

Heterogener Celluloseabbau.

(II. Mitteilung: Über den milden oxydativen Abbau mittels Toluolsulfonchloramid-Natrium¹.)

Von

Th. Kleinert und V. Mößner.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.-G., Lenzing, O.-Ö.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Im letzten Jahrzehnt sind von verschiedener Seite Untersuchungen des oxydativen Celluloseabbaues durchgeführt worden, wobei die Abnahme der Kettenlänge, das Vorliegen leichter spaltbarer Bindungen und schließlich der Sauerstoffverbrauch pro Kettenspaltung geprüft wurden. *Staudinger* und *Jurisch*² lösten Cellulose in starker Phosphorsäure und führten einen homogenen oxydativen Abbau mittels stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch. Der heterogene oxydative Celluloseabbau, der in Form der Alkalicellulose-Vorreife technisch große Bedeutung hat, wurde von *Eisenhut*³, *Jurisch*⁴ und neuerdings *Mitschell*⁵ näher untersucht. *Staudinger* und *Roos*⁶ prüften die beim Bleichen von Cellulosefasern eintretenden oxydativen Abbauvorgänge. Den oxydativen Abbau von Cellulose mittels Perjodsäure haben *Jackson* und *Hudson*⁷, den Abbau mittels gepufferter Perjodsäure *Jayme* und Mitarbeiter⁸

¹ Gleichzeitig IX. Mittlg., Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen. VIII. Mittlg. Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 91 (1949).

² *H. Staudinger* und *J. Jurisch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2283 (1938).

³ *O. Eisenhut*, J. prakt. Chem. (N. F.) **157**, 338 (1941).

⁴ *J. Jurisch*, Angew. Chem. **54**, 305 (1941).

⁵ *R. H. Mitschell*, Ind. Engng. Chem. **41**, 2197 (1949).

⁶ *H. Staudinger* und *E. Roos*, Melliand Textilber. **22**, 369 (1941).

⁷ *E. L. Jackson* und *C. S. Hudson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2049 (1937); **60**, 989 (1938).

⁸ *G. Jayme*, *M. Sätre* und *S. Maris*, Naturwiss. **29**, 768 (1941). — *G. Jayme* und *S. Maris*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 383 (1944). — Siehe auch *G. Jayme* und *M. Sätre*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1840 (1942); **77**, 242, 248 (1944).

untersucht. Neuerdings haben *G. V. Schulz* und *G. Sing*⁹ Untersuchungen der Kinetik des oxydativen Kettenlängenabbaues von in *Schweizers* Reagens gelöster Cellulose durchgeführt.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen war es, den heterogenen oxydativen Celluloseabbau unter besonders milden Bedingungen über längere Zeiträume zu untersuchen, ähnlich wie dies bei früheren Untersuchungen¹⁰ des heterogenen hydrolytischen Celluloseabbaues bereits geschehen ist. Es sollten auf diese Weise die durch die morphologische Faserstruktur beeinflussten Diffusionsvorgänge möglichst ausgeschaltet werden. Eine gewisse Schwierigkeit lag in der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels, das bei ausreichender Reaktionsfähigkeit eine möglichst hohe Stabilität gegen Selbstzersetzung haben mußte. Es zeigte sich, daß in diesem Sinne gut geeignete Oxydationsmittel die unter verschiedenen Namen im Handel befindlichen Toluolsulfonchloramid-Natriumpräparate sind.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden stark verdünnte Lösungen von sogenanntem „Chloramin Fahlberg“¹¹ verwendet. Wie durch Vorversuche festgestellt wurde, erleiden solche Lösungen im Dunkeln und bei 20° C im Laufe eines Jahres bloß einen Verlust von etwa 10% ihres Wirkungswertes an aktivem Chlor. Zu den Versuchen wurden je 2 g lufttrockenes Cellulosematerial¹² in einer Glasstöpselflasche in 200 ccm der Chloraminlösung¹³ aufgeschwemmt und bei 20° C im Dunkeln verschieden lange Zeit reagieren gelassen. Die Versuchsdauer wurde bis auf 355 Tage ausgedehnt. Nach Beendigung des Versuches wurde in einem aliquoten Teil der vom Fasermaterial abgetrennten Behandlungsflüssigkeit das restliche aktive Chlor jodometrisch bestimmt. In Parallelversuchen wurde die Abnahme des Wirkungswertes der Chloraminlösung bei Abwesenheit des Cellulosematerials bei gleicher Versuchsdauer bestimmt. Aus dem Chloraminverbrauch der Behandlungsflüssigkeit nach Abzug des Blindwertes wurde der Sauerstoffverbrauch berechnet. Das behandelte Fasermaterial selbst wurde nach gründlichem Auswaschen zur viskosimetrischen Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades verwendet.

Im folgenden wird als Beispiel¹⁴ das Untersuchungsergebnis des milden Chloraminabbaues eines alkalisch veredelten, rein weiß gebleichten Kunstfaserzellstoffes bekanntgegeben. Der betreffende Zellstoff hatte einen α -Cellulosegehalt von 94,6%, eine Kupferviskosität¹⁵ von 245 und einen viskosimetrisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrad von

⁹ *G. V. Schulz* und *G. Sing*, Ber. dtsh. chem. Ges. 80, 335 (1947).

¹⁰ *Th. Kleinert* und *V. Mößner*, Mh. Chem. 79, 442 (1948).

¹¹ Toluolsulfonchloramid-Natrium mit 3 H₂O.

¹² Entsprechend 1,835 g absolut trocken.

¹³ 100 ccm der Chloraminlösung entsprechen 36,50 ccm n/100 Thiosulfatlösung.

¹⁴ Versuchsreihen mit Baumwolle als Versuchsmaterial sind im Gange. Die Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht.

¹⁵ Vereinfachte Prüfmethode der Fachgruppe Chemische Herstellung von Fasern. Zst 4 (1942).

785. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt für verschiedene Versuchsdauer die Werte des Sauerstoffverbrauches und die Änderungen des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP), die in der Abb. 1 graphisch dargestellt sind.

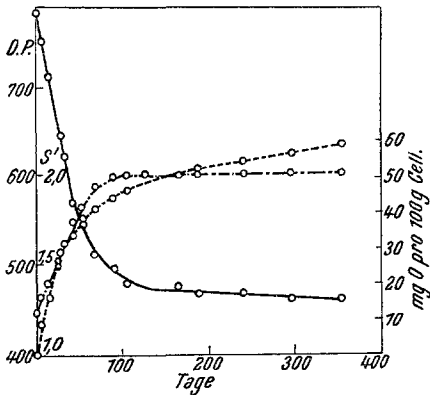


Abb. 1.

Der Abfall der DP-Werte wurde schließlich auch in Spaltungsgraden¹⁶ zum Ausdruck gebracht. Bei einem Teilchengrößengemisch führt, wie A. Matthes¹⁶ ausführlich dargelegt hat, die Anwendung des viskosimetrischen Polymerisationsgrades nur dann zu richtigen Spaltungsgraden, wenn für das betreffende Gemisch das Verhältnis des viskosimetrischen zum osmotischen Polymerisationsgrad annähernd konstant ist und der

Proportionalitätsfaktor¹⁷ bekannt ist. Die Form der Spaltungsgradkurve gibt dann eine Vorstellung von dem tatsächlichen Abbauverlauf.

Tabelle 1.

Versuchsdauer Tage	100 ccm Behandlungs- flüssigkeit verbrauchen ccm n/100 Thiosulfat	Blindwert der Chlor- aminlösung 100 ccm Verbrauch ccm n/100 Thiosulfat	Chloraminverbrauch		mg Sauerstoff- verbrauch pro 100 g Cellulose	DP	S' Spaltungs- grad $\frac{10^3}{f}$
			entspricht ccm n/100 Thiosulfat	entspricht mg Sauerstoff			
0	35,50	36,50	0,00	0,00	0,00	785	1,274
5	35,00	36,01	2,02	0,162	8,83	753	1,328
14	34,02	35,82	3,60	0,288	15,69	713	1,403
28	32,30	35,60	6,60	0,528	28,77	645	1,550
32	31,79	35,40	7,22	0,577	31,44	622	1,608
42	31,50	35,31	7,62	0,609	33,19	570	1,754
53	30,63	35,03	8,80	0,704	38,37	546	1,831
68	30,01	34,73	9,44	0,755	41,15	513	1,949
89	29,44	34,58	10,28	0,822	44,80	497	2,012
104	29,15	34,46	10,62	0,849	46,18	482	2,075
125	28,73	34,25	11,04	0,883	48,12	477	2,096
164	28,30	34,11	11,62	0,929	50,62	476	2,101
187	28,02	34,04	12,04	0,963	52,48	469	2,132
240	27,50	33,71	12,42	0,994	54,17	467	2,141
296	26,89	33,50	13,02	1,042	56,79	464	2,155
355	26,23	33,03	13,60	1,088	59,29	462	2,164

¹⁶ A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 319 (1942).

¹⁷ Bei technischen Zellstoffen ist $f = DP \text{ visk.} / DP \text{ osm.} \sim 2$.

Die Kurve¹⁸ besteht praktisch aus zwei linearen Ästen, die in einem DP-Bereich (visk.) von etwa 500 ziemlich unvermittelt ineinander übergehen. Der weitere Abbau in den darunterliegenden DP-Bereichen geht nur äußerst langsam vor sich. Den Verbrauch an Oxydationsmittel kann man sich im wesentlichen verteilt denken, einerseits auf die eigentliche Kettenspaltung und die damit zusammenhängenden Oxydationsvorgänge an den Kohlenstoffatomen 2 und 3, wie dies von *G. V. Schulz* und *G. Sing*⁹ dargelegt wurde, und andererseits auf Vorgänge, die mit der Kettenspaltung nicht zusammenhängen, wie beispielsweise die Oxydation primärer Alkoholgruppen an den Kohlenwasserstoffatomen 6 oder eine durch die Anwesenheit des Cellulosematerials katalysierte größere Eigenzersetzung der Chloraminlösung. Der Verbrauch für die in der zweiten Gruppe genannten Vorgänge ist, wie die Auswertung des Versuchsergebnisses zeigt, gering. Nimmt man an, daß die Chloraminkonzentration während des Abbaues annähernd konstant¹⁹ bleibt und der Chloraminverbrauch für die in Gruppe 2 angeführten nicht der Kettenspaltung angehörenden Vorgänge während des ganzen Abbaues mit annähernd konstanter Geschwindigkeit erfolgt, dann errechnet sich pro Kettenspaltung ein Aufwand von 4 bis $4\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff und für die Nebenreaktionen ein solcher von etwa $3,7 \cdot 10^{-5}$ g pro 100 g Cellulosematerial und 24 Stunden. In Wirklichkeit ist dieser zusätzliche Sauerstoffverbrauch nicht ganz konstant. Er ist scheinbar zu Beginn des Abbaues etwas höher, sinkt mit zunehmendem Abbau etwas ab und nimmt gegen Ende desselben wieder zu. Die Unterschiede sind aber gering. Offenbar werden am Beginn des Abbaues geringe Verunreinigungen des Cellulosematerials oxydiert, bzw. verursachen die entstehenden Cellulosespaltprodukte beim weiter fortschreitenden Abbau einen zusätzlichen Verbrauch an Oxydationsmittel.

Zusammenfassung.

Bei Abbauuntersuchungen von Cellulose in stark verdünnten Chloraminlösungen über längere Zeiträume wird gezeigt, daß der Abbau in Gebieten über DP 500 (visk.) annähernd linear erfolgt und in darunter liegenden Bereichen nur geringfügig ist.

¹⁸ Im Diagramm strichpunktiert.

¹⁹ Beim 355-Tage-Versuch beträgt der Chloraminverbrauch für die Oxydation weniger als 20% der Ausgangsmenge.