

hol verestert hatte. Die Acrylsäure ging dann während des Eintauchens in die wäßrige Lösung über, wie das auch durch deren saure Reaktion festgestellt wurde. — Einige Harzplatten erlitten bereits in den ersten Tagen eine starke Gewichtsabnahme, andere leisteten der Wasseraufnahme gegenüber zunächst einen großen Widerstand, so daß die Gewichtsverluste nur unbedeutend waren. Trotzdem wurden die Harzplatten dann, nachdem die Wassereinwirkung einmal eingesetzt hatte, um so schneller zersört.

Gewichtszunahme beim Eintauchen in Wasser wurde bisweilen bei Harzplatten festgestellt, ädie sich als verhältnismäßig widerstandsfähig gegenüber der Wassereinwirkung erwiesen. Das aufgenommene Wasser läßt sich durch nochmaliges Trocknen leicht entfernen. Dies gilt für den Versuch 24., bei dem die Harzplatte neben H.-F.-Harz und Acrylsäure nur einen Zusatz von Butylalkohol ohne ein Kondensationsmittel erhalten hatte. Hier betrug die Wasseraufnahme nach 24 Stunden 0,16% und nach 3 Tagen 0,48%, um dann konstant zu bleiben.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Wasseraufnahme für ein nicht modifiziertes Carbamidharz in 24 Stunden bei 20° 1,5% und bei Plexiglas 0,17% beträgt.

Bei der Ausführung der Untersuchungen erfreuten wir uns der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Reichsamts für Wirtschaftsausbau, denen wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Reaktionsfähigkeit nativer Cellulosen in Abhängigkeit von den Carboxylgruppen

A. Marschall u. H. Stauch

(Eingegangen am 8. Mai 1944)

Spinnstofffabrik Zehlendorf im Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.,
Berlin-Zehlendorf

Man ist sich heute bei der Kennzeichnung von nativen Cellulosen in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit darüber klar, daß die bisher üblichen analytischen Daten allein keinen genügenden Anhaltspunkt geben. Es müssen also physikalische, physikalisch-chemische sowie rein chemische Zustände¹⁾ noch in Betracht gezogen werden, die weitgehenden Einfluß auf die Reaktionsweise der Cellulose haben.

Es ist schon lange bekannt, daß im Cellulose-Molekül, wenn oft auch vor wenige, doch stets Carboxylgruppen vorkommen [siehe die Arbeiten nun E. Schmidt und Mitarbeiter,²⁾ H. Staudinger und E. Huse-

¹⁾ Die sogenannte biologische Struktur sei hier miteinbezogen.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2037 (1934); **68**, 542 (1935); **70**, 2345 (1937); Cellulose-Chemie **13**, 129 (1932).

mann³⁾ und E. Husemann und O. H. Weber⁴⁾]. Infolge der geringen Zahl dieser Gruppen, die z. B. durch Verbrennungsanalyse nicht bestimmbar sind, hat man dem Einfluß dieser Gruppe auf Umsetzungsreaktionen der Cellulose wenig Beachtung geschenkt bzw. ihn vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit soll aufgrund experimenteller Versuche zunächst der Nachweis erbracht werden, daß zumindest für die Veresterungsreaktion den Carboxylgruppen in der Cellulose eine nicht unwesentliche Bedeutung zukommt. In einer früheren Arbeit⁵⁾ wurde der Abbau nativer Cellulosen in Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren verfolgt und dabei nicht nur die strukturelle Veränderung, sondern vor allem das unterschiedliche chemische Verhalten dieser abgebauten Cellulosen einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Es hat sich dabei gezeigt, daß zwischen dem Abbau nativer Cellulosen in Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure ein prinzipieller Unterschied besteht. Während der Carboxylgruppengehalt in Eisessig-Schwefelsäure abgebauten Cellulosen im Verlaufe der Reaktion je nach Stärke der angewandten Schwefelsäure eine langsame oder rasche Zunahme erfährt, tritt in Eisessig-Überchlorsäure eine Abnahme ein. Eine Erklärung für dieses grundsätzlich verschiedene chemische Verhalten der beiden Säuren in essigsaurer Lösung wurde bereits gegeben,⁶⁾ doch konnte seinerzeit nicht einwandfrei festgestellt werden, ob für die bei Eisessig-Überchlorsäure auftretenden Veränderungen im Cellulose-Molekül eine Decarboxylierung oder eine Lactonisierung der Carboxylgruppen verantwortlich zu machen sei. Eine Feststellung war jedoch einwandfrei: daß durch den Eisessig-Schwefelsäure-Abbau infolge Eintritts von SO_3H -Gruppen in das Cellulose-Molekül veränderte Reaktionseigenschaften gegeben sind.

In der folgenden Arbeit sollen nun diese ersten Untersuchungen eine Ergänzung erfahren. Hierzu war es notwendig:

I. den Abbau nicht nur in Eisessig sondern auch in wässrigem Medium zu untersuchen;

II. die Frage, ob Lactonisierung oder Decarboxylierung der Cellulose erfolgt, zu entscheiden;

III. die Reaktionsfähigkeit der Cellulosen zu überprüfen und mit den bisherigen Erkenntnissen in Beziehung zu bringen;

IV. zur Frage der Carboxylgruppen-Bestimmung in der Cellulose einige zusätzliche Versuche durchzuführen.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1451 (1937).

⁴⁾ J. prakt. Chem. 159, 334 (1942).

⁵⁾ Marschall u. Stauch, J. makr. Chem. 1, 55 (1943).

I. Abbau von Cellulosen mit verschiedenen Säuren im wässrigen Medium.

Früher⁶⁾ konnte gezeigt werden, daß der Carboxylgehalt⁷⁾ von Cellulosen auch durch Abbau mit wässriger Überchlorsäure im gleichen Sinne wie durch Einwirkung von Eisessig-Überchlorsäure verändert wird.

Um diese Feststellung zu erhärten, wurde der Abbau in wässriger Überchlorsäure wiederholt und die Untersuchung auf einige weitere Säurelösungen ausgedehnt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Veränderung der Glucosezahl⁸⁾ nach Abbau von Kunstseidenzellstoff B 99 mit verschiedenen wässrigen Säuren ($T = 40^\circ \text{C}$).

| Reaktionsdauer (Stunden) | Abbau mit | | | | | | | |
|-----------------------------|----------------------------|-------------|--------------------|-------------|-----------------|-------------|-------------------|-------------|
| | $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ | | $2n \text{HClO}_4$ | | $2n \text{HCl}$ | | $2n \text{HNO}_3$ | |
| | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl |
| 0 | 897 | 697 | 897 | 697 | 897 | 697 | 897 | 697 |
| 4 | 705 | 702 | 582 | 700 | 650 | 718 | 745 | 708 |
| 15 | 641 | 712 | 518 | 735 | 515 | 723 | 655 | 718 |
| 48 | 558 | 726 | 420 | 759 | 463 | 765 | 440 | 756 |
| 72 | 505 | 729 | 332 | 788 | 405 | 774 | 289 | 760 |

Tabelle 2.

Veränderung der Glucosezahl nach Abbau von Linters „K“ mit verschiedenen wässrigen Säuren ($T = 40^\circ \text{C}$).

| Reaktionsdauer (Stunden) | Abbau mit | | | | | | | |
|-----------------------------|----------------------------|-------------|--------------------|-------------|-----------------|-------------|-------------------|-------------|
| | $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ | | $2n \text{HClO}_4$ | | $2n \text{HCl}$ | | $2n \text{HNO}_3$ | |
| | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl |
| 0 | 1780 | 2005 | 1780 | 2005 | 1780 | 2005 | 1780 | 2005 |
| 4 | 753 | 2475 | 518 | 2532 | 617 | 2858 | 660 | 2174 |
| 15 | 499 | 2662 | 295 | 3476 | 350 | 2946 | 380 | 2346 |
| 48 | 317 | 2721 | 252 | 3584 | 200 | 3063 | 180 | 2682 |
| 72 | 234 | 2835 | 238 | 3741 | 161 | 3071 | 159 | 3046 |

Es tritt somit nicht nur bei Abbau mit wässriger Überchlorsäure, sondern auch mit anderen wässrigen Säurelösungen eine Zunahme der

⁶⁾ Marschall u. Stauch, a. a. O.

⁷⁾ Die Ermittlung des Carboxylgehaltes — entsprechend dem reziproken Wert der Glucosezahl — erfolgte stets nach der von O. H. Weber [J. prakt. Chem. 158, 33 (1941)] ausgearbeiteten Reversibel-Methylenblau-Methode; hierzu sollen am Ende der Arbeit einige ergänzende Versuche mitgeteilt werden (Abschnitt IV, S. 108).

⁸⁾ Glucosezahl entspricht Glucosereste/Carboxylgruppe.

Glucosezahl ein. Vergleicht man jedoch die verschieden abgebauten Cellulosen unter Berücksichtigung gleicher Polymerisationsgrade, so liegen die Werte der Überchlorsäure-Behandlung stets am höchsten.

Von besonderem Interesse ist der Abbau mit Schwefelsäure. Diese Säure übt in wässriger Lösung eine andere Wirkung auf die Cellulose aus als in essigsaurer. Unter den letztgenannten Reaktionsbedingungen erfolgt der für diesen Abbau charakteristische Eintritt von SO_3H -Gruppen, sowie eine absorptive Bindung von Schwefelsäure an das Cellulose-Molekül; somit eine Abnahme der Glucosezahl.

In diesem Zusammenhang sei wieder auf das verschiedene Verhalten von Holz- und Faserzellulosen nicht nur bei Abbau mit Eisessig-Schwefelsäure, bzw. Überchlorsäure, sondern auch mit wässrigen Säuren hingewiesen. Linters „K“ erfährt eine weitaus stärkere Abnahme der Carboxylgruppen, während bei Kunstseidenzellstoff die chemischen Veränderungen nur in geringerem Umfang festzustellen sind.

Man wird nun mit Recht einwenden, ob in wässrigen sauren Lösungen die aufgrund der Methylenblauzahl ermittelte Abnahme der Carboxylgruppen überhaupt eine Lactonisierung ist. Im allgemeinen erfolgt letztere Reaktion in Abwesenheit von Wasser, meist sogar in Gegenwart wasserentziehender Mittel. Es könnte daher vielleicht folgendes eintreten: 1. die Säurebehandlung der Cellulosen bedingt eine physikalisch-chemische Veränderung der Cellulose, wodurch die Absorption von Methylenblau verändert wird, oder 2. die nach dem Abbau säurefrei gewaschene Cellulose neigt beim Trocknen mehr oder weniger stark zur Lactonisierung.

Hierzu wurden entsprechende Versuche durchgeführt, doch soll erst im nächsten Abschnitt darauf eingegangen werden.

IIa. Lactonisierung oder Decarboxylierung.

Zur Klarstellung der Frage, ob die beim vorhergenannten Abbau der Cellulose beobachtete Abnahme des Carboxylgehaltes mit einer Abspaltung von Kohlendioxyd oder einer Lactonisierung zu erklären sei, wurden die Glucosezahlen verschiedener mit Säuren abgebauter Cellulosen vor und nach einer kurzen alkalischen Kochung bestimmt. Im Falle einer CO_2 -Abspaltung dürften sich diese Werte nicht wesentlich voneinander unterscheiden, während bei Vorliegen lactonisierter Carboxylgruppen Aufspaltung des Lactonringes und damit eine Erniedrigung der Glucosezahl eintreten müßte. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Veränderung der Glucosezahl verschieden abgebauter Cellulosen nach Einwirkung wässriger Alkalien.

| Cellulose | Vor alkal. Kochg. | | Nach Kochg. mit 5%-ger NaOH | | Nach Kochg. mit 1%-ger Na ₂ CO ₃ | |
|---|-------------------|-------------|-----------------------------|-------------|--|-------------|
| | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl | D. P. | Glucosezahl |
| Kunstseidenzellst. unbeh. . . | 897 | 697 | 862 | 492 | — | — |
| --- abgebaut m. CH ₃ COOH + 2% HClO ₄ | 392 | 907 | 360 | — | 385 | 742 |
| --- abgebaut m. CH ₃ COOH + 2% H ₂ SO ₄ | 329 | 654 | 320 | 476 | 316 | 457 |
| Edelzellst. ⁹⁾ unbeh. | 1080 | 900 | 1053 | 692 | — | — |
| --- abgebaut m. CH ₃ COOH + 2% HClO ₄ | 214 | 1042 | 206 | 674 | 218 | 1228 |
| --- abgebaut m. CH ₃ COOH + 2% H ₂ SO ₄ | 391 | 618 | 361 | 568 | 370 | 563 |
| Linters „K“ ¹⁰⁾ unbeh. | 1780 | 2005 | — ¹¹⁾ | — | — | — |
| --- abgebaut m. CH ₃ COOH + 1% HClO ₄ | 270 | 3270 | 242 | 578 | 278 | 2628 |
| --- abgebaut m. CH ₃ COOH + 1% H ₂ SO ₄ | 217 | 768 | 204 | 716 | 215 | 727 |

Es tritt somit tatsächlich eine Lactonisierung der Carboxylgruppen bei Abbau von Cellulosen mit Eisessig-Überchlorsäure ein, die durch eine kurze Kochung (10 Minuten) mit 5%-iger Natronlauge wieder aufgehoben werden kann.

Wie ersichtlich liegen die Werte zum Teil tiefer als jene des Ausgangsmaterials. Unterwirft man jedoch auch die unbehandelte Cellulose der gleichen alkalischen Behandlung, so tritt ebenfalls eine Erniedrigung der Glucosezahl ein. Es liegen somit schon im Ausgangsmaterial lactonisierte Carboxylgruppen vor. Vergleicht man nun diese Werte mit denen des abgebauten Cellulosematerials nach entsprechender Aufspaltung der Lactonringe, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Glucosezahlen.

Bei geringer Lactonisierung genügt auch eine Kochung mit 1%-iger Na₂CO₃-Lösung, um den Lactonring aufzuspalten, doch ist diese Verseifungsart bei Cellulosen mit hoher Glucosezahl, wie z. B. Linters „K“, nur unvollständig.

⁹⁾ Edelzellstoff Alphalint, Wildshausen.

¹⁰⁾ Linters „K“ Költnische Baumwollbleicherei, Köln.

¹¹⁾ Für entsprechende Versuche stand uns nur eine Linters „K I“ mit einer Glucosezahl von 1000 zur Verfügung. Der Wert erniedrigte sich nach alkal. Behandlung auf 975.

Vergleichsweise sind auch Glucosezahlen vor und nach alkalischer Behandlung von Cellulosen mit angeführt, die mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt worden waren. Diese Werte zeigen im Gegensatz zu den Überchlorsäure-Cellulosen keine auffallenden Unterschiede; ein Beweis dafür, daß nur bei Abbau mit Überchlorsäure eine Lactonisierung der Carboxylgruppen stattgefunden hat.

IIb. Lactonisierung von oxydierten Cellulosen.

Um die Lactonisierungsreaktion noch zu erhärten, wurden Cellulosen mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure-Lösung¹²⁾ oxydiert. Die so erhaltenen carboxylreichen Cellulosen wurden mit Eisessig-Überchlorsäure lactonisiert, dazu vergleichsweise auch mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt. Es ergaben sich folgende Werte vor und nach Aufspaltung der Lactongruppen:

Tabelle 4.

Veränderung der Glucosezahl von mit 2%-iger $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oxydierten Cellulosen nach Abbau mit $CH_3COOH - HClO_4$ - bzw. $CH_3COOH - H_2SO_4$.

| Cellulose | D. P. | Glucosezahl | Nach Kochg. m. 5%-iger NaOH | |
|---|-------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
| | | | D. P. | Glucosezahl |
| Kunstseidenzellst. oxydiert m. 2%-ig. | | | | |
| $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ | 307 | 342 | 312 | 336 |
| — behandelt m. $CH_3COOH - HClO_4$ (2%) .. | 268 | 717 | 272 | 360 |
| — behandelt m. $CH_3COOH - H_2SO_4$ (2%) .. | 240 | 632 | 255 | 356 |
| Edelzellstoff oxydiert m. 2%-ig. | | | | |
| $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ | 247 | 573 | 236 | 531 |
| — behandelt m. $CH_3COOH + HClO_4$ (2%) .. | 227 | 1290 | 208 | 523 |
| — behandelt m. $CH_3COOH + H_2SO_4$ (2%) .. | 204 | 1296 | 211 | 501 |
| Linters „K“ oxydiert m. 2%-ig. | | | | |
| $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ | 343 | 923 ¹³⁾ | 325 | 386 ¹³⁾ |
| — behandelt m. $CH_3COOH + HClO_4$ (2%) .. | 282 | 1168 | 251 | 376 |
| — behandelt m. $CH_3COOH + H_2SO_4$ (2%) .. | 241 | 1069 | 230 | 382 |

Bei den untersuchten oxydierten Cellulosen tritt auch durch Eisessig-Schwefelsäure eine Lactonisierung der Carboxylgruppen ein. Es werden demnach durch den Oxydationsvorgang in das Cellulosemolekül nicht nur zusätzlich Carboxylgruppen eingeführt, sondern die Cellulose

¹²⁾ (2% $K_2Cr_2O_7 + 0,5\% H_2SO_4$).

¹³⁾ Bei Linters tritt gegenüber den beiden Zellstoffen schon beim Ausgangsstoff eine Lactonisierung ein, sodaß dieser gegenüber den nachfolgenden Behandlungen kaum einen wesentlichen Unterschied in der Glucosezahl zeigt. Der Unterschied Faser-Holz-Cellulosen ist auch hier wieder zu erkennen.

erfährt weitere chemische Veränderungen, die andere Reaktionsmöglichkeiten ergeben.

Somit konnte zwischen dem oxydierten und dem Ausgangs-Material ein charakteristischer Unterschied festgestellt werden.

III. Prüfung des Zusammenhanges zwischen Lactonisierung und Trocknung der Cellulose.

Im Abschnitt I war bereits darauf hingewiesen worden, daß die bei Abbau mit wässerigen Säuren beobachtete Abnahme der Carboxylgruppen entweder mit einer physikalisch-chemischen Veränderung der Cellulose erklärt werden kann, wodurch die Methylenblau-Adsorption verändert wird, oder aber daß die säurefrei gewaschene Cellulose beim Trocknen mehr oder weniger stark zur Lactonisierung neigt.

Durch eine Versuchsreihe sollte diese Frage geklärt werden und zwar wurde:

a) Die Glucosezahl eines Zellstoffs nach Abbau mit wässriger HClO_4 vor und nach dem Trocknen bestimmt;

b) die Glucosezahl verschiedener Cellulosen, deren Lactongruppen durch alkalische Behandlung aufgespalten worden waren, vor und nach dem Trocknen bestimmt.

Eine Gegenüberstellung dieser Werte findet sich in Tabelle 5.

Tabelle 5.

Glucosezahlen verschieden behandelter Cellulosen vor und nach Trocknung des Materials.

| Cellulose | Glucosezahl | | |
|--|--------------------|-----------------------|------------------------|
| | vor der Behandlung | nach der Behandlung | |
| | Ausgangsmaterial | vom feuchten Material | vom trockenen Material |
| a) { Kunstseidenzellstoff | 697 | 703 | 697 |
| | | 724 | 720 |
| 4 Std. abgebaut m. $2n \cdot \text{HClO}_4 \dots$ | 697 | | |
| 15 Std. abgebaut m. $2n \cdot \text{HClO}_4 \dots$ | | | |
| b) { Kunstseidenzellstoff | 697 | 467 | 452 |
| | 734 | 688 | 659 |
| | 1000 | 1008 | 998 |
| Edelzellstoff | | | |
| Linters „K 1“ | | | |

Es zeigt sich, daß sowohl bei Versuchsreihe a) wie b) keine Lactonisierung durch den Trocknungsvorgang erfolgt. Somit tritt die Veränderung der Reaktionsfähigkeit der Cellulose schon durch die Säurebehandlung allein ein; auch die Lactonisierung, die wie vorher gezeigt wurde, rückgängig gemacht werden kann.

III. Prüfung der Reaktionsfähigkeit von mit Säuren abgebauten Cellulosen.

Nachdem festgestellt worden war, daß die Carboxylgruppen in den Cellulosen durch Schwefel- bzw. Überchlorsäure verschieden beeinflusst werden, ergab sich die Frage, ob diese Veränderung im Cellulosemolekül auch für die verschiedenen Reaktionen der Cellulose von Bedeutung sein könnte.

Wir wenden uns zunächst der Veresterungs-Reaktion zu. Hier ist es notwendig einmal einige bekannte Tatsachen aus dem Gebiet der Celluloseacetylierung zu streifen.

Es ist allgemein in der Literatur¹⁴⁾ ¹⁵⁾ bekannt, daß man mit Schwefelsäure als Katalysator einwandfrei gut lösliche Cellulose-triacetate herstellen kann. Acetylierung mit Überchlorsäure führt ebenfalls zu Triacetaten, die jedoch nicht die gute Löslichkeit aufweisen, wie Schwefelsäure-Acetate. Wenn auch die Acetylierungsreaktion bei Anwesenheit von Überchlorsäure selbst sehr rasch verläuft, so ergeben sich hier bei homogener Acetylierung doch Triacetatlösungen, welche nicht vollkommen klar und durchsichtig erscheinen.

Es wäre nun denkbar, daß diese unterschiedlichen Erscheinungen durch die bei dem Acetylierungsprozeß eintretende verschiedene Beeinflussung der Carboxylgruppen entsprechend dem angewandten Katalysator bedingt sind, nämlich

1. bei Acetylierung unter Anwendung von Schwefelsäure Zunahme der Carboxylgruppen unter gleichzeitiger Einführung von SO_3H -Gruppen in das Cellulosemolekül;¹⁶⁾

2. bei Acetylierung unter Anwendung von Überchlorsäure Lactonisierung der Carboxylgruppen und somit eine dreidimensionale Vernetzung im Cellulosemolekül.

Wir wählen das Wort Lactonisierung für diese Reaktion, wenn auch weniger oft eine innermolekulare Ringbildung erfolgen dürfte, als eine Vernetzung zwischen benachbarten Glucoseresten. In letzterem Falle müßte man von einer Veresterung sprechen. Um jedoch die aufgezeigte Reaktion gegenüber der normalen Veresterung begrifflich abzugrenzen, wurde diese spezielle Reaktion der Cellulose unter dem Wort „Lactonisierung“ erfaßt.

Dieser prinzipielle Unterschied in der Einwirkung der beiden Katalysatoren auf das Cellulosemolekül läßt die Schlußfolgerung zu, daß unter gleichen Reaktionsbedingungen

¹⁴⁾ D. Krüger, E. Tschirsch, *Mell.* **13**, 541 (1932).

¹⁵⁾ D. Krüger, W. Roman, *B* **69**, 1830 (1936).

¹⁶⁾ Z. SO_3H könnte sich gegenüber Methylblau wie Z. COOH verhalten.

a) bei Acetylierung mit Schwefelsäure bei langsamerem Reaktionsverlauf eine bessere Lösung des Triacetates erhalten wird;

b) bei Acetylierung mit Überchlorsäure unter rascherem Reaktionsverlauf jedoch eine schlechtere Löslichkeit erreicht wird, da infolge dreidimensionaler Vernetzung im Cellulosemolekül keine so vollkommene micellare, bzw. molekular-disperse Auflösung des Triacetates erfolgen kann.

Man kann nun die Vorteile der beiden Katalysatoren durch Anwendung eines Katalysatorgemisches auswerten, wodurch bei möglichst geringem Abbau der Cellulose und rascher Acetylierung auch klare und gut lösliche Triacetate entstehen.

Um diese theoretischen Überlegungen zu erhärten, wurden 2 Versuchsreihen und zwar:

a) mit Edlezellstoff;

b) mit Linters

durchgeführt.

Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wurden die beiden Cellulosen¹⁷⁾

1. unter Anwendung von H_2SO_4 ;

2. unter Anwendung von $HClO_4$;

3. unter Anwendung von Katalysatorgemisch (H_2SO_4 — $HClO_4$) homogen acetyliert und die Acetylcellulosen hinsichtlich Polymerisationsgrad und Auflösung (Durchsichtigkeit) näher charakterisiert.

Lösung des Triacetates. Vollkommen gut durchacetylierte Lösungen zeigen eine große Sichtigkeit. Liegen kolloide bis unvollständig gelöste Triacetate vor, so erscheinen die Lösungen mehr oder weniger trübe. Man kann nun mit Hilfe einer einfachen Bestimmung der Durchsichtigkeit einen schnellen Überblick über den Verlauf der Veresterungsreaktion erhalten. Sie wird folgendermaßen ausgeführt:

In ein zylindrisches unten geschlossenes Rohr von 220 cm Länge und 2 cm Durchmesser, welches von unten durch eine elektrische Lichtquelle beleuchtet wird, gießt man so viel des mit gleichen Volumteilen Ejsessig verdünnten Acetylierungsproduktes, bis ein am Boden des Glases befindlicher schwarzer Punkt für das Auge unsichtbar erscheint. Unter Durchsichtigkeit wird diese so ermittelte Schichthöhe in mm verstanden.

Die gleichen Versuchsreihen wurden an den beiden oben genannten Cellulosen nach vorhergehendem Abbau mit

¹⁷⁾ Es wird bei Schwefelsäure und Überchlorsäure auf die unterschiedliche Reaktionsdauer hingewiesen. Versuche haben ergeben, daß Einstellung auf die gleiche Reaktionsdauer an den vorliegenden Erkenntnissen nichts ändert.

- a) Eisessig — Schwefelsäure;
 b) Eisessig — Überchlorsäure

durchgeführt.

In Tabelle 6 und 7 sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt:

Tabelle 6.

Homogene Acetylierung von Edelmetall (Alphalint) unter Anwendung verschiedener Katalysatoren.

| Cellulose | Glucose- zahl vor Ace- tylierung | Acetylierungsprodukt | | |
|--|---|----------------------|--------------------------|----------------------------------|
| | | $\eta_{sp}/c^{18)}$ | Re- aktions- dauer | Durch- sichtig- keit mm |
| a) { Unbehand. Material (P. Gr. 1080) Acetylierg. m.: H ₂ SO ₄ ¹⁹⁾ HClO ₄ ¹⁹⁾ H ₂ SO ₄ — HClO ₄ ¹⁹⁾ | 734 | 0,118 | 30 Min. | 210 |
| | 734 | 0,212 | 15 Min. | 62 |
| | 734 | 0,197 | 15 Min. | > 220 |
| | | | | |
| b) { m. CH ₃ COOH + 1% H ₂ SO ₄ abge- bautes Mat. P. Gr. 263, acetyl. m.: H ₂ SO ₄ HClO ₄ H ₂ SO ₄ — HClO ₄ | 410 | 0,050 | 30 Min. | > 220 |
| | 410 | 0,130 | 15 Min. | 215 |
| | 410 | — | 15 Min. | 210 |
| | | | | |
| c) { m. CH ₃ COOH + 1% HClO ₄ abge- bautes Mat. P. Gr. 341, acetyl. m.: H ₂ SO ₄ HClO ₄ H ₂ SO ₄ — HClO ₄ | 870 | 0,169 | 30 Min. | 190 |
| | 870 | 0,183 | 15 Min. | 147 |
| | 870 | 0,188 | 15 Min. | 160 |
| | | | | |

In diesem Zusammenhang war es von Interesse, ob der Abbau im wässrigen Medium den gleichen Einfluß auf die Veresterungsreaktion ausübt. Die Acetylierungen wurden jedoch nur mit Schwefelsäure-Katalysator durchgeführt, da es nur darauf ankam Unterschiede zwischen dem unbehandelten und dem mit verschiedenen Säuren abgebauten Cellulosematerial aufzuzeigen.

Die Versuchsergebnisse einiger solcher Reihen sind in Tabelle 8 zusammengestellt:

¹⁸⁾ Die Viskosität wurde in Eisessig gemessen.

¹⁹⁾ Es wurden angewandt: 1/100 Mol H₂SO₄, bzw. HClO₄, 0,85/100 Mol Katalysatorgemisch H₂SO₄ — HClO₄ (4 : 1) berechnet auf Gesamt-Acetylierungslösung. Bei dem Katalysatorgemisch wurde die Gesamtkatalysatorkonzentration gegenüber der Einzelkonzentration der angewandten Säuren herabgesetzt, um nicht unter die Reaktionsgeschwindigkeit der Überchlorsäure-Acetylierung zu kommen

Tabelle 7.
Homogene Acetylierung von Linters „K 1“ unter Anwendung verschiedener Katalysatoren.

| Cellulose | Glucose- zahl vor Acetylie- rung | Acetylierungsprodukt | | |
|--|---|----------------------|--------------------------|----------------------------------|
| | | η_{sp}/c^{20} | Re- aktions- dauer | Durch- sichtig- keit mm |
| a) { Unbeh. Material P. G. = 1632 Ace- tylierg. m.: H ₂ SO ₄ HClO ₄ H ₂ SO ₄ + HClO ₄ | 1000 | 0,177 | 30 Min. | > 220 |
| | 1000 | 0,197 | 15 Min. | 100 |
| | 1000 | 0,194 | 15 Min. | > 220 |
| b) { mit CH ₃ COOH + 1% H ₂ SO ₄ abge- bautes Mat. P. Gr. 242 Acetyl. m.: H ₂ SO ₄ HClO ₄ H ₂ SO ₄ + HClO ₄ | 565 | 0,117 | 15 Min. | > 220 ²¹⁾ |
| | 565 | 0,182 | 15 Min. | > 220 ²¹⁾ |
| | 565 | 0,176 | 15 Min. | > 220 ²¹⁾ |
| c) { mit CH ₃ COOH + 1% HClO ₄ abge- bautes Mat. P. Gr. 498 Acetyl. m.: H ₂ SO ₄ HClO ₄ H ₂ SO ₄ + HClO ₄ | 1880 | 0,050 | 15 Min. | 220 ²¹⁾ |
| | 1880 | 0,181 | 15 Min. | 175 ²¹⁾ |
| | 1880 | 0,187 | 15 Min. | 196 ²¹⁾ |

Tabelle 8.
Homogene Acetylierung von Edzellstoff und Linters „K“ mit H₂SO₄ nach Abbau mit verschiedenen Säurelösungen (Vergleich mit CH₃COOH + H₂SO₄ bzw. CH₃COOH + HClO₄).

| Cellulose | Pol. Grad vor d. Ace- tylierg. | Acetylierungsprodukt | |
|--|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| | | Reaktions- dauer | Durchsich- tigkeit mm |
| Edzellstoff, unbehandelt | 1170 | 45 Min. | 169 |
| — abgeb. m. 2n H ₂ SO ₄ | 371 | 20 Min. | 120 |
| — abgeb. m. 2n HClO ₄ | 335 | 30 Min. | 135 |
| — abgeb. m. 1n HCl | 389 | 25 Min. | 152 |
| — abgeb. m. CH ₃ COOH + 2% H ₂ SO ₄ | 391 | 20 Min. | 220 |
| — abgeb. m. CH ₃ COOH + 2% HClO ₄ | 311 | 10 Min. | 220 |
| Linters „K“, unbehandelt | 1780 | 60 Min. | 132 |
| — abgeb. m. 2n H ₂ SO ₄ | 309 | 35 Min. | 162 |
| — abgeb. m. 2n HClO ₄ | 296 | 35 Min. | 110 |
| — abgeb. m. 1n HCl | 345 | 40 Min. | 130 |
| — abgeb. m. CH ₃ COOH + 1% H ₂ SO ₄ | 352 | 35 Min. | 205 |
| — abgeb. m. CH ₃ COOH + 1% HClO ₄ | 302 | 10 Min. | 154 |

²⁰⁾ Siehe a. a. O.

²¹⁾ Bei diesen Acetylierungsprodukten wurden zur Bestimmung der Durchsichtigkeit von einer Verdünnung mit gleichen Volumteilen Eisessig abgesehen, da die Lösungen an und für sich schon sehr klar sind. Man hätte bei Versuch a) in gleicher Weise verfahren sollen wie bei b) und c).

Die in Tabelle 6, 7 u. 8 mitgeteilte Versuchsergebnisse bestätigen eindeutig die vorgenannten Überlegungen, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

1. Die unbehandelten Cellulosen ergeben bei Acetylierung mit Überchlorsäure bei kürzerer Reaktionsdauer und geringstem Abbau die schlechteste Auflösung des Acetylierungsproduktes, während bei Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator gute Lösung, aber ein stärkerer Abbau entsprechend der längeren Acetylierungsdauer erzielt wird.

2. Die vorher mit Schwefelsäure abgebauten Cellulosen zeigen besonders bei Edzellstoff die unter 1. angeführten unterschiedlichen Reaktionsmerkmale in noch auffallenderem Maße. Bei Acetylierung mit Schwefelsäure ergeben diese äußerst helle und durchsichtige Acetylierungsprodukte. Auch das mit HClO_4 acetylierte Produkt besitzt eine weitaus bessere Durchsichtigkeit, als das unter gleichen Bedingungen acetylierte Ausgangsmaterial.

3. Die vorher mit Überchlorsäure abgebauten Cellulosen zeigen die analogen Unterschiede bei der Acetylierung wie unter 1. und 2. Wie erwartet, zeichnen sich die mit Überchlorsäure gewonnenen Acetylierungsprodukte durch eine weitaus schlechtere Durchsichtigkeit aus, als die unter gleichen Bedingungen acetylierten, jeweils mit H_2SO_4 abgebauten, Cellulosen.

4. Unter Anwendung des Katalysatorgemisches (Schwefelsäure-Überchlorsäure) werden innerhalb der Versuchsreihen die besten Ergebnisse in Bezug auf Reaktionsdauer, Viskosität und Durchsichtigkeit erzielt. Es tritt somit ein nahezu idealer Ausgleich der bei Anwesenheit von nur einer Säure auftretenden nachteiligen Begleiterscheinungen im Verlaufe der Acetylierungsreaktion ein.

5. Der Abbau in wässriger Lösung führt zur Erhöhung der Glucosezahlen, wobei mit HClO_4 der höchste Wert erzielt wird. Die Acetylierungsreaktion ergab analog der vorgenannten Versuchsergebnisse mit höheren Glucosezahlen schlechtere Auflösung (niedrige Durchsichtigkeit). Salzsäureabbau in wässriger Lösung liegt zwischen Überchlorsäure- und Schwefelsäureabbau bezüglich der Veränderung der Glucosezahlen. Die Acetylierungsdaten liegen entsprechend.

Der Zusammenhang zwischen Carboxylgruppengehalt und Löslichkeit konnte noch durch eine weitere Versuchsreihe erhärtet werden.

Linters wurden einmal unter Anwendung von Schwefelsäure, das andere Mal mit Überchlorsäure homogen acetyliert. Die Fällung des Reaktionsproduktes erfolgte

1. sofort nach Beendigung der Acetylierung,
2. nach kurzer Einwirkung von 50%-iger Essigsäure,
3. nach einstündiger Einwirkung von 50%-iger Essigsäure.

Es ist anzunehmen, daß nach Beendigung der Veresterungsreaktion, vor Eintritt der Verseifungsreaktion, alle Carboxylgruppen lactonisiert vorliegen. Im Laufe der Verseifung des Triacetates werden neben den Acetylgruppen auch die Lactongruppen aufgespalten. Die gefällten Cellulose-Acetate müßten sich nun je nach Herstellung, also ob mehr oder weniger starke Lactonisierung eingetreten ist, unterscheiden.

Die Löslichkeit wurde wie folgt ermittelt: Die möglichst einheitlich gefällten Celluloseacetate wurden nach dem Auswaschen schonend bei 40° C getrocknet und hierauf mit Eisessig im Flottenverhältnis 1 : 20 während 15 Stunden geschüttelt. Anschließend wurde abzentrifugiert und der ungelöste Anteil des Celluloseacetates gewichtsmäßig erfaßt.

In Tabelle 9 sind diese Löslichkeitswerte zusammengestellt:

Tabelle 9.

Löslichkeit von Linters-Acetat mit fallendem Acetylgehalt in Eisessig.

| Linters-Acetat (m. H ₂ SO ₄ acetyliert) | Löslichkeit i. Eisessig Fl. Verh. 1:20 |
|--|--|
| Fällung des Triacetates | 91,6% |
| Fällung n. kurzer Einwirkung v. 60%-iger CH ₃ COOH | 99,0% |
| Fällung n. 1. stündig. Einwirkg. v. 60%-iger CH ₃ COOH | 99,6% |

| Linters-Acetat (m. HClO ₄ acetyl.) | Löslichkeit i. Eisessig |
|---|----------------------------|
| Fällung d. Triacetates | 10,8% |
| Fällung n. kurzer Einwirkung v. 60%-iger CH ₃ COOH | 13,2% |
| Fällung n. 1 stündg. Einwirkg. v. 60%-iger CH ₃ COOH ... | 23,8% |

Die gefundenen Daten zeigen besonders klar, daß

a) die mit Schwefelsäure hergestellten Linters-Acetate unter sonst gleichen Reaktions- und Fällungsbedingungen eine weitaus bessere Löslichkeit in Eisessig besitzen, als die Überchlorsäure-Acetate,

b) innerhalb einer Versuchsreihe die drei verschieden gefällten Cellulose-Acetate, deren Acetylgehalt entsprechend der Verseifungsdauer abnimmt, sich durch eine zunehmende Löslichkeit in Eisessig auszeichnen.

Dieser Versuch bestätigt die vorhergehende Feststellung über die Bedeutung der Carboxylgruppen für die Veresterungsreaktion.

Wenn also den Carboxylgruppen eine wesentliche Bedeutung für die Veresterungsreaktion zukommt, so ist es nicht erstaunlich, daß bei der Verarbeitung von Zellstoff anstelle von Linters Schwierigkeiten aufgetreten sind, die nunmehr erklärt werden könnten. Das Vorhandensein von fast dreimal mehr Carboxylgruppen im Zellstoff gegenüber Linters wird bei Betrachtung der vorstehender Untersuchungsergebnisse klarlegen, daß erst durch eine Aufhebung der Lactonbrücken in den Holz-Cellulosen eine einwandfreie Acetylierung erreicht werden kann und außerdem die Reaktion so geführt werden muß, daß eine Lactonisierung nur im geringsten Maße erfolgt.

Vorstehende Ergebnisse können nur einen Hinweis in einer bestimmten Richtung geben, sollen jedoch keinesfalls alle Unterschiede, die zwischen der Acetylierung von Edzellstoff und Linters bestehen können, erklären.

IV. Farbstoffaufnahme von Cellulosen und Reaktionsfähigkeit.

Die in den vorliegenden Abschnitten dargelegten Befunde sind vor allem durch Veränderung der Methylenblau-Aufnahme der Cellulose mit Hilfe der Reversibel-Methylenblau-Methode von O. H. Weber²²⁾ charakterisiert worden. Somit gibt die Methylenblau-Methode, die im wesentlichsten auf die sauren Eigenschaften der Cellulose anspricht, für eine Reihe von chemischen Reaktionen die Möglichkeit, die Cellulose in einer ihrer spezifischen Eigenschaften zu kennzeichnen.

Es war nun festzustellen, ob auch die Anfärbung mit anderen Farbstoffen in gleicher Weise Aussagen über die Reaktionsfähigkeit zuläßt. Wir haben uns zunächst einem Vergleich der Methylenblau-Aufnahme und der von Kongorot zugewandt, da letzterer Farbstoff von Hess²³⁾ für eine eingehende Untersuchung herangezogen wurde.

1. Celluloseabbau und Farbstoffaufnahme.

Hess und Gramberg²³⁾ haben bei der Kongorot-Färbung mechanisch abgebauter Cellulosen nachgewiesen, daß mit zunehmendem Abbau die Farbstoffaufnahme der Cellulose ansteigt; somit kann dieser Farbstoff uns eine Aussage über die Oberflächenveränderung der Cellulose geben. Allerdings nimmt gegenüber der errechneten Oberflächenzu-

²²⁾ Journ. pr. Chem. 158, 33 (1941).

²³⁾ Hess und Gramberg, Kolloid-Ztschr. 97, 87 (1941).

nahme um das 30fache die Farbstoffaufnahme nur verhältnismäßig gering zu (z. B. von 6 auf 25).

Betrachten wir jedoch die Farbstoffaufnahme der Cellulose bei Methylenblau-Färbung, so ergeben unsere Versuche, daß mit erfolgter Vergrößerung der Oberfläche der Faser in manchen Fällen eine Abnahme der Farbstoff-Adsorption eintritt. In der nachstehenden Tabelle 10 bringen wir die Untersuchungsergebnisse von schwinggemahlener Cellulose, wie sie auch Hess und Gramberg untersucht hatten, an denen wir Kongorot- und Methylenblau-Anfärbungen durchführten.

Tabelle 10.

Bestimmung der Methylenblau- bzw. Kongorot-Aufnahme von verschiedenen Cellulosen nach mechanischer Schwingmahlung.

| Cellulose | D. P. | mg MB/100 mg Cellulose | Glucose- zahl |
|-----------------------------|-------|------------------------------|------------------|
| Edelzellst., unbeh. | 890 | 0,32 | 619 |
| Edelzellst., gemahlen | 495 | 0,35 | 562 |
| Kunstseidst., unbeh. | 897 | 0,28 | 697 |
| Kunstseidst., gemahlen | 389 | 0,34 | 578 |
| Linters „H“, unbeh. | 863 | 0,17 | 1181 |
| Linters „H“, gemahlen | 700 | 0,15 | 1294 |

| Cellulose | D. P. | mg KR ²⁴ /100 mg Cellulose |
|-----------------------------|-------|--|
| Edelzellst., unbeh. | 1080 | 16,2 |
| Edelzellst., gemahlen | — | 31,2 |
| Kunstseidst., unbeh. | 897 | 16,0 |
| Kunstseidst., gemahlen | 382 | 34,5 |
| Linters „K“, unbeh. | 1780 | 11,1 |
| Linters „K“, gemahlen | — | 16,9 |

Aus diesen beiden Gegenüberstellungen der Versuche geht hervor, daß die Anfärbung der Cellulose durch Methylenblau-Lösung einer anderen Gesetzmäßigkeit unterliegt, als bei Färbungen mit Kongorot. Dieser prinzipielle Unterschied kommt allein dadurch schon zum Ausdruck, daß mengenmäßig von der Cellulose etwa das 50fache an Kongorot gegenüber Methylenblau adsorbiert wird. Bei den Holzcellulosen erhalten wir durch den Mahlvorgang eine geringe Zunahme der Methylenblau-Aufnahme.

²⁴) Die Anfärbung erfolgte mit einer 2,5%-igen Kongorotlösung.

Diese deckt sich etwa mit jener Erhöhung der Farbstoffaufnahme, welche, wie in Abschnitt 2 ausführlich mitgeteilt, durch Behandlung der Cellulose mit Natronlauge erhalten wird. Es ist naheliegend, daß durch den Mahlvorgang in gleicher Weise eine Aufspaltung der Lactongruppen erreicht wird, wie durch chemische Verseifungen.

In diesem Zusammenhang kann nochmals auf den Unterschied von Holz- und Faserzellulosen hingewiesen werden, der sich nicht nur in einer geringen Abnahme der Methylenblau-Aufnahme bei schwinggemahlener Faser-Cellulose ausprägt, sondern vor allem in einer um etwa 50% geringeren Kongorot-Adsorption mechanisch abgebauter Linters gegenüber analog abgebauten Holzzellulosen (siehe Tabelle 10).

Diese Unterschiede in der Farbstoffaufnahme können vielleicht direkt in Beziehung zu dem Aufbauprinzip der Faser stehen.

2. Maximale Farbstoffaufnahme.

Bei unseren Untersuchungen hat sich gezeigt, daß einige Kunstseidenzellstoffe eine recht erhebliche Aufnahme von Methylenblau zeigen. In einer gesonderten Abhandlung, die in Zusammenarbeit mit O. H. Weber erfolgt, wollen wir auf diese Fragen näher eingehen.

In diesem Zusammenhang jedoch sei vorweg mitgeteilt, daß auch bei Methylenblau eine maximale Aufnahme des Farbstoffes erzielt werden muß, um vergleichbare Untersuchungsergebnisse zu erhalten. Wir haben bei dem Kunstseidenzellstoff B 108 mit Methylenblau-Lösungen, welche 6000 bzw. 12 000 γ 100 ccm enthielten, eine Aufnahme von 1740—1760 γ Methylenblau 0,2 g Cellulose gemessen, was einer Glucosezahl von 225—228 entspricht. In gleicher Weise versuchten wir an demselben Zellstoff die maximale Aufnahme von Kongorot zu erreichen, wobei festgestellt werden sollte, in welchem Umfang zwischen der auf Basenaustausch beruhenden Methylenblauaufnahme und der rein adsorptiven Bindung von Kongorot an die Cellulose, ein Unterschied besteht. Zu diesem Zweck wurde unter Einhaltung der von Hess und Gramberg²⁵⁾ gegebenen Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Kongorot-Aufnahme verschiedener Cellulosen folgender Versuch durchgeführt:

Zur Anwendung gelangten 4 Kongorotlösungen (KR) und zwar:

| | |
|----------------------|---------------------|
| Lösung I | 0,3125 g KR/100 ccm |
| Lösung II | 0,625 g KR/100 ccm |
| Lösung III | 1,25 g KR/100 ccm |
| Lösung IV | 2,5 g KR/100 ccm |

²⁵⁾ a. a. O.

Nach einmaliger Anfärbung von 0,1 g Kunstseidenzellstoff mit 10 ccm der oben angegebenen Farbstofflösungen (bei Gegenwart von 0,2% NaCl) unter bekannten Arbeitsbedingungen wurde nach Entfernung der überschüssigen Kongorotlösung durch Waschen mit Leitungswasser das Material nochmals mit Farbstofflösungen gleicher, höherer und niedrigerer Konzentration als der ursprünglich angewandten Kongorotlösung behandelt. (Anfärbetemperatur von 75°, sowie Anfärbedauer von 2 Stdn wurde analog der ersten Anfärbung beibehalten.) Nach dem zweiten Arbeitsgang wurde das von der Faser adsorbierte Kongorot auf bekannte Weise abgelöst und die Gesamtaufnahme Farbstoff pro 0,1 g Cellulose bestimmt, wobei sich folgende Werte ergaben (siehe Tabelle 11):

Tabelle 11.
Kongorot-Aufnahme von Kunstseidenzellstoff B 108.

| Angewandte I. Farbstofflösg. | Farbstoffadsorption | Nochmalige Behandlung mit 10 ccm KR enthaltend | | | |
|---------------------------------|---------------------|---|---------|--------|--------|
| | | 31,25 mg | 62,5 mg | 125 mg | 250 mg |
| I | mg KR/100 mg Cell. | 9,0 | 10,5 | 12,5 | 13,0 |
| II | .. | 9,4 | 11,2 | 13,0 | 14,2 |
| III | .. | 9,6 | 12,4 | 14,3 | 15,0 |
| IV | .. | 12,1 | 14,0 | 15,9 | 16,2 |

Während bei Anwendung hochkonzentrierter Methylenblaulösungen ein Sättigungszustand festgestellt werden konnte, tritt — wie aus vorliegenden Untersuchungsbefunden ersichtlich — bei Anwendung von Kongorot eine der Sättigung entsprechende Farbstoffaufnahme nicht auf. Diese Beobachtung deckt sich vollkommen mit den von Hess und Gramberg gefundenen Untersuchungsergebnissen, wonach selbst bei Anwendung höchstmöglicher Farbkonzentrationen (5%) keine Annäherung an einen Sättigungswert der Fasser mit Kongorot beobachtet werden konnte.

Es kann somit als eindeutig erwiesen gelten, daß zwischen der Anfärbung der Cellulose durch Methylenblau, bzw. Kongorot ein prinzipieller Unterschied²⁶⁾ bestehen muß, der nur mit einer verschiedenen Reaktionsweise der beiden Farbstofflösungen mit Cellulose erklärt werden kann.

D. Krüger²⁷⁾ verweist bei der Reversibilität von Methylenblau-Anfärbungen an Cellulosen insbesondere auf ihre Untersuchungen an

²⁶⁾ Eine Bestätigung für die früher durchgeführten Versuche an mit Diazomethan veresterter Cellulose; Husemann und Weber [J. prakt. Chem. **159**, 334 (1942)] u. O. H. Weber [158, 51 (1941)].

²⁷⁾ Klepzig's Textil-Ztschr. **44**, 22 (1941).

Viskose-Folien (Cellophan, Filme). Es ist hierbei festzustellen, daß sich Filme im Vergleich zu „Fasern“ aus gleichem Material auch sonst chemisch verschieden verhalten. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Arbeit über Löslichkeitsuntersuchungen an Cellulosen²⁸⁾ verwiesen, in der u. a. die Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit regenerierter Celluloseacetate von der Oberfläche des Materials näher untersucht wurde. (Siehe hierzu Tabelle 12.) Ebenso ist der Verlauf chemischer Reaktionen der Cellulose, wie Formalisierung, Acetylierung usw., in hohem Maße von der aktiven Oberfläche des Materials abhängig. [Siehe hierzu die Arbeit von H. Staudinger „Über Inclusionscellulosen“.²⁹⁾]

Tabelle 12.

Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit regenerierter Cellulosen aus einem einheitlichen Cellulose-Faser-Triacetat von der spezifischen Oberfläche des Materials.

| Material | D. P. | Alkalilöslichkeit % |
|----------------------------------|-------|---------------------|
| Fasercellulose..... | 299 | 46,1 |
| Film | 301 | 22,0 |
| Dispers gefällte Cellulose | 318 | 64,1 |

Es ist naheliegend, daß auch Unterschiede beim Ablösen des an die Cellulose chemisch gebundenen Methylenblau-Kations auftreten, je nachdem ob die Versuche an Cellulosen mit größerer oder geringerer spezifischer Oberfläche ausgeführt wurden.

Wie sich aus vorstehenden kurzen Untersuchungsbefunden ergibt, müssen demnach für Anfärbungen von Cellulose mit Methylenblau, bzw. Kongorot verschiedene chemische und physikalische Vorgänge verantwortlich gemacht werden, welche durch die basischen, bzw. sauren Eigenschaften der beiden Farbstoffe gekennzeichnet sind. Während durch Aufnahme von Methylenblau auf dem Wege des Austausches eine Salzbildung zwischen den Farbstoffkationen und sauren Gruppen der Cellulose stattfindet, beruht die Kongorot-Aufnahme auf einem rein adsorptiven Vorgang.

Dieser Unterschied prägt sich bei schwinggemahlten Cellulosen besonders deutlich aus. Während Kongorot in erhöhtem Maße auf die Oberflächenvergrößerung anspricht, sind bei Methylenblau-Anfärbungen keine wesentlichen Unterschiede zwischen ungemahlenem und mechanisch abgebautem Material festzustellen.

Wenn es sich nun bei der Aufnahme von Methylenblau in der Hauptsache um eine Reaktion der Carboxylgruppen handeln muß, so ist den-

²⁸⁾ A. Marschall, Jentgen 24, 462 (1942).

²⁹⁾ J. prakt. Chem. 161, 219 (1943).

noch eine adsorptive Bindung als Nebenreaktion nicht ganz ausgeschlossen. Diese kann jedoch nur in untergeordnetem Maße erfolgen, da die damit ermittelten Zusammenhänge mit den aufgezeigten Reaktions-eigenschaften nicht hätten nachgewiesen werden können.

In diesem Zusammenhang sei auf die von Krüger³⁰⁾ gemachte Beobachtung hingewiesen, wonach in hochkonzentrierten Methylenblau-Lösungen, wie sie üblicherweise³¹⁾ bei der Untersuchung der Methylenblau-Aufnahme von Cellulosematerialien Verwendung finden, Doppelionen ausgebildet werden können. In welchem Umfange dabei die Neigung des Methylenblaus zur Einlagerung in die Cellulosestruktur in Form polymerer Ionen parallel geht, ist jedoch noch nicht näher bestimmt worden.

Daß der Anteil adsorptiv gebundenen Methylenblaus jedoch auf alle Fälle nur gering sein kann, geht aus den Tatsachen hervor, daß

1. Methylenblau zum Unterschied von Kongorot auf eine Vergrößerung der Oberfläche, wie z. B. bei schwinggemahlener Cellulose, nicht anspricht;

2. die vorliegenden Untersuchungen in Abschnitt I—III derartig charakteristische Daten geliefert haben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die mit der Weber'schen Reversibel-Methylenblau-Methode ermittelten Glucosezahlen auf alle Fälle gut reproduzierbare Werte darstellen. Auf die Anwendung der Methylenblau-Methode bei verschiedenen Holz-Cellulosen werden wir gemeinsam mit O. H. Weber in Kürze noch näher eingehen.

Die vorstehenden Versuche haben folgendes ergeben:

1. Der schon früher festgestellte prinzipielle Unterschied zwischen dem Abbau nativer Cellulosen in Eisessig in Gegenwart von Schwefel- bzw. Überchlorsäure, nämlich Abnahme bzw. Zunahme der Glucosezahl, ist bei Abbau in wässriger Lösung nicht zu beobachten, da in diesem Fall nicht nur mit Überchlorsäure, sondern auch unter Einwirkung der Schwefelsäure eine Zunahme der Glucosezahl eintritt. Diese Abbauart ist nicht durch die Bildung von Sulfozellulosen, sowie adsorptive Bindung von Schwefelsäure an die Cellulose gekennzeichnet, wie bei Abbau in Gegenwart von Essigsäure.

2. Es konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die Zunahme der Glucosezahlen bei Abbau mit Überchlorsäure in essigsaurer Lösung, sowie wässrigen Lösungen anorganischer Säuren, wie Schwefel-, Überchlor-, Salpeter- und Salzsäure, auf eine Lactonisierung der Carboxylgruppen

³⁰⁾ a. a. O.

³¹⁾ Z. B. bei der Standardmethode des English Textile Institute.

zurückzuführen ist, die durch eine kurze alkalische Kochung wieder aufgehoben werden kann.

3. Cellulosen, in die zusätzlich Carboxylgruppen eingeführt worden waren, weisen sowohl bei Abbau mit Schwefelsäure wie Überchlorsäure in essigsaurer Lösung eine Lactonisierung der Carboxylgruppen auf. Es werden demnach durch den Oxydationsvorgang in das Cellulosemolekül nicht nur zusätzlich Carboxylgruppen eingeführt, sondern die Cellulose erfährt weitere chemische Veränderungen, die andere Reaktionsmöglichkeiten ergeben.

4. Es konnte nachgewiesen werden, daß der Veränderung im Carboxylgruppengehalt nativer Cellulosen bei Einwirkung von H_2SO_4 bzw. $HClO_4$ eine nicht unbedeutende Rolle bei der Veresterungsreaktion zukommt und zwar werden:

a) bei Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator bei der Herstellung homogener Celluloseacetate Reaktionsprodukte erhalten, die einen niedrigen Polymerisationsgrad besitzen, sich aber durch fast vollkommene Löslichkeit der Triacetate auszeichnen;

b) bei Anwendung von Überchlorsäure als Katalysator Celluloseacetate mit hohem Polymerisationsgrad, aber schlechterer Löslichkeit erhalten.

5. Durch Acetylierung von abgebauten Cellulosen, die einmal in Eisessig mit Schwefelsäure, also unter Einführung von SO_3H -Gruppen in das Molekül, sowie adsorptive Bindung von Schwefelsäure, das andere Mal mit Überchlorsäure unter Lactonisierung der Carboxylgruppen abgebaut worden waren, konnte das unterschiedliche Verhalten von Schwefelsäure und Überchlorsäure als Katalysator bei der Acetylierungsreaktion, wie unter 4. beschrieben, weiter erhärtet werden.

6. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Weber'sche Reversibel-Methylenblau-Methode zur Bestimmung der Carboxylgruppen in Cellulosen und deren Umwandlungsprodukten innerhalb der durchgeführten Versuchsreihen gut reproduzierbare Werte liefert. In einer weiteren Arbeit sollen mit O. H. Weber neuere Erkenntnisse zu dieser Frage mitgeteilt werden.

7. Es konnte nachgewiesen werden, daß zwischen der Anfärbung der Cellulose mit Methylenblau bzw. Kongorot ein prinzipieller Unterschied besteht.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Carboxylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit der Cellulose sollen noch auf weitere Gebiete ausgedehnt werden.