit	Alkalilöslichkeit in %	HCOOH - ZnCl ₂ - Löslichkeit in %
Edelzellstoff	2 n-H ₂ SO ₄	17,2	9,8
	2 n-HClO ₄	18,3	4,5
	1 n-HCl	11,0	13,4
Kunstseiden- zellstoff	2 n-H ₂ SO ₄	21,1	7,2
	2 n-HClO ₄	23,9	9,6
	1 n-HCl	17,2	12,1
Linters „H“	2 n-H ₂ SO ₄	6,6	3,9
	2 n-HClO ₄	7,4	5,8
	1 n-HCl	16,3	11,3
Linters „K“	2 n-H ₂ SO ₄	4,2	+ 2,5
	2 n-HClO ₄	1,8	+ 0,5
	2 n-HCl	7,0	3,8

Allgemein kann festgestellt werden, daß außer bei Linters „K“ die Alkalilöslichkeiten nach Überchlorsäureabbau etwas höher liegen als nach Schwefelsäureabbau. Eine Parallelität zwischen den beiden Holzcellulosen ist auffallend. Nach Abbau in salzsaure Lösung wurden hier die niedrigsten Werte für die Alkalilöslichkeit gefunden. Bei Fasercellulosen liegt der Fall umgekehrt.

Die Ausbeute an isolierter Cellulose betrug durchschnittlich 97%, ein Unterschied zwischen hoch- und niederpolymeren Abbauprodukten war nicht festzustellen.

Im Gegensatz zu den Abbaureihen mit Schwefel- bzw. Überchlorsäure in essigsaurer Lösung wird bei wäßrigem Abbau nur ein geringer Teil der Cellulose herausgelöst. (Erhalt der Faserstruktur; vgl. Abb. 1.)

Auffallend in dieser Abbaureihe ist die Gewichtszunahme von Linters „K“ nach Einwirkung von Ameisensäure-Zinkchlorid. Es tritt hier trotz Anwendung einer 85%-igen Ameisensäure Formylierung ein; gebundene Ameisensäure konnte einwandfrei festgestellt werden. Diese Linters scheint nach Abbau mit wäßriger Schwefel- bzw. Überchlorsäure besondere Neigung zur Formylierung zu besitzen.

Angeführt seien hier noch die Löslichkeitsdaten von je einem Vertreter der Holz- und Fasercellulosen nach Abbau mit 100%-iger Essigsäure.

Tabelle 16
Eisessig (100%-ig) - Abbau, 40°

Cellulose	Reaktionsdauer in Stunden	Polym.-Grad	Alkalilöslichkeit in %	HCOOH-ZnCl ₂ - Löslichkeit in %
Edelzellstoff	0	1080	5,5	6,9
	72	879	10,7	+ 3,6
Linters „H“	0	863	3,9	+ 3,6
	72	727	4,4	4,2

Diese beiden Versuche zeigen, daß nach 72-stündiger Einwirkung von reinem Eisessig auf die Cellulose kein starker Abbau eingetreten ist; die Löslichkeitseigenschaften haben sich entsprechend wenig verändert. Die Ausbeute betrug bei beiden Zellstoffen 98%.

Zusammenfassend lassen sich aus den vorstehenden Versuchsergebnissen folgende Feststellungen treffen:

1. Alle Cellulosen, ob Faser- oder Holzcellulosen, zeigen bei Abbau mit Eisessig-Schwefelsäure höhere Löslichkeitswerte als mit Eisessig-Überchlorsäure. Dieser Unterschied ist bei Linters „H“ besonders auffallend.

2. Nach 2-stündiger Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure tritt eine optimale Aufnahme der Schwefelsäure in der Cellulose ein. Anschließend werden Schwefelsäuregruppen in der Cellulose wieder abgespalten, nach 72 Stunden sind etwa 25% weniger SO_3H -Gruppen vorhanden als nach der höchsten Aufnahme.

3. Eine Parallelität zwischen ansteigendem HSO_3 -Gehalt im Cellulosemolekül und Löslichkeit ist nicht zu beobachten. Die mit 1% Schwefelsäure behandelten Cellulosen weisen gegenüber dem mit 4% abgebauten Material bei gleichen Abbaugraden (vgl. Tab. 7) im allgemeinen die gleiche, wenn nicht sogar höhere Alkalilöslichkeit auf, während die Löslichkeitsdaten bei Abbau mit 2% Schwefelsäure bei den Holzcellulosen z. B. am tiefsten liegen.

4. Aus den Untersuchungen geht ferner hervor, daß der Abbau nativer Cellulosen mit Eisessig und Mineralsäuren anders erfolgt als in wäßriger Lösung mit den gleichen Mineralsäuren. Bei Abbau mit Schwefelsäure und Überchlorsäure in essigsaurer Lösung ergeben sich weitaus höhere Löslichkeitsdaten der isolierten Cellulose bei gleichen Polymerisationsgraden als bei Abbau derselben Cellulosen in wäßrigem Medium.

Ein weiterer prinzipieller Unterschied besteht nun zwischen dem Abbau nativer Cellulosen mit Schwefel- bzw. Überchlorsäure in essigsaurer Lösung.

Der Abbau mit Schwefelsäure ist gekennzeichnet durch die Bildung von Sulfozellulosen, sowie, wie später gezeigt wird, von absorptiv gebundener Schwefelsäure. Wie aus den Tab. 3—6 ersichtlich, erreicht die Menge des gebundenen Schwefels bereits nach 2 Stunden ein Optimum, das gegen Ende der Reaktion um etwa 25% des Ausgangswertes abnimmt.

Während Schwefelsäure in das Cellulosemolekül eintreten kann, ist die Überchlorsäure nicht befähigt, Celluloseester zu bilden und scheint auch nicht absorptiv an die Cellulose gebunden zu werden. Ähnlich wie bei Einführung von Carboxylgruppen durch oxydativen Abbau¹³⁾ der

¹³⁾ Staudinger u. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1940).

Cellulose eine Erhöhung der Alkalilöslichkeit¹⁴⁾ eintritt, ist die Anwesenheit der Sulfogruppe im vorliegenden Fall für die Löslichkeitszunahme verantwortlich zu machen. Dieser Unterschied ist bei Linters „H“ besonders ausgeprägt.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen nehmen die verschiedenen Cellulosen bei vergleichbaren Abbaugraden etwa die gleiche Menge Schwefelsäure auf. Die Erklärung für die gefundenen Löslichkeitsunterschiede muß deshalb im verschiedenen Aufbau des Moleküls holzgewachsener und Faserzellulosen zu suchen sein. Wie Staudinger und Husemann¹⁵⁾ sowie Husemann-Weber¹⁶⁾ feststellten, enthält Baumwollcellulose ungefähr den zehnten Teil an Carboxylgruppen im Molekül wie Holzcellulose. Linters ist deshalb von vornherein durch eine geringere Löslichkeit in Alkali- und Ameisensäure-Zinkchlorid gekennzeichnet.

Auf Grund der Carboxylgruppen-Methode von Weber¹⁷⁾ versuchten wir die Veränderung der chemischen Eigenschaften der Cellulose bei Abbau mit Mineralsäuren näher zu erfassen.

Abschnitt IV

Die Bestimmung der Glucosezahl in den vorher beschriebenen Cellulosen erfolgte nach der Reversibel-Methylenblau-Methode von Weber¹⁷⁾ und Husemann-Weber¹⁸⁾. Es sollte im Verlauf dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden, ob die beschriebene Methode auch auf die HSO_3 -Gruppe anspricht, oder ob nur zwischen dem Wasserstoffion einer Carboxylgruppe ein Austausch gegen das Methylenblau-Kation erfolgt. Schließlich müßte sich die Einführung von HSO_3 -Gruppen im gleichen Sinne auswirken, wie die von Carboxylgruppen in das Cellulosemolekül. Es war bei den vorgenannten Reaktionen auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß unter Umständen Abspaltung von Carboxylgruppen oder Lactonisierung eintritt.

Husemann und Weber¹⁸⁾ haben in ihrer Arbeit schon die Vermutung ausgesprochen, daß bei bestimmten Reaktionen der Cellulose Kohlendioxyd abgespalten wird.

Da die Untersuchungen bei den Abbaureihen mit Schwefelsäure zu schwer darstellbaren Ergebnissen führen, sollen die Versuche mit Überchlorsäure vorangestellt und zunächst besprochen werden.

¹⁴⁾ A. Marschall, Jentgen **23**, 160 (1941); **24**, 462 (1942).

¹⁵⁾ Staudinger u. Husemann, Naturw. **29**, 534 (1941).

¹⁶⁾ Husemann u. Weber, J. prakt. Chem. **159**, 334 (1941/42).

¹⁷⁾ O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **158**, 33 (1941).

¹⁸⁾ Husemann u. Weber, J. prakt. Chem. [2] **161**, 1 (1942).

Tabelle 17

Veränderung der Glucosezahl von Edlellstoff nach Abbau mit Eisessig-Überchlorsäure

Reaktionsdauer in Stunden	Abbau mit: 1% HClO_4		4% HClO_4	
	Polym.-Grad	Glucosezahl	Polym.-Grad	Glucosezahl
0	1080	900	—	—
2	742	1481	643	1567
4	569	1458	453	1428
15	397	1443	314	1407
72	295	1387	219	1323

Tabelle 18

Veränderung der Glucosezahl von Kunstseidenzellstoff nach Abbau mit Eisessig-Überchlorsäure

0	897	697	—	—
2	537	701	397	863
4	415	752	325	828
15	263	774	216	731
72	194	—	149	654

Tabelle 19

Veränderung der Glucosezahl von Linters „H“ nach Abbau mit Eisessig-Überchlorsäure

0	863	1181	—	—
2	489	1961	397	1671
4	385	2270	328	2065
15	281	2892	225	2238
72	172	2953	132	3144

Tabelle 20

Veränderung der Glucosezahl von Linters „K“ nach Abbau mit Eisessig-Überchlorsäure

0	1780	2005	—	—
2	692	2943	586	3722
4	496	3784	384	4249
15	293	4735	216	5360
72	247	6035	131	6635

Wie aus den vorstehenden Tab. 17—20 ersichtlich, ergeben sich prinzipielle Unterschiede zwischen Faser- und Holzcellulosen. Bei den Fasercellulosen steigt die Glucosezahl mit zunehmender Behandlungszeit erheblich an. Sie erreicht bei Linters „K“ nach 72-stündiger Behandlungszeit bei einem Polymerisationsgrad von 131 einen Wert von 6635. Praktisch dürfte die Cellulose keine nachweisbaren Carboxylgruppen mehr enthalten.

Bei den Holzcellulosen findet ebenfalls zunächst eine Abnahme von Carboxylgruppen statt, jedoch nimmt im Laufe der Reaktion die Glucosezahl wieder ab, da anscheinend neue Carboxylgruppen aus Fehlstellen der Cellulose gebildet werden. Oxydation scheidet aus, da diese Reaktion

auch bei den Faserzellulosen stattfinden müßte. Diese beiden Unterschiede sind sehr wesentlich für die anschließende Betrachtung der mit Eisessig-Schwefelsäure-Abbau gefundenen Werte, da sich dort noch andere Reaktionen überlagern.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Glucosezahl von Cellulosen untersucht, die mit 2n-Überchlorsäure in wäßriger Lösung 72 Stdn. abgebaut worden waren.

Tabelle 21

Veränderung der Glucosezahl von Cellulosen nach Abbau mit wäßriger 2 n-HClO₄

Cellulose	Polym.-Grad	Glucosezahl
Edelzellstoff unbehandelt . . .	1080	900
„ abgebaut	270	1645
Kunstseidenzellstoff unbehandelt	897	697
„ abgebaut . .	352	788
Linters „H“ unbehandelt . . .	863	1181
„ „ abgebaut	158	1863
„ „K“ unbehandelt . . .	1780	2005
„ „ abgebaut	250	3721

Somit treten auch in wäßriger Lösung die gleichen Erscheinungen auf, wie bei Abbau in Eisessig-Mineralsäuren. Die gefundenen Werte entsprechen etwa denen, welche nach 2-stündigem Abbau der gleichen Cellulosen mit 4% Überchlorsäure-Eisessig ermittelt worden waren.

Wie vorher erwähnt, treten beim Abbau der Cellulosen mit Eisessig-Schwefelsäure verschiedene Reaktionen auf, so daß zu deren Klarstellung folgende Vorversuche unternommen wurden, die zunächst besprochen werden sollen:

1. Die durch Eisessig-Überchlorsäure decarboxylierte¹⁹⁾ Cellulose wurde anschließend einer Eisessig-Schwefelsäure-Behandlung unterworfen.
2. Die absorptiv gebundene Menge Schwefelsäure wurde zur direkt gebundenen Schwefelsäure ermittelt.
3. Cellulose wurde einem kombinierten Abbau mit Eisessig-Schwefelsäure-Überchlorsäure unterworfen.

1. Linters „K“ wurde durch 15-stündigen Abbau mit Eisessig-Überchlorsäure (4%) „decarboxyliert“ und die isolierte Cellulose einer Eisessig-Schwefelsäure (4%)-Behandlung bei 40° C unterworfen.

¹⁹⁾ Wir wählen hier das Wort „Decarboxylierung“, obwohl wir nicht ganz sicher sind, ob tatsächlich Decarboxylierung stattfindet. Es könnte auch eine „Lactonisierung“ eintreten. Darauf soll später noch hingewiesen werden.

Tabelle 22

Veränderung der Glucosezahl von „decarboxylierter“ Linters „K“ nach Abbau mit Eisessig-Schwefelsäure (4%)

Reaktionsdauer in Stunden	Glucosezahl ²⁰⁾	HSO ₃ -Gehalt in %	HSO ₃ - Glucosezahl
0	5360	—	—
2	417	0,29	170
4	332	0,28	180
15	165	0,22	226

Die sprunghafte Abnahme der Glucosezahl kann zwei Ursachen haben, nämlich: 1. Bindung von Schwefelsäure an die Cellulose oder 2. Aufspaltung von lactonisierten Carboxylgruppen, die durch den Überchlorsäureabbau unter Umständen entstanden waren.

Trotz Abnahme der gebundenen Schwefelsäure steigt die „Säurezahl“²⁰⁾ im Laufe der Reaktion an, da die scheinbar anfangs nur absorptiv gebundene Schwefelsäure erst allmählich in das Cellulosemolekül eintritt.

Unterschiede zwischen „Säurezahl“²⁰⁾ und HSO₃-Glucosezahl, die nach dem HSO₃-Gehalt in der Cellulose berechnet wurde, berechtigen zu der Annahme, daß ein Teil der Schwefelsäure, wie später nachgewiesen werden soll, nur absorptiv gebunden ist und daher durch die Methylenblaumethode nicht erfaßt wird. Gegen Ende der Reaktion liegt die HSO₃-Glucosezahl bereits höher als die „Säurezahl“²⁰⁾, ein Anzeichen dafür, daß die Cellulose neben Sulfat- auch noch Carboxylgruppen enthalten muß.

Interessant ist ferner, daß die „decarboxylierte“ Linters „K“ weniger Schwefelsäure aufnimmt als das Ausgangsmaterial (vgl. Tab. 6). Anwesenheit von Carboxylgruppen begünstigt demnach die Einführung von HSO₃-Gruppen in die Cellulose.

Auf Grund dieser Versuche war es leider nicht möglich den beabsichtigten Nachweis zu führen, daß die Methylenblaumethode auch auf die HSO₃-Gruppe anspricht, da neben einer Schwefelsäureeinlagerung in das Cellulosemolekül auch eine Aufspaltung von lactonisierten Carboxylgruppen eintreten kann.

2. Zur Ermittlung der absorptiv gebundenen Schwefelsäure wurde mit Eisessig-Schwefelsäure (4%) abgebaute Cellulose einer kurzen (15 Min.) alkalischen Behandlung bei Zimmertemperatur mit 3%-iger Ammoniaklösung unterzogen.

Die Versuche wurden jeweils bei einer Holz- und Fasercellulose durchgeführt.

²⁰⁾ In Gegenwart von HSO₃-Gruppen sprechen wir nicht mehr von der Glucosezahl der Cellulose, sondern einer „Säurezahl“. Definitionsgemäß wird sie wie die Glucosezahl behandelt. Der Übersicht halber wird jedoch von dieser Bezeichnung in den Tabellen kein Gebrauch gemacht.

Tabelle 23

Edelzellstoff mit Eisessig-Schwefelsäure (4%) abgebaut.
Nachbehandlung mit 3%-iger Ammoniaklösung (15 Minuten)

Reaktionsdauer in Stdn.	Polym.-Grad	HSO ₃ -Gehalt in %	Glucosezahl	HSO ₃ -Gehalt nach alkal. Behandl. in %	HSO ₃ -Gehalt in der Waschlösung in %	Glucosezahl der Cellulose	HSO ₃ -Glucosezahl
0	1080	—	900	—	—	—	—
2	518	0,4	739	0,25	0,13	372	198
4	336	0,4	529	0,23	— ²¹⁾	308	216
15	218	0,36	442	0,21	— ²¹⁾	354	252
72	155	0,33	301	0,18	— ²¹⁾	412	280

Tabelle 24

Linters „K“ mit Eisessig-Schwefelsäure (4%) abgebaut.
Nachbehandlung mit 3%-iger Ammoniaklösung (15 Minuten)

0	1780	—	2005	—	—	—	—
2	622	0,42	903	0,26	— ²¹⁾	798	190
4	408	0,40	824	0,25	0,15	654	204
15	239	0,31	649	0,20	0,14	446	250
72	184	0,30	477	— ²¹⁾	0,10	— ²²⁾	— ²²⁾

Die Versuche ergeben, daß die alkalische Behandlung die „Säurezahl“²⁰⁾ erniedrigt. Somit müßten lactonisierte Gruppen durch diese Nachbehandlung aufgespalten werden.

Schon nach kurzer alkalischer Behandlung des abgebauten Cellulosematerials tritt eine teilweise Abspaltung der anfangs gebundenen Schwefelsäure ein. Ein Teil der Schwefelsäure liegt demnach in einer lockeren absorptiven Bindung vor, die durch schwache Alkalien verhältnismäßig rasch aufgehoben wird. Es scheint, daß diese Abspaltung nur bis zu einem bestimmten Grenzwert führt.

Um diese Frage klarzustellen, wurde mit Eisessig-Schwefelsäure (4%) abgebaute Cellulose einer stärkeren und längeren Alkalinachbehandlung unterzogen und die Verseifung zeitlich verfolgt.

Tabelle 25

Edelzellstoff mit Eisessig + 4% Schwefelsäure abgebaut.
Nachbehandlung mit 5%-iger Ammoniaklösung

Reaktionsdauer in Stdn.	HSO ₃ -Gehalt in der Cellulose in %	HSO ₃ -Gehalt in der Waschlösung in %	Reaktionsdauer in Stdn.	HSO ₃ -Gehalt in der Cellulose in %	HSO ₃ -Gehalt in der Waschlösung in %
0	0,4	—	6	0,24	0,08
2	0,31	0,07	15	0,22	0,09
4	0,28	0,08	48	0,18	0,10

²¹⁾ Die Werte wurden nicht bestimmt.

²²⁾ Diese Werte konnten wegen Verhornung des Materials nicht ermittelt werden.

Es zeigt sich, daß auch hier trotz längerer Einwirkung einer 5%-igen Ammoniaklösung der obenerwähnte Grenzwert an fest gebundener Schwefelsäure nicht unterschritten wird. Interessant war auch die Feststellung, daß mit Eisessig-Schwefelsäure (1%) abgebauten Cellulosematerial, dessen HSO₃-Gehalt ungefähr dem vorgenannten Grenzwert von 0,18%, entspricht, nach alkalischer Behandlung einen unveränderten Schwefelsäuregehalt aufweist.

Die errechneten HSO₃-Glucosezahlen liegen in allen Fällen tiefer als die „Säurezahlen“⁽²⁰⁾. Dies ist einerseits durch die teils absorptive Bindung der Schwefelsäure erklärlich, die mit der Methylenblaumethode nicht erfaßt wird, bzw. durch das Vorhandensein weiterer Lactongruppen, welche durch die alkalische Nachbehandlung nicht aufgespalten wurden.

3. Der kombinierte Abbau von Cellulose mit Schwefelsäure-Überchlorsäure wurde derartig durchgeführt, daß einmal bei gleichbleibender Konzentration der Schwefelsäure, das andere Mal der Überchlorsäure (1%) der Zusatz von Überchlorsäure bzw. Schwefelsäure von 1—4% gesteigert wurde. Nachstehend die Versuchsergebnisse:

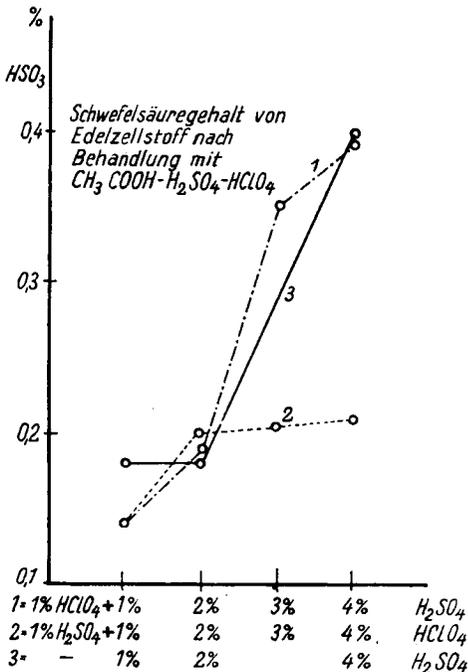


Abb. 5. Veränderung des Schwefelsäuregehalts von Edelzellstoff durch kombinierten Abbau mit Eisessig-Schwefelsäure-Überchlorsäure bei 40°

Tabelle 26 und Abb. 5

Veränderung der Glucosezahl von Edelzellstoff nach Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure-Überchlorsäure bei 40°.

Reaktionsdauer: 2 Stunden; Ausgangsmaterial: Glucosezahl 900

Konzentr. d. Reaktionsflüssigk.	Glucosezahl	HSO ₃ -Gehalt in %
1 % HClO ₄ + 1 % H ₂ SO ₄	508	0,12
1 % " + 2 % "	448	0,19
1 % " + 3 % "	493	0,35
1 % " + 4 % "	553	0,39
1 % H ₂ SO ₄ + 2 % HClO ₄	665	0,20
1 % " + 3 % "	683	0,21
1 % " + 4 % "	713	0,21

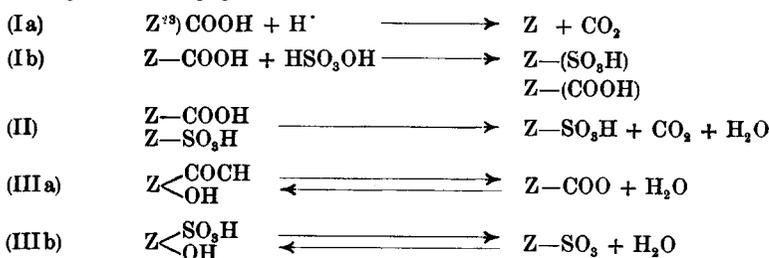
Unterschiede zwischen den beiden Abbaureihen sind deutlich zu erkennen. Die „Säurezahlen“ bei Schwefelsäureabbau unter Zusatz von 1% Überchlorsäure weisen darauf hin, daß im Laufe der Reaktion Carboxylgruppen unter allmählicher Ein-

führung von HSO_3 -Gruppen in das Cellulosemolekül abgespalten werden. Je nach Konzentration der angewandten Schwefelsäure erfolgt diese Abspaltung langsamer oder rascher. Es ist anzunehmen, daß sich hier noch andere chemische Reaktionen überlagern und unter Umständen eine schwächere oder stärkere Lactonisierung der noch vorhandenen Carboxyl- bzw. eingeführten HSO_3 -Gruppen erfolgt. Die decarboxylierende bzw. lactonisierende Wirkung der Überchlorsäure tritt bei Behandlung der Cellulose mit 1% Überchlorsäure und 1% Schwefelsäure besonders stark in Erscheinung, wodurch die verhältnismäßig hohe „Säurezahl“ erklärt erscheint.

Bei Abbau mit steigender Konzentration an Überchlorsäure unter Zusatz von 1% Schwefelsäure ist die eben erwähnte Wirkung der Überchlorsäure stärker ausgeprägt. Die „Säurezahlen“²⁹⁾ liegen zwangsläufig höher und steigen bei zunehmender Konzentration der Überchlorsäure noch an.

Allgemein kann noch gesagt werden, daß die Menge an gebundener Schwefelsäure nur von der Konzentration der angewandten Schwefelsäure abhängt. Anwesenheit von Überchlorsäure übt keine katalytische Wirkung auf die Einführung von HSO_3 -Gruppen in das Cellulosemolekül aus.

Die aus den 3 verschiedenen Vorversuchen gewonnene Erkenntnis war maßgebend für die Klärung der bei Eisessig-Schwefelsäure-Abbau stattfindenden Reaktionen. Der Chemismus dieser Reaktionen kann nach drei verschiedenen Richtungen denkbar sein und ist in folgenden Gleichungen wiedergegeben:



Bevor wir darauf näher eingehen, sollen zunächst die Versuchsergebnisse mitgeteilt werden.

Tabelle 27

Veränderung der Glucosezahl nach Abbau von Edelmetzstoff mit Eisessig-Schwefelsäure

Reaktionsdauer in Stunden	Abbau mit: 1% H_2SO_4			2% H_2SO_4			4% H_2SO_4	
	Polym.-Grad	Glucosezahl	HSO_3 -Glucosezahl	Polym.-Grad	Glucosezahl	HSO_3 -Glucosezahl	Polym.-Grad	Glucosezahl
0	1080	900	—	—	—	—	—	—
2	688	492	266	606	511	282	518	739
4	461	409	281	392	423	316	336	529
15	298	279	316	251	387	338	218	442
72	214	214	362	179	241	338	155	301

²⁹⁾ Z soll in diesem Fall Cellulosemolekül bedeuten.

Tabelle 28
Veränderung der Glucosezahl nach Abbau von Kunstseidenzellstoff
mit Eisessig-Schwefelsäure

Reaktions- dauer in Stunden	Abbau mit: 1% H ₂ SO ₄			4% H ₂ SO ₄	
	Polym.- Grad	Glucose- zahl	HSO ₃ -Glucose- zahl	Polym.- Grad	Glucose- zahl
0	897	697	—	—	—
2	720	361	267	599	766
4	649	264	280	491	403
15	560	257	318	348	304
72	540	159	362	231	193

Tabelle 29
Veränderung der Glucosezahl nach Abbau von Linters „H“
mit Eisessig-Schwefelsäure

Reaktions- dauer in Stunden	Abbau mit: 1% H ₂ SO ₄			4% H ₂ SO ₄	
	Polym.- Grad	Glucose- zahl	HSO ₃ -Glucose- zahl	Polym.- Grad	HSO ₃ -Glucose- zahl
0	863	1181	—	—	—
2	745	695	314	324	946
		689			977
4	678	617	358	264	692
		612			687
15	395	538	417	218	596
		519			594
72	212	328	555	—	483
		317			499

Tabelle 30
Veränderung der Glucosezahl nach Abbau von Linters „K“
mit Eisessig-Schwefelsäure

0	1780	2005	—	—	—
2	805	723	253	622	903
4	506	689	281	408	824
15	289	627	315	239	649
72	228	531	362	184	477

Der bei Abbau mit Überchlorsäure beobachtete prinzipielle Unterschied zwischen Holz- und Fasercellulosen tritt bei Abbau mit Eisessig-Schwefelsäure, wenn auch nicht in dem gleichen Maße, wieder auf. Wie schon erwähnt, überlagern sich hier mehrere chemische Reaktionen (vgl. Gleichung I—III). Je nach Stärke der angewandten Schwefelsäure tritt eine langsame oder rasche Abnahme der Glucosezahl ein, die entweder durch Abspaltung von Carboxylgruppen und allmähliche Einführung von HSO₃-Gruppen, oder durch eine Lactonisierung der vorhandenen Carboxylgruppen oder eingeführten HSO₃-Gruppen bedingt sein kann. Es ist nun

möglich, daß diese beiden Reaktionen zu gleicher Zeit stattfinden und sich je nach der Stärke der Schwefelsäure ein Gleichgewichtszustand einstellt.

Bei Faserzellulosen liegen die Glucosezahlen stets höher, da diese von vornherein durch eine geringere Anzahl von Carboxylgruppen im Molekül ausgezeichnet sind und eine Reaktionsmöglichkeit daher nicht in dem gleichen Maße gegeben ist.

Während anfangs die HSO_3 -Glucosezahlen infolge überwiegend absorptiver Bindung der Schwefelsäure weitaus tiefer liegen als die „Säurezahlen“, nehmen diese entsprechend der früher erwähnten Abspaltung von Schwefelsäure im Laufe der Reaktion zu und liegen schließlich außer bei Linters „K“ höher als die „Säurezahlen“.

Da das Cellulosematerial nach 72-stündiger Einwirkung der Reaktionsflüssigkeit stark abgebaut ist, vermuteten wir, daß sich durch die feinpulvrige Beschaffenheit des Materials Fehlerquellen bei der Methylenblaubestimmung ergeben²⁴⁾. Zur Überprüfung dieser Frage wurde von 3 verschiedenen Cellulosen nach 16- bzw. 32-stündiger mechanischer Schwingmahlung (wobei die Faserstruktur vollkommen verlorengeht, vgl. Abb. 3) der Carboxylgehalt bestimmt.

Tabelle 31

Bestimmung der Glucosezahl verschiedener Cellulosen
nach mechanischer Schwingmahlung

Cellulose	Polym.-Grad (Nitrat-Meth.)	Alkali- löslichkeit in %	HCOOH-ZnCl_2 - Löslichkeit in %	Glucose- zahl
Edelzellstoff unbehandelt . . .	890	6,6	+ 1,5	619
„ 16 Std. gemahlen . . .	773	3,4	7,3	572
„ 32 Std. gemahlen . . .	495	100	bis 100	562
Kunstseidenzellstoff unbehandelt	897	13,1	3,4	697
„ 16 Std. gemahlen . . .	745	9,4	14,8	654
„ 32 Std. gemahlen . . .	389	100	bis 100	578
Linters „H“ unbehandelt . . .	863	3,9	+ 3,6	1181
„ 16 Std. gemahlen . . .	700	12,7	4,9	1294

Die Glucosezahlen vor und nach Schwingmahlung weisen verhältnismäßig geringe Unterschiede auf, die bei Holzcellulosen durch Aufspaltung, bei Linters „H“ durch Bildung von Lactongruppen bedingt sein können. Eine Fehlerquelle durch die Beschaffenheit des Materials ist demnach nahezu ausgeschlossen.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse lassen sich nun folgendermaßen zusammenfassen:

1. Der Abbau von Cellulose in Eisessig–Mineralsäuren ergibt gegenüber gleichem Abbaugrad — gemessen am Nitrat-Polymerisations-

²⁴⁾ Vgl. hierzu noch die Arbeit von K. Hess u. W. Gramberg (Kolloid-Ztschr. 97, 87, (1941); Farbstoffabsorption bei Cellulose und ihren Mahlprodukten). Hess u. Gramberg arbeiten mit Kongorot, finden dabei Unterschiede zwischen nicht gemahlenem und gemahlenem Zellstoff. Methylenblau scheint sich demnach anders zu verhalten.

grad²⁵⁾ — in wäßrigen Mineralsäuren Cellulosen mit anderen Eigenschaften. Zunächst fällt auf, daß bei vergleichbaren Polymerisationsgraden in Eisessig-Mineralsäuren die Faserstruktur scheinbar verlorengeht. Das Material gleicht eher Cellulosen, die einem mechanischen Abbau unterworfen wurden (Abb. 2 u. 3). Daraus ergeben sich auch die unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften (höhere Löslichkeiten).

2. Abbauversuche mit Überchlorsäure in Eisessig ergeben eine starke Zunahme der Glucosezahl. Es konnte noch nicht einwandfrei festgestellt werden, ob dies durch Decarboxylierung oder Lactonisierung erfolgt. Es ist anzunehmen, daß beide Reaktionen stattfinden.

3. Abbauversuche mit Schwefelsäure in Eisessig ergeben:

- a) Absorptive Bindung von Schwefelsäure an die Cellulose,
- b) Einbau der Schwefelsäure in die Cellulose,
- c) Decarboxylierung bzw. Lactonisierung der vorhandenen Carboxylgruppen.

Durch diese 3 Reaktionen werden die Eigenschaften der Cellulose wesentlich verändert und müssen anders sein, als beim Abbau mit Überchlorsäure, sowie mit wäßrigen Mineralsäuren.

4. Alle Abbaureihen zeigen, daß sich Faserzellulosen anders verhalten als Holzzellulosen.

5. Die Löslichkeit ist stärker abhängig von dem physikalischen und chemischen Zustand der Faser als vom Polymerisationsgrad.

6. Bei allen Abbaureihen wurden funktionelle Zusammenhänge zwischen Säurekonzentration, Temperatur und Zeit festgestellt.

Vorliegende Versuchsergebnisse zeigen, mit welchen Reaktionsmöglichkeiten man beim Abbau von Cellulose in Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren zu rechnen hat. Wir glauben jedoch, daß mit den bisher aufgezeigten Untersuchungen noch nicht alle Reaktionsbedingungen genügend erfaßt sind. In diesem Zusammenhang haben wir deshalb begonnen, die auftretenden Quellungserscheinungen in den Reaktionsflüssigkeiten zu studieren, welchen unter Umständen eine ähnliche Bedeutung zuzumessen ist, wie der Alkaliquellen bei der Herstellung von Alkalicellulose. In einer späteren Arbeit soll einmal darauf näher eingegangen werden.

Es steht zu erwarten, daß weitere Untersuchungen in dieser Richtung Möglichkeiten bieten, den noch recht problematischen Chemismus der Cellulosereaktionen aufzuklären.

²⁵⁾ Auf Cuoxam-Polymerisationsgradbestimmungen, welche zum Vergleich durchgeführt wurden, ist zu Beginn bereits hingewiesen worden (vgl. S. 60).