

# Über die Auflösung der Cellulose in organischen Lösungsmitteln.

Von

Kurt H. Meyer, M. Studer und A. J. A. van der Wyk.

Aus dem Laboratorium für organische und anorganische Chemie der Universität Genf.

(Eingelangt am 19. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Während Cellulose in wäßrigen Lösungen verschiedener Elektrolyte, nämlich gewisser Salze  $[\text{Ca}(\text{SCN})_2]$ , Säuren ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder Basen (Kuoxam, alkylierter Ammoniumbasen) löslich ist, sind nur wenig Angaben über Löslichkeit der Cellulose in organischen Medien zu finden. Nach D. R. P. 408821<sup>1</sup> löst sich Cellulose in einer Mischung von Pyridin-Chloral auf; im E. P. 359249<sup>2</sup> wird die Auflösung von Cellulose in Pyridin-Benzylchlorid erwähnt.

Wir haben das Problem der Auflösung der Cellulose in organischen Solventien in Angriff genommen und berichten im folgenden über die bisher erreichten Resultate.

### Der Einfluß der Kristallinität auf die Löslichkeit.

Da wir bei Nacharbeitung des D. R. P. 408821 fanden, daß sich nicht alle Cellulosepräparate in Pyridin-Chloral lösen, untersuchten wir zunächst den Einfluß der Kristallinität.

Zu diesem Zwecke stellten wir auf folgende Weise amorphe Cellulose her. In Anlehnung an Lottermoser<sup>3</sup> und Bungenberg de Jong<sup>4</sup> wurde Lintrazellstoff (ein schwedischer Sulfitzellstoff, geeignet für Kunstseidenfabrikation) in Kupferoxydammoniak (enthaltend 15 g Cu, 200 g  $\text{NH}_3$

<sup>1</sup> D. R. P. 408821, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Erfinder: K. H. Meyer und W. Ruppel.

<sup>2</sup> E. P. 359249, Ges. f. Chem. Ind. in Basel, Chem. Zbl. 1933 I, 534.

<sup>3</sup> Lottermoser, Kolloid-Z. 83, 180 (1938).

<sup>4</sup> Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem. 130 (Cohen-Festband), 205 (1927). — P. H. Hermans, Kolloid-Z. 81, 321 (1937).

und 2 g Rohrzucker pro Liter) gelöst und die Lösung durch eine Kapillare von 15 mm Länge und 1,8 mm Weite durch Stickstoff unter einem Überdruck von 70 cm Wassersäule in 8%ige wäßrige Essigsäure eingepreßt. Der so gewonnene Faden ist praktisch isotrop. Die Fäden wurden gewaschen und erschöpfend elektrodialysiert; sie behalten, wenn unter destilliertem Wasser bei 3° aufbewahrt, ihre Eigenschaften während einiger Wochen unverändert bei. Das abfiltrierte Material enthält ungefähr 1500% Wasser; dasselbe wurde durch Pyridin vollständig verdrängt. Bei Zusatz von Chloral löst sich dann die Cellulose zu einer viskosen, klaren Lösung auf. Nicht umgefällter Lintrazellstoff ist dagegen in Pyridin-Chloral unlöslich. Man wird dies verschiedene Verhalten dem Unterschied in der Kristallinität zuschreiben; denn es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß ein und dieselbe Substanz im kristallisierten Zustande weniger löslich ist als im amorphen Zustande, da beim Lösen eines Kristalls die Gitterenergie überwunden werden muß.

Wir finden nun, daß bei der umgefällten Cellulose aus Lintrazellstoff bereits eine kaum nachweisbare Kristallisation die Lösung verhindert und nur begrenzte Quellung zuläßt. Werden nämlich die amorphen Fäden durch Evakuieren getrocknet (wonach sie im Röntgenlicht nur ganz wenige und sehr undeutliche Kristallinterferenzen zeigen), so werden sie unlöslich und quellen nur noch. Der gleiche Erfolg wird erreicht, wenn die nassen Fäden mit fester Kohlensäure gefroren werden und das Eis bei  $-3^{\circ}$  wegsublimiert wird. Kurzes Pressen der feuchten Cellulose macht sie nicht unlöslich, wohl aber längeres Verbleiben (mehr als 1 Stunde) in der Presse. Da andere Netzbindungen als kristalline Bereiche sich beim Trocknen oder Pressen nicht ausbilden können, so müssen wir die Ursache der Unlöslichkeit in letzteren sehen. Wir haben also im Verschwinden der Löslichkeit eines feuchten Cellulosepräparats ein sehr empfindliches Anzeichen des Beginnes der Kristallisation. Durch Erhitzen auf  $130^{\circ}$  mit Wasser wird die Löslichkeit der amorphen Cellulose nicht verändert.

#### Einfluß des Molekulargewichtes auf die Löslichkeit.

Zum Unterschied von der Cellulose aus Lintrazellstoff gelingt es nicht, auf gleiche Weise umgefällte Cellulose aus Baumwolle (Moarade Baumwolle, nach der bei *Dorée* zu findenden Standardmethode<sup>5</sup> gereinigt) in Pyridin-Chloral aufzulösen. Der Grund für den Unterschied kann nur die Verschiedenheit des Molekulargewichtes sein; technischer Holzzellstoff hat nämlich nach *Gralén*<sup>6</sup> ein mittleres Molekulargewicht von 500000 (DP 3000), während Baumwollcellulose ein Molekulargewicht von 1800000 besitzt.

<sup>5</sup> *Ch. Dorée*, The Methods of Cellulose Chemistry, S. 4. 1933.

<sup>6</sup> *N. Gralén*, Dissertation, Upsala 1944.

Andere rein organische Lösungsmittelgemische.

Wir haben weiter eine Anzahl anderer Lösungsmittelgemische auf ihr Auflösungsvermögen gegenüber amorpher Cellulose geprüft. Bei Verwendung von Chinolin wurde zunächst das Wasser des Systems Wasser-Cellulose durch Methanol, dann letzteres durch Chinolin verdrängt. Die amorphe Cellulose wurde einige Minuten mit dem Gemisch (eventuell unter schwachem Erwärmen) durchgeknetet. Falls nicht klare Auflösung eintritt, wird durch Mikrofilter G 3 filtriert und das Filtrat auf Anwesenheit von Cellulose durch Zusatz von Methanol geprüft. Keine Lösung wurde erreicht mit Mischungen von Pyridin oder Chinolin einerseits und Gallussäure, Pikrinsäure, Pikraminsäure, Phenylhydrazin, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin oder Formamid andererseits. Dagegen waren die in folgender Tabelle I angegebenen Mischungen wirksam:

Tabelle I.

Lösungsmittel	Verhalten der amorphen Cellulose aus	
	Lintra	Baumwolle
Pyridin-Chloral . . . . .	löslich	unlöslich
„ Resorcin . . . . .	„	„
„ Hydrochinon . . . . .	„	„
„ Pyrogallol . . . . .	„	„
Chinolin-Chloral . . . . .	„	teilweise löslich
„ Resorcin . . . . .	„	löslich
„ Hydrochinon . . . . .	„	teilweise löslich
„ Pyrogallol . . . . .	„	„ „

Der Chemismus der Auflösung liegt bei Chloral wohl klar. Chloral bildet bekanntlich mit Alkoholen acetalartige Verbindungen nach:



Die Cellulose dürfte ebenfalls solche Additionsverbindungen bilden, die sich in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Pyridin, auflösen. Diese Auffassung wird auch durch folgenden Versuch nahegelegt: Fällt man die viskose Lösung in Pyridin-Chloral mit Methanol und trocknet, so enthält das getrocknete Produkt kein Pyridin, wohl aber beträchtliche Mengen gebundenes Chloral, das sich durch Wasser abspalten läßt.

Durch Ausfällen mit Xylol wurde ein flockiges Produkt erhalten, das nach dem Trocknen 38,6% Cl und 1,9% N enthielt und danach aus zirka 70% der Verbindung Chloral-Cellulose (1 Chloral je Glucose-rest) und 30% der Verbindung Chloral-Pyridin bestand.

Bei der Auflösung im Gemisch Pyridin-Polyphenol spielen wahrscheinlich Anziehungskräfte zwischen den alkoholischen und den phenolischen Hydroxylgruppen mit. Daß sie existieren, läßt sich aus der

erheblichen Wärmeabgabe schließen, die Phenole beim Mischen mit Polyalkoholen zeigen.

#### Lösungen von Salzen in Pyridin und Chinolin als Lösungsmittel für Cellulose.

Wir finden, daß eine Reihe von Salzen, die in konz. wäßriger Lösung Cellulose aufquellen und unter starkem Abbau lösen, viel bessere Löser für Cellulose sind, falls sie in Pyridin oder Chinolin gelöst sind.

Amorphe Cellulose aus Lintrafaser löste sich zu einer hochviskosen, anscheinend stabilen Lösung in folgenden Gemischen: Pyridin-LiCl, Chinolin-LiCl, Pyridin-LiBr, Chinolin-LiBr, Pyridin-LiJ, Chinolin-LiJ, Pyridin-Ca(CNS)<sub>2</sub>. Amorphe Cellulose aus Baumwolle löste sich nur in Pyridin-LiBr, Chinolin Ca(CNS)<sub>2</sub> und Chinolin Ca(CNS)<sub>2</sub>. Native, nicht ungefällte Cellulose löste sich in keinem Fall.

Pyridin oder Chinolinlösungen von KCNS oder CaCl<sub>2</sub> lösten merkwürdigerweise nicht einmal amorphe Cellulose aus Lintra, obwohl die Auflösung von Cellulose in wäßrigen Lösungen dieser Salze, allerdings unter erheblichem Abbau, bekannt ist. Auch die von uns benutzten amorphen Cellulosen ließen sich in keiner wäßrigen Lösung der oben-erwähnten Li- oder Ca-Salze auflösen, ohne einer weitgehenden Hydrolyse zu unterliegen.

Die Erhöhung des Lösungsvermögens der Elektrolyte in Pyridin oder Chinolin gegenüber ihrem Verhalten in Wasser läßt sich wohl auf die geringe Anziehung der Ionen durch die organischen Substanzen zurückführen, wodurch die Bildung ionogener Komplexe mit den OH-Gruppen der Cellulose begünstigt wird. Die Spezifität der Wirkung der Elektrolyte zeigt aber, daß eine rein elektrostatische Theorie nicht ausreicht, um die Erscheinungen zu erklären.