Über den Polymerisationsgrad und die Löslichkeit von Cellulose in Natronlauge bei tiefer Temperatur

---

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

HANS FURRER
dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Russikon (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

ZÜRICH 1945
Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID,

entbiete ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für das wohlwollende Interesse und die wertvollen Anregungen, mit welchen er diese Arbeit unterstützte.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	9
II.	Theoretischer Teil	15
	1. Die Löslichkeit der Cellulose in Natronlauge bei tiefer Temperatur	15
	2. Der Abbau der Cellulose bei der Vorreife als Alkalicellulose	21
	3. Der thermische Abbau der Cellulose	22
	4. Das Viskositätsgesetz von Staudinger	23
III.	Experimenteller Teil	29
	1. Die Ausführung der Polymerisationsgradbestimmung	29
	2. Charakterisierung des angewandten Cellulosematerials	35
	3. Die Löslichkeit der Baumwolle und des Zellstoffs nach dem Patente von Lilienfeld	39
	4. Änderung des Polymerisationsgrades von Baumwolle und Zellstoff beim Abbau durch Vorreife als Alkalicellulose	40
	5. Löslichkeit der durch Vorreife abgebauten Baumwolle und Zellstoff in 8 % iger Natronlauge bei — 8°	43
	6. Änderung des Polymerisationsgrades von Baumwolle und Zellstoff durch den thermischen Abbau	44
	7. Löslichkeit der thermisch abgebauten Baumwolle und des Zellstoffs in 8 % iger Natronlauge bei — 8°	46
	8. Thermischer Abbau der mit 8 % iger Natronlauge bei — 8° vorbehandelten Cellulosen	49
	9. Optische Aktivität der Celluloselösungen	50
IV.	Zusammenfassung	51

Leer - Vide - Empty

I. Einleitung

Die moderne Cellulosechemie beruht auf der Erkenntnis, daß die Cellulose makromolekular gebaut ist, und daß die Kolloidteilchen in Celluloselösungen die Makromoleküle selbst sind. *H. Staudinger*[1]) hat auf Grund seiner systematischen Untersuchungen an hochpolymeren synthetischen Körpern, besonders in Analogie zu den Polyoxymethylenen und Polystyrolen[2]) darauf hingewiesen, daß die Cellulose aus langgestreckten Makromolekülen aufgebaut ist und daß die Kettenglieder der hochpolymeren Verbindungen, die man durch Hydrolyse aus ihnen gewinnen kann, durch Kékulésche Hauptvalenzen miteinander verbunden sind.

Im Jahre 1926 brachten *Sponsler* und *Dore*[3]) an Hand von röntgenometrischen Untersuchungen an Ramiefasern den Nachweis, daß die Cellulose aus Ketten von pyranoiden Glucoseresten nach *Haworth* aufgebaut ist, ohne jedoch über die Länge dieser Ketten eine Aussage machen zu können. *Haworth*[4]) wies dann später darauf hin, daß die von *Sponsler* und *Dore* angenommene ätherartige Bindung der Glucosemoleküle nicht zutreffend ist und durch glucosidische 1.4-Bindung ersetzt werden muß.

Die nun allgemein anerkannte Celluloseformel setzt sich aus β-Glucose, welche glucosidisch zu Kettenmolekülen gebunden ist, zusammen. Die einzelnen Glucosereste sind wie bei der Cellobiose um je 180^0 gegeneinander verschraubt.

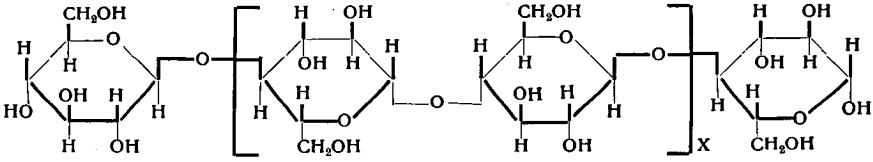
---

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin (1932).

[2]) H. Staudinger, B. **59**, 3019 (1926).

[3]) O. L. Sponsler u. W. Dore, Colloid Symposium Monograph **4**, 174 (1926), deutsche Übersetzung dieser Arbeit: Cellulosechem. **11**, 186 (1930).

[4]) W. N. Haworth, Helv. **11**, 534 (1928).



Nachdem *Sponsler* und *Dore* sowie *Haworth* die angeführte Celluloseformel aufgestellt hatten, versuchten *Meyer* und *Mark* [5]) diese neuen Erkenntnisse der vielfach angenommenen Nägelischen Micellarlehre über die Cellulose anzupassen. *C. v. Nägeli* [6]) stellte die Hypothese auf, daß Baumwolle und andere hochmolekulare Naturstoffe aus länglichen submikroskopischen Teilchen von übermolekularem Charakter und kristalliner Struktur aufgebaut seien, und nannte ein solches kristallisiertes Teilchen ein Micell. Er nahm an, daß diese Micelle den kolloiden Charakter der Lösungen bedingen und glaubte, daß in Lösungen die Micelle als Einheiten beisammen bleiben und eine Micellarlösung liefern. *Meyer* und *Mark* waren der Auffassung, daß Micelle aus Hauptvalenzketten aufgebaut seien, welche sich von den gewöhnlichen Molekülen niedermolekularer Stoffe dadurch unterscheiden, daß sie nicht isoliert in Lösung, sondern nur als Micelle, auftreten können. Zwischen der Micellartheorie von *Meyer* und *Mark* und der makromolekularen Auffassung der Cellulose von *Staudinger* besteht der Unterschied, daß die Cellulosen und ihre Derivate im ersteren Falle micellare, im letzteren makromolekulare Lösungen bilden. Das osmotisch wirksame Teilchen in verdünnten Lösungen würde nach *Meyer* und *Mark* das Micell, welches aus einem Bündel von Hauptvalenzketten gebildet wird, nach *Staudinger* das Makromolekül selbst vorstellen. Die Entscheidung über den Lösungszustand der Celluloseteilchen ist natürlich wichtig, wenn aus dem physikalischen Verhalten von Celluloselösungen auf das Molekulargewicht geschlossen werden soll.

Der Beweis für den makromolekularen Bau der Cellulose wurde von *Staudinger* durch die Herstellung von polymerhomo-

---

[5]) K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe, Leipzig (1930).

[6]) C. v. Nägeli, Die Stärkekörner (1858); Ostwald's Klassiker Nr. 227, Leipzig (1928).

logen Reihen [7]) und durch die polymeranalogen Umsetzungen [8]) geliefert. Auch hier waren die Ergebnisse, die an den synthetischen hochpolymeren Verbindungen gemacht wurden, wegleitend. Durch Polymerisation des Styrols wurde nicht nur ein einziger hochmolekularer Stoff erhalten, sondern je nach den Polymerisationsbedingungen traten mehr oder weniger Styrolmoleküle durch Hauptvalenzbindung zu Makromolekülen verschiedener Länge zusammen. *Staudinger* nennt eine solche Reihe von Stoffen mit Makromolekülen gleichen Bauprinzips, aber verschiedener Größe eine polymerhomologe Reihe. In einer solchen Reihe ändern sich die physikalischen Eigenschaften mit der Länge ihrer Makromoleküle.

Gleiche Verhältnisse liegen auch bei der Cellulose vor. Es gibt nicht nur eine Cellulose, sondern eine polymerhomologe Reihe derselben, deren Vertreter sich durch eine ungleiche Anzahl von Glucoseresten, die das Kettenmolekül aufbauen, unterscheiden. Zum Verständnis der Eigenschaften der Cellulose und ihrer Derivate ist es deshalb vor allem wichtig, ihren Polymerisationsgrad zu kennen.

Nach dem klassischen Verfahren der organischen Chemie bewies *Staudinger* den makromolekularen Bau der Cellulose durch Überführung der Cellulosen in polymeranaloge Produkte. Bei den Oligosacchariden ist die Existenz von Molekülen, die drei bis fünf Glucosereste durch Kékulésche Hauptvalenzen gebunden enthalten, dadurch gesichert, daß man diese Produkte in Derivate wie Acetate überführen kann, ohne daß sich ihr Polymerisationsgrad ändert. Durch gleichartige Umsetzungen kann der makromolekulare Bau der Cellulose durch Überführung in polymeranaloge Produkte bewiesen werden. Polymeranaloge Produkte der Cellulose sind Cellulosederivate, die den gleichen Polymerisationsgrad besitzen und sich nur in der Art der Substitution der Hydroxylgruppen unterscheiden [9]). *Staudinger* und Mitarbeiter zeigten an vie-

[7]) H. Staudinger, K. Frey, R. Signer, W. Stark u. G. Widmer, B. **63**, 2308 (1930).

[8]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2317 (1930). — H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 (1937). — H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2303 (1937).

[9]) H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 (1934).

len Versuchen, daß man unter geeigneten Versuchsbedingungen polymerhomologe Cellulosen in polymeranaloge Derivate umsetzen kann. Umgekehrt ist es bei vorsichtigem Verseifen der Celluloseacetate möglich, wieder die Ausgangscellulosen zu erhalten. Der Polymerisationsgrad dieser Reihen wurde bei homöopolaren Cellulosederivaten durch Bestimmung des osmotischen Drucks in verdünnten Lösungen und durch Bestimmung der spezifischen Viskosität von verdünnten Lösungen mittels des Staudingerschen Viskositätsgesetzes ermittelt. An Lösungen der Cellulose in Schweitzers Reagens lassen sich Molekulargewichtsbestimmungen nach der osmotischen Methode nicht durchführen. Aus dem Viskositätsgesetz ergibt sich jedoch, daß bei polymeranalogen Produkten ihre η_{sp}/c-Werte im Verhältnis der K_m-Konstanten stehen, wobei die K_m-Konstante für jede Reihe eine experimentell bestimmte Zahl ist. Auf diese Weise beweist *Staudinger* den Übergang von Cellulosen in polymeranaloge Derivate.

Die physikalischen Eigenschaften der Cellulosen und ihrer Derivate sind ebenso wie bei den synthetischen Hochpolymeren von der Länge der Moleküle abhängig. Der Polymerisationsgrad der natürlichen und technischen Cellulosen ist sehr verschieden [10]). Bei den technischen Zellstoffen werden bekanntlich die niedermolekularsten Anteile, die β- und γ-Cellulosen, von den höhermolekularen α-Cellulosen unterschieden. Die γ-Cellulosen sind Moleküle, die bis ca. zehn β-glucosidisch gebundene Glucosereste enthalten. Sie sind leicht löslich in Natronlauge und haben pulveriges Aussehen. β-Cellulosen haben einen Polymerisationsgrad bis ca. 100, haben ebenfalls pulveriges Aussehen und gehen mit Natronlauge ohne Quellung in Lösung. Die in der Celluloseindustrie wichtigen α-Cellulosen setzen sich aus 800 und mehr Glucoseresten zusammen, zeigen faseriges Aussehen und gehen mit Natronlauge nicht in Lösung. Durch Änderung der Laugenkonzentration und Lösungstemperatur ist es jedoch möglich, noch Cellulosen bis zum Polymerisationsgrad von 200 bis 300 aus diesen α-Cellulosen herauszulösen.

Die nativen Cellulosen in Baumwolle, Ramie, Flachs und ähn-

[10]) H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 72 (1936).

lichen Faserstoffen besitzen einen viel höheren Polymerisationsgrad als die gewöhnlichen Zellstoffe. Er errechnet sich hier nach Viskositätsmessungen in Kupferoxydammoniaklösung zu 2000 bis 3000. Die Länge eines solchen langgestreckten Kettenmoleküls mit einem Polymerisationsgrad von 2000 beträgt 1μ, da ja jedes Glucosekettenglied 5 Å mißt. Es hat also mikroskopische Länge, ist jedoch unsichtbar, weil seine Dicke amikroskopisch ist.

Th. Svedberg[11]) bestimmte den Polymerisationsgrad von nativer Cellulose mittels der Ultrazentrifuge und mittels der Strömungsdoppelbrechung und erhielt Werte, die noch viel höher liegen als die aus den Viskositätsmessungen nach *Staudinger* ermittelten. Er gibt für ungebleichte Baumwolle einen Polymerisationsgrad von fast 16 000 an und glaubt, daß dieser Wert, da er auf zwei verschiedene Arten erhalten wurde, im Gegensatz zu den aus den Viskositätsbestimmungen erhaltenen Polymerisationsgraden, der richtige ist.

Die früheren Vorstellungen über den Aufbau der kristallisierten Cellulose, die nach *Meyer* und *Mark*[12]) durch backsteinartige, zu einander versetzt angeordnete Micellarreihen veranschaulicht wurden, erfahren über diese neuen Erkenntnisse der Molekülläge der nativen Cellulose eine wesentliche Veränderung. Da die Moleküle der Cellulose bedeutend länger sind als die Kristallite, die man durch röntgenographische Untersuchungen bestimmt hat, muß angenommen werden, daß sich ein fadenförmiges Cellulosemolekül durch verschiedene Kristallitbereiche hindurchziehen kann wie es ein Modell von *Frey-Wyssling*[13]) zeigt. Dadurch dürfte die Auffassung vom micellaren Bau der natürlichen Fasern im Sinne *Nägelis* als überwunden betrachtet werden.

Die Festigkeit einer Faser wird durch die Länge der Fadenmoleküle und durch die Art des Zusammenlagerns derselben zu Kristalliten bedingt. Die Fadenmoleküle können mehr oder weniger dicht in der festen Faser zusammengepackt sein. Am Beispiel des Streckspinnverfahrens, bei welchem die Fadenmoleküle

---

[11]) Th. Svedberg, Cellulosechem. **21**, 57 (1943).
[12]) K. H. Meyer, Koll. Z. **53**, 13 (1930).
[13]) A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25**, 261 (1936).

gerichtet und dicht aneinander gelagert werden, ist das gut ersichtlich, denn es entstehen auf diese Weise Kunstfäden höherer Festigkeit als wenn die Fadenmoleküle in den Kunstfäden ungerichtet bleiben.

Trotz des viel niedrigeren Polymerisationsgrades der Kunstfasern sind die Festigkeitseigenschaften nicht so viel mal schlechter als die der Naturfasern. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei Polymerisationsgraden über 600 keine beträchtliche Zunahme der Festigkeit mehr stattfindet. Die Festigkeitseigenschaften von Fasern nehmen daher nicht proportional sondern funktionell mit der Kettenlänge zu[14]).

---

[14]) H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, Melliand Textber. 18, 681 (1937).

II. Theoretischer Teil

1. Die Löslichkeit der Cellulose in Natronlauge bei tiefer Temperatur

L. Lilienfeld patentierte im Jahre 1923 ein Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen mit Natronlauge[1]). In diesem Patente wird Cellulose mit Natriumhydroxydlösung, die eine Konzentration unter 15% hat, gemischt und unter Kühlen zwischen -5^0 und -10^0 gehalten, bis vollständige Lösung eintritt. Die günstigste Alkalikonzentration wird zwischen 4% und 10% angegeben. Als Celluloseausgangsmaterialien dienen gebleichte oder ungebleichte Cellulose jeder Art, Verbandwatte, cellulosehaltige Materialien, mercerisierte Baumwolle, hydrolysierte Cellulose, Oxycellulose oder Zellstoff. In einem Beispiel ist angegeben, daß 10 Teile Verbandwatte oder Sulfitzellstoff in 150 bis 240 Teile 8%ige Natronlauge eingetragen und nach gutem Vermischen die Masse unter Rühren auf -9^0 gekühlt wird. Sobald die Lösung zu einem dünnen Brei erstarrt, wird die Kühlung unterbrochen und auf Zimmertemperatur gebracht. Bei -5^0 bis -3^0 soll die Lösung frei von Kristallen und daher gebrauchsfertig sein. Diese Celluloselösung kann durch Salze, Säuren, Alkohole und dergleichen wieder ausgefällt bzw. koaguliert werden, insbesondere mit Schwefelsäure von 10—20%. *Lilienfeld* schlägt dieses Verfahren zur Darstellung von Filmen, die sich besonders durch gute Durchsichtigkeit und Biegsamkeit auszeichnen sollen, und anderen technischen Produkten vor.

Durch die neuen Erkenntnisse über den Bau der Cellulose kann zum *Lilienfeld*schen Patente schon zum voraus gesagt werden, daß die verschiedenen Cellulosematerialien wegen der großen Verschiedenheit ihrer Polymerisationsgrade und chemischer Vor-

[1]) DRP 523271; EP 212864; O. Faust, Celluloseverbindungen (1935), Bd. 2, S. 2670.

behandlung beim Lösungsprozeß in Natronlauge verschiedenes Verhalten zeigen werden. In den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen wurde auch von Anfang an festgestellt, daß das angewandte Cellulosematerial entscheidenden Einfluß auf die Menge der in Lösung gehenden Cellulose hat. So verhielt sich eine gewöhnliche im Handel erhältliche Verbandwatte schon ganz anders als eine nur durch Beuchen gereinigte Rohbaumwolle. Bei einer solchen gebleichten Cellulose betrug die Löslichkeit schon ein Vielfaches verglichen mit der Rohbaumwolle. Richtig ist jedoch die von *Lilienfeld* angegebene Alkalikonzentration und Temperatur, die für Cellulose ein Optimum an Lösefähigkeit darstellt, wie *Davidson* später an umfangreichen Versuchen bewies.

Von der British Cotton Industry Research Association mit ihren Mitarbeitern *Birtwell, Clibbens, Geake, Neale* und *Davidson* liegen systematische Untersuchungen an chemisch veränderten (modified) Baumwollcellulosen vor. Unter chemisch modifizierter Baumwollcellulose ist ein Celluloseprodukt, das durch Einwirkung von Säuren oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln entstanden ist, zu verstehen. Im ersteren Falle handelt es sich um hydrolytisch abgebaute Cellulose und im letzteren um oxydativ abgebaute Cellulose.

Birtwell, Clibbens und *Geake* [2]) untersuchten die Beziehungen zwischen der Löslichkeit von chemisch veränderter Cellulose in Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und den anderen analytischen Daten wie Kupferzahl und Viskosität. Es wurde festgestellt, daß sich für diese Cellulose bei 15° in 3 n Natronlauge (10,7%) ein nach beiden Seiten steil abfallendes Löslichkeitsmaximum befindet, bei dem nur etwa 6% in Lösung gehen. Bei einer Vorbehandlung der Cellulose mit 6—10 n Natronlauge und nachherigem Verdünnen mit Wasser verschiebt sich jedoch das Löslichkeitsmaximum nach niederer Alkalikonzentration. Es liegt dann bei 2 n Natronlauge (7,4%) und zeigt eine bedeutend höhere Löslichkeit. Sie beträgt in diesem Falle 30%. Die Verfasser stellten ferner fest, daß die Löslichkeit im weitesten Maße von der Temperatur abhängig ist und machen daher darauf aufmerksam,

[2]) C. Birtwell, D. A. Clibbens u. A. Geake, J. Text. Inst. **19**, 349 (1928).

daß die Bestimmung des Gewichtsverlustes sehr von der Art des Auswaschens abhängig ist. Die Löslichkeit ist ebenfalls von der Form, in der das Material vorliegt, abhängig. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, müssen gelockerte Fasern vorhanden sein, auch muß die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials die gleiche sein.

Davidson [3]) behandelte erstmals das Löslichkeitsproblem auf Grund der neuen Erkenntnisse über den Bau der Cellulose im Sinne *Staudingers*. Als Versuchsmaterial diente ebenfalls chemisch veränderte Baumwollcellulose. *Davidson* stellte die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Laugenkonzentration und von der Temperatur als vollständige Isothermen von 0 bis 7 n Natronlauge dar. Es konnte beobachtet werden, daß die Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur und Alkalikonzentration ein Maximum besitzt. Je weiter die Temperatur unter der normalen liegt, um so mehr ist ein Anstieg der maximalen Löslichkeit vorhanden, die dann bei um so niedrigerer Alkalikonzentration eintritt. Bei einer modifizierten Baumwolle ist die Löslichkeit gemessen unter den optimalen Bedingungen bei —5 ° und 2,5 n Natronlauge (9,1 %) um so größer, je größer ihre Fluidität ist. (Fluidität ist der reziproke Wert der Viskosität.) Cellulosen mit hoher Fluidität sind vollständig löslich. Hydrolytisch und oxydativ abgebaute Baumwollcellulosen von gleicher Fluidität zeigen jedoch verschiedene Löslichkeit, wobei die oxydativ abgebaute die größere Löslichkeit zeigt.

Davidson sieht in der Cellulose wie *Neale* eine schwache Säure, die mit der Natronlauge Salze bildet. Nach seiner Ansicht besteht die chemisch modifizierte Baumwollcellulose aus Kettenmolekülen verschiedener Länge, wobei die Durchschnittslänge mit wachsender Modifizierung abnimmt. Die Dehnungsfestigkeit, die Fluidität und die Löslichkeit hängen von dieser Kettenlänge der Moleküle ab. Bevor ein Kettenmolekül gelöst werden kann, müssen die die Seitenbindung bewirkenden Kohäsionskräfte durch die Quellungskräfte überwunden werden, wobei Moleküle von kurzer Kettenlänge schneller losgelöst werden als solche mit

[3]) G. F. Davidson, J. Text. Inst. **25**, 174 (1934).

langer. Liegt die Kettenlänge der Cellulosemoleküle unterhalb einer gewissen Grenze, so können ihre salzartigen Verbindungen bei genügender Quellung in Lösung gehen.

Die Annahme *Neales,* die Cellulose als eine schwache Säure aufzufassen, hat eine gewisse Berechtigung, da weder durch Röntgenaufnahmen noch auf Grund analytischer Versuchsergebnisse festgestellt werden kann, ob die Cellulose-NaOH-Verbindung salzartig oder als Molekülverbindung aufzufassen ist. Der poly-β- glucopyranose Aufbau der Cellulose kann diese Frage nicht entscheiden.

In einer weiteren Arbeit vergleicht *Davidson*[4]) die Lösefähigkeit von Lithium-, Natrium-, Kalium- und Tetramethylammoniumhydroxydlösung für chemisch modifizierte Baumwollcellulose. Die Löslichkeitsverhältnisse in wässeriger Lithium- und Tetramethylammoniumhydroxydlösung sind ähnlich wie bei der Natronlauge. Das Maximum der Löslichkeit nimmt auch hier mit sinkender Temperatur zu und verschiebt sich nach geringerer Alkalikonzentration. Während bei einer Temperatur von 15° die Reihenfolge der maximalen Lösefähigkeit der drei Basen von Lithium- über Natrium- zu Tetramethylammoniumhydroxyd zunimmt, nimmt sie bei einer Temperatur von 0° bis —5° von Tetramethylammonium- über Lithium- zu Natriumhydroxyd zu. Die zugehörigen optimalen Laugenkonzentrationen sind bei —5° 2,25 n Tetramethylammoniumhydroxyd, 2,5 n Natriumhydroxyd und 2,75 n Lithiumhydroxyd. Die Lösefähigkeit von Kaliumhydroxyd ist bedeutend geringer als die der anderen Alkalien und ist für verschiedene Temperaturen annähernd konstant.

Davidson weist ferner darauf hin, daß die Löslichkeit der Cellulosen in Natronlauge keinem umkehrbaren Gleichgewichtszustand entspricht. Eine Cellulose, die durch Behandeln mit der optimal lösenden 2,5 n Natronlauge in Lösung ging, blieb beim Verdünnen mit Wasser bis auf 1,5 n vollständig in Lösung, obwohl eine derart verdünnte Lauge nur einen Bruchteil löslicher Anteile aus dem Ausgangsmaterial herauslösen würde. Nach erfolgter Lösung einer Cellulose bei tiefer Temperatur ist es ebenfalls

[4]) G. F. Davidson, J. Text. Inst. 27, 112 (1936).

nicht nötig diese Temperatur beizubehalten, da die Cellulose bei einer Temperaturerhöhung auf 15° nicht mehr ausgeflockt wird. Auch hier würde die gleiche Lauge bei 15° nur einen kleinen Bruchteil der Ausgangscellulose herauslösen. Nur für die Quellung und die Löslichkeit ist daher eine bestimmte Alkalikonzentration und Temperatur notwendig, nicht aber für das Inlösunghalten. Noch höher konzentrierte Laugen würden die Cellulose lösen können, jedoch findet bei diesen Konzentrationen eine Aussalzung statt. *Davidson* hebt auch hervor, daß die Benetzungstemperatur, bei der eine Cellulose mit der Lauge in Berührung kommt, einen Einfluß auf die Löslichkeit hat.

Die Feststellung *Davidsons,* daß die Konzentration der Lauge und die Temperatur für das Inlösunghalten der Cellulose nicht wesentlich ist, konnte bei den hier durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen bestätigt werden. Eine aus einer thermisch abgebauten Baumwolle und Natronlauge hergestellte Celluloselösung konnte durch Dialyse mit Wasser bei Zimmertemperatur auf eine sehr kleine Alkalikonzentration verdünnt werden, bis Ausflockung der gelösten Cellulose eintrat. Auch konnte die Laugenkonzentration einer solchen Celluloselösung durch Verdünnen mit Wasser bis auf 1,5% herabgesetzt werden, ohne daß die gelöste Cellulose ausgefällt worden wäre.

Über die Löslichkeit von Cellulosen in Natronlauge bei tiefer Temperatur stellte auch *Hall*[5]) Versuche an. Er fand, daß sich Baumwolle in 8%iger Natronlauge bei 0° bis —9° nicht löst, sondern daß der größte Teil der angewandten Baumwolle in der Natronlauge nur fein verteilt wird. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ließ sich jedoch eine Viskose-Kunstseide leicht lösen.

Auch *Staudinger* und *Jurisch*[6]) untersuchten die Löslichkeit von Cellulosen in Alkalilaugen. Sie stellten fest, daß Fasercellulosen aus Baumwolle mit einem Polymerisationsgrad über 400 in 11%iger Natronlauge unlöslich sind, während sie in 7%iger Lithiumlauge bis zu einem Polymerisationsgrad von ca. 500 in Lösung gehen. Aus Kupferoxydammoniaklösung umgefällte Cellu-

[5]) A. J. Hall, J. Soc. Dyers a. Color. 45, 98 (1929).
[6]) H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle 21, 6 (1939).

losen bis zu einem Polymerisationsgrad von 500 lösen sich bei Zimmertemperatur in 11%iger Natronlauge. Bei —10° bis —15° sind diese umgefällten Cellulosen bis zu einem Polymerisationsgrad von 1500 löslich. Produkte mit einem Polymerisationsgrad bis 2500 geben bei —10° bis —15° mit 11%iger Natronlauge durchsichtige Gallerten, während sie in 7%iger Lithiumlauge auch noch in Lösung gehen. Diese letzte Beobachtung steht im Widerspruch mit den Angaben von *Davidson,* denn jene Versuche über die Lösefähigkeit von Alkalilaugen zeigten bei tiefer Temperatur eine höhere Löslichkeit der Natronlauge als der Lithiumlauge.

In Anlehnung an das erwähnte *Lilienfeld*sche Patent wurden in vorliegender Arbeit Versuche über die Löslichkeit von Cellulosen in Natronlauge unter den dort angegebenen Bedingungen ausgeführt [7]). Als native Cellulose diente eine ägyptische Rohbaumwolle, deren Verunreinigungen durch mildes Beuchen entfernt worden waren, und ferner als technische Cellulose ein Sulfitzellstoff. Es zeigte sich jedoch, daß von den nativen Cellulosefasern der Baumwolle nur eine sehr geringe Menge in Lösung ging. Die Löslichkeit des Zellstoffs war bedeutend höher, aber noch zu klein, um die im Patente angegebene Bedeutung zu haben. Aus diesem Grunde wurde die Cellulose einer Vorbehandlung unterworfen. Insbesondere wurde die Löslichkeit der Baumwollcellulose und des Zellstoffs in Natronlauge bei tiefer Temperatur an thermisch abgebauten Produkten untersucht. Als Vergleich wurde ebenfalls der Einfluß des Vorreifeabbaus der beiden Cellulosematerialien in Bezug auf die Löslichkeit bestimmt. Alle Celluloseproben wurden durch den Durchschnittspolymerisationsgrad, der nach der viskosimetrischen Methode von *Staudinger* errechnet wurde, charakterisiert.

---

[7]) Siehe exp. Teil.

2. Der Abbau der Cellulose bei der Vorreife als Alkalicellulose

Unter den Einwirkungen, die an Cellulosematerialien vorgenommen werden können, sind besonders zwei verschiedene zu unterscheiden. Es können Änderungen an den Glucosegliedern der Cellulosekette auftreten, ohne daß durch wesentliche Spaltung der glucosidischen Bindungen eine Veränderung des Polymerisationsgrades eintritt. Es kann aber auch vorwiegend durch Spaltung der glucosidischen Bindungen eine Verminderung des Polymerisationsgrades stattfinden, ohne daß die Seitengruppen der Glucosereste Veränderungen erfahren. Je nach den Reaktionsbedingungen kann der Verlauf in der einen, in der andern oder auch in beiden Richtungen vonstatten gehen.

Die Vorreife der Alkalicellulose ist ein Vorgang, der der zweiten der beiden angegebenen Reaktionen der Cellulose angehört. Unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs findet ein oxydativer Abbau der Alkalicellulose statt, bei welchem eine starke Polymerisationsgradverkleinerung durch Spaltung der glucosidischen Bindungen unter gleichzeitiger Oxydation der entstandenen Aldehydendgruppen zu Carboxylgruppen eintritt[8]). *Staudinger*[9]) hat gezeigt, daß der oxydative Abbau der Kettenmoleküle durch Sprengung der Sauerstoffbrücken zwischen den Glucoseresten erfolgt, und bemerkenswert ist besonders die Feststellung, daß dieses Verkracken der Ketten fast nahezu in der Mitte vor sich geht. Es sollen auf ein Molekül Cellulose vom Polymerisationsgrad 2000 nur 4 Atome Sauerstoff benötigt werden, damit das Kettenmolekül auf den halben Polymerisationsgrad gespalten wird. Demnach würden zur Mittenspaltung von 324 kg Cellulose 64 g Sauerstoff genügen. Trotz dieser stark abbauenden Wirkung kleinster Mengen Sauerstoff kann eine technische Bleiche ohne große Schädigungen der Fasern durchgeführt werden, da dort der Sauerstoff im heterogenen System einwirkt, während bei diesen Abbauunter-

---

[8]) H. Rademacher, Diss. T. H. Stuttgart (1940).

[9]) H. Staudinger u. J. Jurisch, Parpierfabrikant **35**, 459; 462; 469 (1937); B. **71**, 2283 (1938).

suchungen der Sauerstoff in Kupferoxydammoniaklösung und in Phosphorsäure auf die Cellulose zur Einwirkung kam. Auch sind den Cellulosefasern immer leicht oxydierbare Begleitstoffe beigemengt, die dann in erster Linie reagieren.

3. Der thermische Abbau der Cellulose

Über den thermischen Abbau von Baumwollcellulose liegen von *Haas* [10]) eingehende Untersuchungen vor. Baumwollproben wurden bei einer Temperatur von 40° bis 200° 5 Stunden lang erhitzt und auf Veränderung der Eigenfarbe, der Quellungsbilder in Kupferoxydammoniaklösung, der Viskosität und des Polymerisationsgrades nach *Staudinger,* des Gehaltes an α-, β- und γ-Cellulose, der Kupferzahl, der Jodzahl und der eventuellen Bildung von Carboxylgruppen untersucht. Die hier interessierenden Resultate sollen kurz wiedergegeben werden:

Haas stellte mit steigender Temperatureinwirkung eine zunehmende Abnahme der Viskosität der in Kupferoxydammoniaklösung gelösten Proben fest. Der Polymerisationsgrad sank von 508 der nicht erhitzten Probe auf 191 der auf 200° erhitzten Probe. Hier muß allerdings noch bemerkt werden, daß diese angegebenen Polymerisationsgrade noch mit der alten K_m-Konstante berechnet wurden und daher, um heute verglichen werden zu können, korrigiert werden müssen. Durch die Erhitzung wurde ebenfalls ein kleines Absinken des α-Cellulosegehaltes und entsprechendes Ansteigen des β-Cellulosegehaltes festgestellt, während der γ-Cellulosegehalt sich nicht änderte. Die Kupfer- und Jodzahl nahm zu und vergrößerte sich bei den hoch erhitzten Proben sprunghaft. Carboxylgruppenbildung trat erst bei auf 200° erhitzter Baumwolle auf.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß der thermische Abbau bei nicht zu hohen Temperaturen ebenfalls der zweiten der beiden angegebenen Reaktionen angehört. Er entspricht einem direkten oxydativen Abbau unter Verkrackung der Kettenmoleküle, ohne wesentliche Änderungen der Seitenketten der Glucosereste hervorzurufen.

---

[10]) H. Haas, Diss. T. H. Aachen (1935).

Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit von Cellulosen verschiedener Art wurden von *Eisenhut*[11]) durchgeführt. Der Verfasser bestimmte von Baumwollinters und Zellstoff, die auf verschiedene Weise abgebaut worden waren und durch ihren jeweiligen Polymerisationsgrad charakterisiert wurden, die Löslichkeit in 10%iger Natronlauge im Temperaturintervall von 5° bis 40°. Es wurde der Alkalireifeprozeß mit oxydativem Abbau, der Säureabbau durch n-Salzsäure bei 53°, der thermische Abbau an Luft bei 120° entsprechend dem direkten oxydativen Abbau und der Abbau durch Durchführung des Viskosespinnprozesses untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß die Löslichkeit in Natronlauge bei allen Proben mit sinkender Auswaschtemperatur zunimmt und ein Vielfaches bei 5° im Vergleich zu 40° beträgt. Polymerisationsgradmessungen an den gelösten Anteilen ergaben, daß bei erhöhter Temperatur nur die kurzen Molekülketten in Lösung gehen. Bei tieferer Temperatur wurden stets steigende Mengen längerer Cellulosemoleküle durch die Natronlauge auswaschbar. Die Löslichkeit der auf die vier verschiedenen Arten abgebauten Celluloseproben nahm in der Reihenfolge: alkalischer, saurer, thermischer Abbau und über das Verspinnen einer Viskoselösung zu.

Aus der starken Verschiedenheit der hier beobachteten Löslichkeit der Celluloseproben läßt sich schließen, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen nativen und regenerierten Cellulosefasern besteht und daß die die Naturfasern auszeichnenden Eigenschaften verschieden je nach der Vorbehandlung beeinflußbar sind, während diese Eigenschaften der Zellwolle völlig fehlen.

4. Das Viskositätsgesetz von Staudinger

Staudinger teilte die organischen hochpolymeren Verbindungen nach der verschiedenen Form ihrer Makromoleküle in die zwei Gruppen der Sphärokolloide und der Linearkolloide[12]) ein. Die Sphärokolloide, die isodiametrische Teilchen darstellen, sind im

[11]) O. Eisenhut, Cellulosechem. **19**, 45 (1941).
[12]) H. Staudinger, B. **68**, 1682 (1935).

festen Zustand pulverige Substanzen, haben keine Faser-eigenschaften und lösen sich ohne Quellung zu niederviskosen Lösungen, die dem *Einstein*schen Gesetze gehorchen. Nach diesem Gesetze[13]) hängt die relative Viskosität η_r einer Suspension lediglich vom Volumenanteil der dispersen Phase φ im System ab:

$$\eta_r = \frac{\eta_c}{\eta_o} = 1 + K \cdot \varphi$$

vorausgesetzt, daß die gelösten Teilchen sehr groß sind verglichen mit den Molekülen des Lösungsmittels, daß die suspendierten Teilchen starre Kugeln sind, an denen die Lösungsflüssigkeit vollständig haftet und daß die Konzentration der Lösung so niedrig ist, daß eine gegenseitige Störung der Teilchen vernachlässigt werden kann.

Setzt man nach *Staudinger* die spezifische Viskosität η_{sp} ein, so erhält man:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = K \cdot \varphi$$

η_{sp} = Viskositätserhöhung, die ein gelöster Stoff in seinem Lösungsmittel hervorbringt.

Sind also in einer Flüssigkeit wenige starre Kugeln verteilt, so wächst dadurch der Viskositätskoeffizient um einen Bruchteil, der dem K-fachen Gesamtvolumen der suspendierten Kugeln entspricht. Es kommt lediglich auf das gesamte von dem suspendierten Stoff beanspruchte Volumen an, nicht aber darauf, ob dieses von vielen kleinen oder wenigen größeren Kugeln eingenommen wird. An Versuchen konnte gezeigt werden, daß die spezifische Viskosität verdünnter Lösungen von Sphärokolloiden proportional mit der Konzentration anwächst und daß ebenfalls die spezifische Viskosität gleichkonzentrierter Lösungen unabhängig von der Teilchengröße ist. Die *Einstein*sche Konstante ist in allen Fällen annähernd gleich groß.

Ein anderes Verhalten zeigen *Staudingers* Linearkolloide, die im festen Zustande zähe, faserige Substanzen darstellen, die unter starker Quellung in Lösung gehen und deren Lösungen hochviskos sind. Die spezifische Viskosität verdünnter Lösungen wächst nicht

[13]) A. Einstein, Ann. Phys. **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

proportional mit der Konzentration, sondern schon ganz verdünnte, z. B. 1%ige Lösungen von Cellulosenitraten haben sehr hohe Viskositäten. Einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der spezifischen Viskosität und dem Polymerisationsgrad findet nun *Staudinger* bei der Betrachtung von möglichst niederviskosen Lösungen der Linearkolloide. Die spezifische Viskosität dieser verdünnten Lösungen besitzt Werte von 0,025 bis 0,15 und ist mit den entsprechenden Werten 1%iger bis 6%iger Lösungen von Sphärokolloiden vergleichbar. Die η_{sp}/c-Werte sind in diesem Viskositätsbereich konstant. *Staudinger* bezeichnet dieses Gebiet, in welchem der Lösungszustand dem verdünnter Lösungen niedermolekularer Stoffe mit frei beweglichen Molekülen entspricht, als das Gebiet der Sollösungen. Zwischen den Sollösungen der Sphärokolloide und der Linearkolloide besteht der wesentliche Unterschied, daß bei ersteren die spezifische Viskosität gleichkonzentrierter Lösungen unabhängig von der Größe der gelösten Teilchen ist, während bei den Linearkolloiden die spezifische Viskosität gleichkonzentrierter Lösungen mit zunehmender Länge der Teilchen zunimmt. Lösungen von polymerhomologen Produkten mit unverzweigten, gestreckten Fadenmolekülen haben die gleiche spezifische Viskosität, wenn die Konzentration der Lösung umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad abnimmt.

Es gilt somit nach *Staudinger* folgendes Viskositätsgesetz für Fadenmoleküle[14]):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P$$

c = Konzentration in g/l
K_m = Für jede polymerhomologe Reihe experimentell ermittelte Konstante
P = Durchschnittspolymerisationsgrad.

Diese auffallende Gesetzmäßigkeit, die nach dem *Einstein*schen Gesetz nicht zu erwarten war, erklärt *Staudinger* durch das andersartige Verhalten der Lösungen von Fadenmolekülen gegenüber denen von Kugelmolekülen. Während der Wirkungsbereich

[14]) H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 (1930).

sphärischer Teilchen ihrem Eigenvolumen gleich ist, wächst er bei langgestreckten mit dem Quadrate ihrer Länge. Es muß deshalb angenommen werden, daß die fadenförmigen Moleküle in Lösung rotierende Bewegungen ausführen, wobei das dadurch resultierende wirksame Volumen dem Volumen eines flachen Kreiszylinders, der als Höhe den Durchmesser des Moleküls hat und dessen Grundfläche $(l/_2)^2 \cdot \pi$ ist, entspricht. l bedeutet die Länge des Fadenmoleküls. Nur in sehr niederviskosen Sollösungen ist der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle kleiner als das Gesamtvolumen der Lösung, die Moleküle frei beweglich und daher die η_{sp}/c-Werte konstant.

Bei den verschiedensten polymerhomologen Verbindungen wurde das Viskositätsgesetz durch Molekulargewichtsbestimmungen mittels der osmotischen Methode bestätigt[15]). Seine Gültigkeit konnte auch an niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen und ihren Derivaten[16]) experimentell nachgewiesen werden.

Die aus dem Viskositätsgesetz geforderte makromolekulare und nicht micellare Verteilung der Cellulose in Lösungen wird heute größtenteils angenommen. Auch *Meyer* und *Mark*[17]) setzen den Begriff der Hauptvalenzketten dem der Makromoleküle gleich. Trotz des großen Zahlenmaterials, das *Staudinger* und Mitarbeiter als Beweis für die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes gesammelt haben, lehnt es *Meyer* als genaue Bestimmungsmethode des Polymerisationsgrades ab. Es kann nach diesem Autor nur als Anhaltspunkt für die Größenordnung des Polymerisationsgrades dienen. Da die Naturfasern bei der Verarbeitung auf technische Cellulosen bei allen chemischen Prozessen mehr oder weniger abgebaut werden, liegen in solchen Produkten immer Bruchstücke verschiedener Molekülläge vor. Sämtliche auf diese Art erhaltenen Cellulosen sind polydispers. Für solche Gemische polymerhomologer Cellulosen wird bei der Polymerisationsgradbestimmung sowohl nach der osmotischen wie auch nach der viskosi-

---

[15]) H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 (1937).
[16]) H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 707 (1935).
[17]) K. H. Meyer u. H. Mark, Hochpolymere Chemie, Leipzig (1940).

metrischen Methode ein Mittelwert erhalten. Während bei der osmotischen Bestimmung die niedermolekularen Anteile besonders für den mittleren Polymerisationsgrad hervortreten und den Wert nach unten drücken, werden durch die Viskositätsmessungen vor allem die hochmolekularen Anteile bestimmt. Die beiden Methoden können somit bei nicht fraktionierten Cellulosen erhebliche Unterschiede im Durchschnittspolymerisationsgrad zeigen.

Die langgestreckte Form der Moleküle in Lösung wird von verschiedenen Seiten bezweifelt[18]). Auf Grund der inneren Beweglichkeit der Moleküle ist im Gegenteil anzunehmen, daß die statistisch wahrscheinlichste Gestalt fadenförmiger hochpolymerer Stoffe in Lösung ein loser Knäuel ist. In einer umfassenden Arbeit über das Verhalten solcher Makromoleküle in strömender Lösung zeigten *W. Kuhn* und *H. Kuhn*[19]), daß zwischen völlig vom Lösungsmittel bespülten und vom Lösungsmittel undurchspülten Knäueln zu unterscheiden ist. Bei niederen Polymerisationsgraden liegen völlig bespülte Fäden vor, während bei höheren ein Übergang zum undurchspülten Knäuel festzustellen ist. In strömenden Lösungen wird eine teilweise Entknäuelung der Fadenmoleküle hervorgerufen, die sich auch auf die Viskosität auswirkt. Es zeigt sich hier interessanterweise bei kleinem Strömungsgefälle, daß für völlig bespülte Knäuel genau das von *Staudinger* empirisch gefundene Viskositätsgesetz Gültigkeit hat.

Nach Beobachtungen von *Svedberg*[20]) sind bei stark abgebauten Cellulosen kleiner Kettenlänge die Moleküle ziemlich gestreckt. Die Länge des Moleküls wächst nach und nach mit dem Molekulargewicht, jedoch nicht geradlinig, sondern unter mehr und mehr zunehmender Krümmung, ohne Knäuelbildung zu zeigen.

Der große Unterschied der einerseits von *Svedberg* und andererseits von *Staudinger* bestimmten Polymerisationsgrade der nativen Cellulose ließe sich durch diese von *Svedberg* gemachte Feststellung erklären, denn die höchstpolymeren Glieder einer

---

[18]) K. H. Meyer u. H. Mark, Koll. Z. **76**, 278 (1936); Ang. Ch. **47**, 359 (1934). — W. Kuhn, Koll. Z. **68**, 2 (1934); Ang. Ch. **49**, 858 (1936); Ang. Ch. **51**, 642 (1938).

[19]) W. Kuhn u. H. Kuhn, Helv. **26**, 1394 (1943).

[20]) Th. Svedberg, Cellulosechem. **21**, 57 (1943).

Reihe würden dann keinen linearen Zusammenhang zwischen Viskosität und Polymerisationsgrad mehr zeigen.

Die Viskositätsmessung zur Bestimmung von Molekulargewichten hochpolymerer Verbindungen ist unzweifelhaft die einfachste unter den zur Verfügung stehenden Methoden. Aus diesem Grunde wird sie besonders in der Technik immer mehr verwendet. Besonders geeignet ist sie zur raschen Verfolgung von Änderungen des Molekulargewichtes, die bei abbauenden Reaktionen aller Art eintreten können und in diesem Falle vor allem vergleichende Werte liefert, wie dies auch in der vorliegenden Arbeit geschah.

III. Experimenteller Teil

1. Die Ausführung der Polymerisationsgradbestimmung

Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak werden in Anwesenheit von Luftsauerstoff und Licht leicht abgebaut, was sich in einer starken Viskositätsabnahme der Lösungen ausdrückt. Die Auflösung der Cellulose und die Viskositätsbestimmung muß deshalb in Stickstoffatmosphäre und unter Lichtschutz durch Verwendung von braunem Glase erfolgen. Als Arbeitsvorschriften der hier ausgeführten Polymerisationsgradmessungen diente im allgemeinen das von *Lottermoser* und *Wultsch* [1]) und ferner das von *Zimmermann* [2]) ausgearbeitete Verfahren.

Zur Darstellung der Kupferoxydammoniaklösung wurden in 3 Bechergläsern von je 6 l Inhalt unter Rühren je 100 g kristallisiertes Kupfersulfat in 4 l Wasser gelöst. Unter weiterem Rühren wurde langsam je 200 ccm 5%iges Ammoniakwasser zu den 3 Kupfersulfatlösungen zugetropft. Der entstandene Niederschlag von grünem, basischem Kupfersalz wurde durch fünfmaliges Aufschlemmen mit ca. 5 l Wasser vollständig sulfatfrei gewaschen, wobei immer 1 Stunde gerührt und dann das überstehende Waschwasser nach dem Absitzen des unlöslichen Kupfersalzes abgehebert wurde. Die 3 Niederschläge wurden mit insgesamt 1 l Spülwasser in einer 10 l Flasche vereinigt, mit 4,5 l 26%igem Ammoniak versetzt und nach öfterem Schütteln auf genau 1,3% Kupfer und 20% Ammoniak eingestellt.

Kupfer-Bestimmung:

In einem 100 ccm Meßkölbchen wurden 45 ccm 5 n Schwefelsäure gewogen und langsam mit 20 ccm Kupferoxydammoniaklösung versetzt. Nach dem Erkalten des durch die Neutralisation

[1]) A. Lottermoser u. F. Wultsch, Koll. Z. **83**, 194 (1938).
[2]) W. Zimmermann, Melliand Textilber. **23**, 73 (1942).

erwärmten Kolbens wurde wieder gewogen und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 50 ccm auspipettiert und mit 5 ccm 25%iger Salzsäure, 10 ccm 10%iger Kaliumjodid-Lösung und 20 ccm 10%iger Kaliumrhodanid-Lösung versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $^1/_{10}$ n Natriumthiosulfatlösung unter Zugabe von wenig Stärkelösung titriert.

$$\% \text{ Cu} = \frac{1{,}7614 \cdot a}{\text{g Einwage}}$$

a = Verbrauch ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$.

Ammoniak-Bestimmung:

Aus der im Meßkölbchen dargestellten Lösung wurden 20 ccm auspipettiert, mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit $^1/_2$ n Schwefelsäure und Methylrot als Indikator bis zur kräftigen Rotfärbung titriert.

$$\% \text{ NH}_3 = \frac{(450{,}0 + 5 \cdot a) \cdot 0{,}8516}{\text{g Einwage}} - \% \text{ Cu} \cdot 0{,}536$$

a = Verbrauch ccm $^1/_2$ n H_2SO_4.

Einwage der Celluloseproben:

Die Gleichung von *Staudinger* ist ein Grenzgesetz, das für niedermolekulare Stoffe bis zu ziemlich hohen Konzentrationen gültig ist, für hochmolekulare Stoffe jedoch auf einen kleinen Konzentrationsbereich, das Gebiet der Sollösungen, beschränkt ist. *Staudinger* hat aus dem Viskositätsverhalten bei Lösungen fadenmolekularer Stoffe geschlossen, daß eine Grenzkonzentration existieren müsse, bei der jedem Molekül gerade der zu seiner freien Beweglichkeit nötige Raum zur Verfügung stehe. Für die physikalischen Eigenschaften der Lösungen gelten auf beiden Seiten der Grenzkonzentration verschiedene Gesetze. Für die Polymerisationsgradmessung muß die Konzentration so gewählt sein, daß die spezifische Viskosität den Wert zwischen 0,025 und 0,15 besitzt. Die Konzentration der Lösung ist dann ca. 90% unterhalb der Grenzkonzentration.

Aus diesem Grunde richtet sich die Einwage von Celluloseproben nach dem Durchschnittspolymerisationsgrad des Materials.

Falls der Polymerisationsgrad ungefähr bekannt ist, gibt der Quotient, gebildet aus 30 g und dem geschätzten Polymerisationsgrad, die ungefähre Einwage für 100 ccm Kupferoxydammoniaklösung vorteilhaft an.

Die zur Auflösung gelangende Celluloseprobe wurde gut gelockert, roh in einem kleinen Wägeglas eingewogen und über Nacht am Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Dann wurde die Probe nochmals genau gewogen und 24 Stunden in einem geschlossenen Gefäße mit ca. 65 % Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur gelagert. Bei den erhitzten Celluloseproben wurde die nochmalige Trocknung am Hochvakuum weggelassen und sogleich genau eingewogen.

Erklärung der Apparatur zur Viskositätsbestimmung der Celluloselösungen:

Das Auflösen der Celluloseproben und die Viskositätsbestimmung der erhaltenen Celluloselösungen in Kupferoxydammoniak wurde mittels der in Fig. 1 abgebildeten Apparatur ausgeführt.

Zur Reinigung des Stickstoffs wurde der angewandte Bombenstickstoff mit einem Sauerstoffgehalte unter 0,1 % an einer Überdrucksicherung U von 15 cm Quecksilbersäule vorbeigeleitet und durch ein 60 cm langes Rohr R mit alkalischer Hydrosulfitlösung und anschließender Phosphorröhre P vollständig vom Sauerstoffe befreit. Die nun folgende Gaswaschflasche G_1 gefüllt mit Glaswolle, der Trockenturm T_1 gefüllt mit Calciumchlorid und Aktivkohle, und die Gaswaschflasche G_2 mit wenig Kupferoxydammoniaklösung dienten zur Entfernung des gebildeten Phosphorsäureanhydrid-Nebels, während der Trockenturm T_2 gefüllt mit Glaswolle und Calciumchlorid nochmals den nun gereinigten Stickstoff trocknete.

Die eingewogene Celluloseprobe wurde zusammen mit einigen Glasperlen in den Rundkolben K von 250 ccm Inhalt mit schwarzem Anstriche als Lichtschutz gebracht, und die ganze Apparatur mit Stickstoff durchgespült bis am Wasserabschlusse W kein Sauerstoff mittels Phosphor mehr nachgewiesen werden

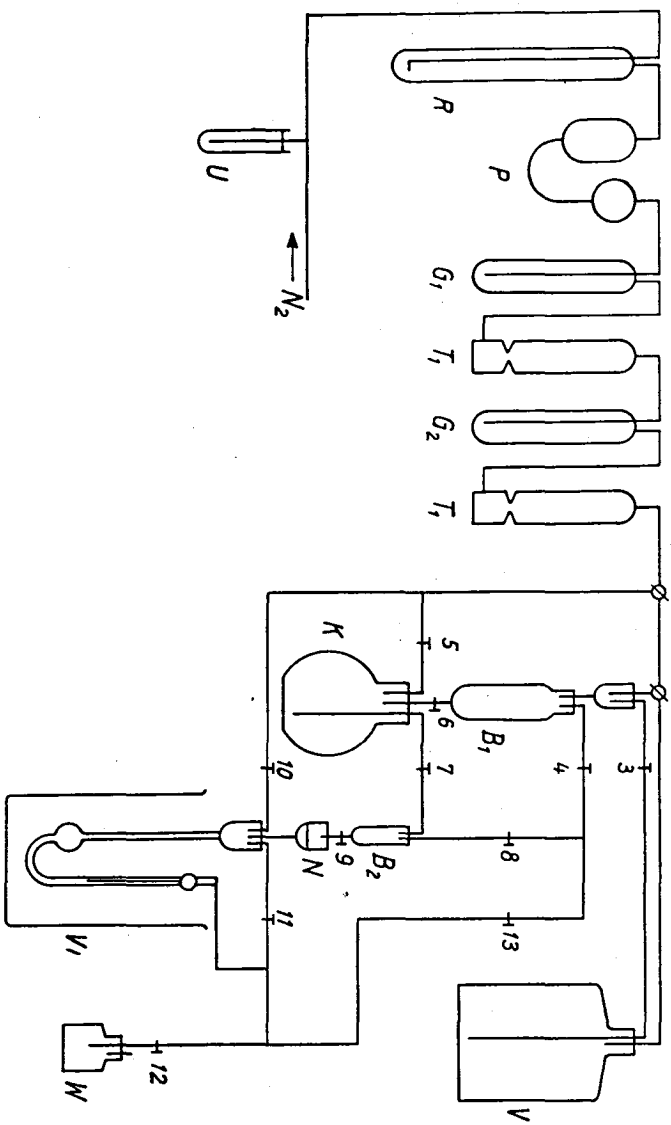


Fig. 1

konnte, was in ca. einer Stunde eintrat. Dann wurde das Glasrohr mit dem Hahn 7 bis zum Gummistopfen hochgezogen und durch Öffnen der Dreiweghähne 1 und 2 gegen die Vorratsflasche V mit Kupferoxydammoniaklösung, Öffnen der Hähne 3 und 4 und Schließen des Hahns 6, 100 ccm Kupferoxydammoniaklösung in die kalibrierte Burette B_1 gedrückt. Sodann wurde der Dreiweghahn 2 gegen die Burette B_1 gestellt, Hahn 4 geschlossen, die Hähne 5 und 6 geöffnet, und die Lösung zur Celluloseprobe gegeben. Die Hähne 5 und 6 wurden wieder geschlossen, und das Cellulosematerial der Auflösung überlassen, wobei der Rundkolben K von Zeit zu Zeit durch Hin- und Herbewegen geschüttelt wurde. Die Lösungsdauer betrug bei den nativen Cellulosen 20 bis 24 Stunden und bei den regenerierten Cellulosen 3 Stunden. Die Temperatur wurde auf ca. 20° gehalten.

Das Einfüllen des Viskosimeters geschah durch Hinunterstoßen des Glasrohrs bei Hahn 7, Öffnen des Dreiweghahns 1 gegen den Rundkolben K, der Hähne 5, 7, 8 und 13, während Hahn 9 geschlossen blieb. Bei jeder Bestimmung wurde 4 ccm Celluloselösung in die Burette B_2 gedrückt, die dann durch Öffnen des Hahns 9 mittels Pressen des Stickstoffs über die Dreiweghähne 1 und 2, Hähne 4 und 8 durch die Glasfilternutsche N in das *Ostwald*sche Viskosimeter Vi geleitet wurde. Zur Erzielung einer konstanten Temperatur während der Viskositätsmessung hing das Viskosimeter in einem mit Wasser gefüllten 4-literigen Becherglase, das je nach der Zimmertemperatur durch Einwerfen von kleinen Eisstückchen oder Eingießen von heißem Wasser auf genau 20° gehalten wurde. Eine gleichmäßige Verteilung der Temperatur im Becherglase wurde durch Einleiten eines langsamen Luftstromes erzielt. Nach Abwarten des Temperaturausgleichs wurde Hahn 11 geschlossen, der Dreiweghahn 1 und Hahn 10 geöffnet, und so die Celluloselösung über die obere Marke des Viskosimeters gedrückt. Nun wurde durch Öffnen des Hahns 11 Druckausgleich in beiden Schenkeln des Viskosimeters hergestellt und die Zeit abgestoppt, die die Lösung brauchte um von der oberen Marke des Viskosimeters zur unteren abzulaufen.

Die Dimensionen des *Ostwald*schen Viskosimeters betrugen:

Oberes Kugelvolumen	2,01 ccm
Länge der Kapillare	10,5 cm
Durchmesser der Kapillare	0,42 mm
Durchlaufzeit der Kupferoxydammoniaklösung	230,0 s

Eine geeignete Dimensionierung des Viskosimeters [3]) ist zur Bestimmung der Viskosität von Lösungen hochpolymerer Verbindungen mit langen Fadenmolekülen unerläßlich, da diese Lösungen Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille*schen Gesetz zeigen. Dieses anormale Verhalten beruht auf der stärkeren Orientierung der langen Moleküle in der Strömungsrichtung bei Anwendung von großem Geschwindigkeitsgefälle. Die Viskosität ist deshalb in solchen Lösungen keine konstante Größe, sondern hängt von den Versuchsbedingungen ab. Das abweichende Strömungsverhalten, das makromolekulare Viskositätserscheinung genannt wird, kann durch sehr kleines Geschwindigkeitsgefälle im Viskosimeter und durch Untersuchung von Lösungen kleiner Konzentration behoben werden. Unter diesen Versuchsbedingungen verhalten sich die langen, gelösten Fadenmoleküle wie die kurzen und zeigen keine Abweichung vom *Hagen-Poiseuille*schen Gesetz mehr.

Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak enthalten nicht neutrale Fadenmoleküle sondern lange Fadenjonen. Infolge interjonischer Kräfte neigen diese Fadenjonen leicht zu Schwarmbildungen, die ebenfalls wegen Auftretens anormaler Viskositätserscheinungen keinen Rückschluß auf den Polymerisationsgrad aus der Viskosität zulassen. Bei Anwesenheit eines großen Überschusses an Kupferoxydammoniak wird Schwarmbildung verhindert und die Lösungen verhalten sich wie Sollösungen von homöopolaren Fadenmolekülen in organischen Lösungsmitteln.

Berechnung des Polymerisationsgrades aus der Viskositätsmessung:

Durch Messung der Durchlaufzeit t_0 des reinen Lösungsmittels und der Celluloselösung t_1 ergibt sich für die relative Viskosität:

[3]) G. V. Schulz, Z. elektr. angew. physik. Chem. **43**, 479 (1937).

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0}$$

Die Dichte der reinen Kupferoxydammoniaklösung und diejenige der Celluloselösung ist im Gebiete dieser kleinen Konzentrationen annähernd gleich und kann deshalb vernachlässigt werden.

Da die spezifische Viskosität

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

ist, ergibt sich

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0}$$

und daraus errechnet sich der Durchschnittspolymerisationsgrad P nach dem Viskositätsgesetz von *Staudinger*

$$P = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{K_m}$$

c = Konzentration der Lösung in g Cellulose/l.
K_m = Konstante für Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung $5 \cdot 10^{-4}$.

2. Charakterisierung des angewandten Cellulosematerials

Baumwolle:

Als Rohbaumwolle[4]) wurde eine ägyptische Sakellaridis-Baumwolle verwendet, die vorerst durch Herauszupfen von den anhaftenden Teilen der Samenschalen und anderen gröberen Verunreinigungen befreit wurde und durch Beuchen von den nichtcellulosehaltigen Anteilen gereinigt wurde.

In einem 2-literigen Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 30 g Rohbaumwolle mit 1 l 3%iger Natronlauge während 4 Stunden unter mäßigem Sieden gehalten. Nach kurzem Abkühlen der Beuchlauge wurde die Baumwolle mit warmem Wasser gewaschen und anschließend nochmals 2 Stunden in 1 l 1%iger Natronlauge gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Baumwolle gut ausge-

[4]) Die Rohbaumwolle wurde in verdankenswerter Weise von der Firma C. Bruppacher in Zürich zur Verfügung gestellt.

quetscht und mit sehr viel Wasser alkalifrei gewaschen. Die so erhaltene Baumwolle wurde über Nacht bei Zimmertemperatur getrocknet.

Zur genauen Charakterisierung dieser Baumwolle wurde der α-, β- und γ-Cellulosegehalt, der Ascherückstand und der Polymerisationsgrad gemessen.

Die Bestimmung der α-Cellulose erfolgte nach der Methode des Komitees der Cellulose-Chemie-Abteilung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft [5]). 3 g der lufttrockenen, gut gelockerten Baumwollprobe wurden mit 35 ccm 17,5%iger Natronlauge von 20° übergossen, 5 Minuten stehen gelassen und mit einem plattgedrückten Glasstab durchgerührt. Dann wurden innerhalb 10 Minuten in 10 ccm-Portionen weitere 40 ccm Lauge von 20° zugegeben. Nach 30 Minuten Stehen bei 20° wurde 75 ccm Wasser zugesetzt, verrührt und sofort abgesaugt. Die zurückgebliebene Baumwolle wurde mit 500 ccm Wasser von 20° gewaschen und mit 40 ccm 10%iger Essigsäure 5 Minuten stehen gelassen. Nachdem abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit viel Wasser gewaschen worden war, wurde der Rückstand bei 105° im Trockenschrank 4 Stunden getrocknet und anschließend gewogen.

Zur Ermittlung der β-Cellulose [6]) wurde das alkalische Filtrat der α-Cellulosebestimmung mit den ersten Waschwässern vereinigt und bis zur deutlich sauren Reaktion mit Eisessig versetzt. Nachdem auf dem Wasserbad zum Absetzen des Niederschlags erhitzt und anschließend durch einen Goochtiegel filtriert worden war, wurde mit heißem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet und gewogen.

Zur Erfassung der γ-Cellulose wurde nach *Herzog* der Gesamtgehalt an α-, β- und γ-Cellulose bestimmt und davon der für die α- und β-Cellulose erhaltene Wert abgezogen. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes [7]) wurde 1 g lufttrockene Baumwolle in 30 ccm 72%iger Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung wurden zu 10 ccm einer solchen von

[5]) G. J. Ritter, J. ind. eng. Chem. 1, 52 Anal. Ed. (1929).
[6]) R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern VII 148 (1927).
[7]) M. W. Bray u. T. M. Andrews, J. ind eng. Chem. 15, 377 (1923).

90 g Kaliumbichromat im Liter und 60 ccm 72%iger Schwefelsäure hinzugefügt, 5 Minuten gekocht und anschließend abgekühlt. Die Cellulose wird dabei zu Kohlensäure und Wasser oxydiert gemäß der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + 4\,K_2Cr_2O_7 + 16\,H_2SO_4 \rightarrow 6\,CO_2 + 4\,K_2SO_4 + 4\,Cr_2(SO_4)_3 + 21\,H_2O$$

Anschließend wurde mit einer auf die Bichromatlösung eingestellten $^1/_{10}$ n Ferroammoniumsulfatlösung das überschüssige Kaliumbichromat zurücktitriert. Der Endpunkt der Titration wurde nach der Tüpfelmethode mit einer 2%igen Ferricyankaliumlösung ermittelt, indem über Grünfärbung Blaufärbung eintrat.

Die Aschebestimmung erfolgte ebenfalls nach der Methode der Cellulose-Chemie-Abteilung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. 2 g der lufttrockenen Baumwolle wurden in einem Porzellantiegel allmählich so erhitzt, daß die Cellulose ohne stürmische Gaserzeugung verkohlte. Zur vollständigen Oxydation des oft in der Asche eingeschlossenen Kohlenstoffs wurde nach dem Abkühlen 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, langsam abgedampft und bei mäßigem Glühen 2 Stunden erhitzt und alsdann gewogen.

Folgende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Resultate auf trockene Cellulose berechnet:

Gesamtcellulosegehalt	99,92%
α-Cellulose	99,91%
β-Cellulose	—
γ-Cellulose	—
Wassergehalt	5,7 %
Aschegehalt	0,18%
Polymerisationsgrad	2500
$c = 0{,}095$; $\eta_{sp} = 0{,}1181$	

Zellstoff:

Der zur Untersuchung vorliegende Zellstoff lag in gepreßten Pappen vor. Um ihn in loser Form zu erhalten, wurden 50 g in kleine Stücke zerrissen und in 3 l Wasser unter starkem Rühren bei Zimmertemperatur während ½ Stunde fein zerteilt. Der weiße Faserbrei wurde auf einem Glasfilter abgenutscht, mit 1 l Wasser

gewaschen und in gelockertem Zustande während einiger Tage bei Zimmertemperatur getrocknet.

Zur Charakterisierung dieses Zellstoffs wurde die α-, β- und γ-Cellulose, der Ascherückstand und der Polymerisationsgrad bestimmt.

Die Bestimmung der α-, β- und γ-Cellulose wurde nach dem Fachausschuß für Faserstoffanalysen Merkblatt 7 [8]) ausgeführt. 3,5 g lufttrockener Zellstoff wurden mit 50 ccm 17,5%iger Natronlauge von 20° übergossen und mit einem plattgedrückten Glasstabe 1 Minute lang gleichmäßig durchgemischt. Dann wurde 45 Minuten auf 20° gehalten und nach nochmaligem Umrühren durch ein Glasfilter filtriert, mit 200 ccm 8%iger Natronlauge von 20° gewaschen und schließlich mit 200 ccm Wasser nachgespült. Der Faserrückstand wurde nun mit 1½ l Wasser gewaschen, mit 100 ccm 10%iger Essigsäure angesäuert, mit 2 l Wasser völlig neutral gewaschen, kräftig ausgepreßt, mit 25 ccm Alkohol versetzt und nach 5 Minuten scharf abgesaugt. Nach erfolgter Trocknung in einem Wägeglas bei 103° während 4 Stunden wurde gewogen.

Zur Bestimmung des Gesamtalkalilöslichen wurde aus dem auf 500 ccm aufgefüllten α-Filtrat 50 ccm mit 6 ccm Kaliumbichromatlösung (90 g in 1 l Wasser) und 50 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) versetzt und genau 3½ Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Menge Kaliumbichromat mit $^1/_{10}$ n Ferroammoniumsulfatlösung zurücktitriert.

Zur Ermittlung der γ-Cellulose wurde 50 ccm des α-Filtrates mit Eisessig schwach angesäuert, von der ausgefallenen β-Cellulose abfiltriert und durch Zugabe von 4 ccm Kaliumbichromatlösung und 50 ccm Schwefelsäure auf die gleiche Weise wie der gesamtalkalilösliche Anteil titriert.

Der Gehalt an β-Cellulose wurde durch Bildung der Differenz von dem Gesamtalkalilöslichen und der γ-Cellulose ermittelt.

Die Aschebestimmung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei der Baumwolle.

Folgende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Resultate auf trockene Cellulose berechnet:

---

[8]) K. Götze, Kunstseide und Zellwolle, Berlin (1940), S. 140.

α-Cellulose	92,55%
β-Cellulose	3,18%
γ-Cellulose	4,24%
Wassergehalt	7,50%
Aschegehalt	0,20%
Polymerisationsgrad	760

$c = 0{,}296$; $\eta_{sp} = 0{,}1125$

3. Die Löslichkeit der Baumwolle und des Zellstoffs nach dem Patente von Lilienfeld

Baumwolle:

In einem 3-literigen Dreihalsrundkolben mit Rührer und Thermometer wurden 20 g lufttrockene Baumwolle mit 1 l Wasser übergossen und gerührt bis gute Benetzung und Verteilung der Fasern stattgefunden hatte. Sodann wurde 1 l 16%ige Natronlauge langsam zugegeben und mittels Eis-Kochsalzkältemischung auf -7^0 bis -8^0 gekühlt und unter gutem Rühren 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Kühlung unterbrochen und der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur gebracht. Durch Filtration mit einer Glasnutsche wurde die ungelöste Baumwolle scharf abgesaugt, mit 100 ccm Wasser versetzt und dann mit wenig verdünnter Essigsäure angesäuert. Nach dem Absaugen der Säure wurde der Faserrückstand mit ca. 2 l Wasser neutral gewaschen, gut ausgepreßt und im Vakuumexsikkator und anschließend am Hochvakuum getrocknet.

Von den 18,86 g (ohne Wasser) der vorgelegten Baumwolle blieben 18,6 g = 98,6% als ungelöster Anteil zurück.

Der Polymerisationsgrad dieses Produktes betrug 2600. ($c = 0{,}106$; $\eta_{sp} = 0{,}1372$)

Das Filtrat wurde mit 50%iger Essigsäure auf Lackmuspapier neutralisiert und anschließend zur Koagulation der ausgefallenen Cellulose ½ Stunde auf dem Dampfbade gelassen. Nach der Filtration durch eine Glasnutsche wurde mit Wasser nachgewaschen und anschließend mit Alkohol und Äther gedeckt. Die Trocknung erfolgte im Vakuumexsikkator und nachher am Hochvakuum bei Zimmertemperatur. Es wurde 0,25 g = 1,3% einer

bräunlichen, pulverigen Cellulose erhalten, die einen Polymerisationsgrad von 290 zeigte. ($c = 0{,}913$; $\eta_{sp} = 0{,}1327$)

Zellstoff:

Auf die gleiche Art wurden 20 g lufttrockener Zellstoff (18,5 g ohne Wasser) mit Natronlauge behandelt. Die sehr stark gequollene Masse konnte jedoch nicht durch eine Glasnutsche filtriert werden, sondern mußte durch Zentrifugieren während 15 Minuten bei 4500 Umdrehungen/Min. isoliert werden.

Nicht gelöster Anteil 14,2 g = 76,7%

Polymerisationsgrad 780 ($c = 0{,}267$; $\eta_{sp} = 0{,}1039$)

Aus der klaren Celluloselösung konnten durch Neutralisation mit 50%iger Essigsäure 3,6 g Cellulose = 19,5 % als weißes Pulver erhalten werden.

Polymerisationsgrad 285 ($c = 0{,}986$; $\eta_{sp} = 0{,}1405$)

Der auf diese Weise erhaltene unlösliche Anteil der Baumwolle und des Zellstoffs wurde nochmals auf dieselbe Art mit Natronlauge behandelt.

Bei der Baumwolle war der Gewichtsverlust an Ungelöstem sehr klein und es konnten durch Neutralisation des alkalischen Filtrates nur Spuren von gelöster Cellulose ausgefällt werden.

Beim Zellstoff gingen bei der zweiten Laugenbehandlung nochmals 2,5% in Lösung.

4. Änderung des Polymerisationsgrades von Baumwolle und Zellstoff beim Abbau durch Vorreife als Alkalicellulose

Unter den vielen Arbeiten, die die Veränderungen der Alkalicellulose bei der Vorreife zum Gegenstand haben, soll hier die Veröffentlichung von *Lottermoser* und *Wultsch*[9]) erwähnt werden. Die Verfasser untersuchten den Abbau der Cellulosemoleküle im Laufe der Vorreife unter dem Einfluß von Eisen- und Kupferhydroxyd als Katalysatoren mit Hilfe der Viskosimetrie von *Staudinger*. Während die Anwesenheit von Eisen den Abbau beschleunigt, übt die Anwesenheit von Kupfer keinen Einfluß auf

[9]) A. Lottermoser u. F. Wultsch, Koll. Z. 83, 180 (1938).

den Abbau aus. Die letzteren Resultate können deshalb mit den hier vorgenommenen Bestimmungen verglichen werden und zeigen trotz anderer Versuchsbedingungen einen analogen Verlauf des Abbaus.

Zur Mercerisation wurden 20 g lufttrockene Baumwolle und 20 g lufttrockener Zellstoff in je einem Becherglase von 800 ccm mit 400 ccm 18%iger Natronlauge übergossen und 1½ Stunden bei 18° stehen gelassen. Die Alkalicellulose wurde nun auf das 3,05-fache Gewicht der angewandten Cellulose abgepreßt und vor dem Abfüllen in Pulverflaschen von 400 ccm nochmals gut zerfasert. Zur Vorreife wurden die gut verschlossenen Flaschen bei Zimmertemperatur (17° bis 19°) aufbewahrt. In Zeitabständen von 0 bis 240 Stunden wurden Proben von ca. 7 g aus den Pulverflaschen herausgenommen, in 200 ccm Wasser gebracht und unter gutem Rühren mit 2 n Essigsäure schwach angesäuert. Die Celluloseproben wurden sodann auf einer Glasnutsche abgesaugt, mit 2 l Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator und anschließend am Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Von diesen abgebauten Celluloseproben wurde einerseits der Polymerisationsgrad und andrerseits die Löslichkeit in 8%iger Natronlauge bei —8° bestimmt.

Die folgende Tabelle zeigt die Polymerisationsgradabnahme bei einer Vorreifezeit bis 10 Tage.

Cellulose-Material	Vorreifezeit Std.	Einwage c g/l	η_{sp}	Polymerisationsgrad	Abnahme in %
Baumwolle	0	0,100	0,1130	2260	
	30	0,102	0,0788	1550	31,4
	72	0,099	0,0506	1000	55,7
	96	0,187	0,0635	680	69,9
	120	0,194	0,0575	590	74,0
	170	0,215	0,0531	490	78,4
	240	0,329	0,0717	435	80,7
Zellstoff	0	0,336	0,1336	795	
	30	0,450	0,1260	560	29,6
	72	0,591	0,1259	425	46,5
	96	0,749	0,1392	370	53,5
	120	0,788	0,1298	330	58,5
	170	0,783	0,1092	280	64,8
	240	0,850	0,1096	260	67,3

In Fig. 2 ist der Polymerisationsgrad P für Baumwolle, in Fig. 3 für Zellstoff als Funktion der Vorreifezeit t graphisch dargestellt.

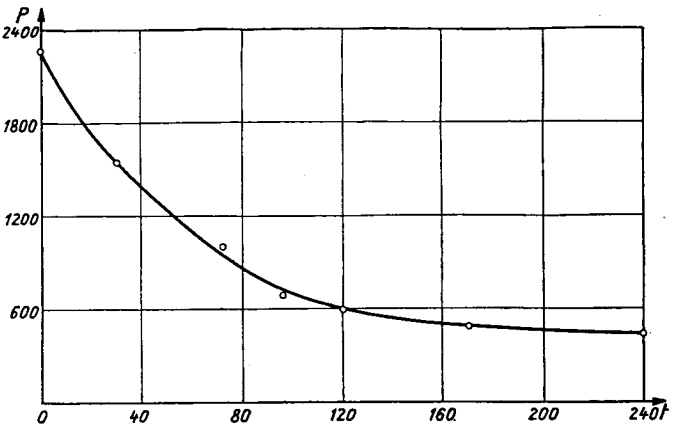


Fig. 2

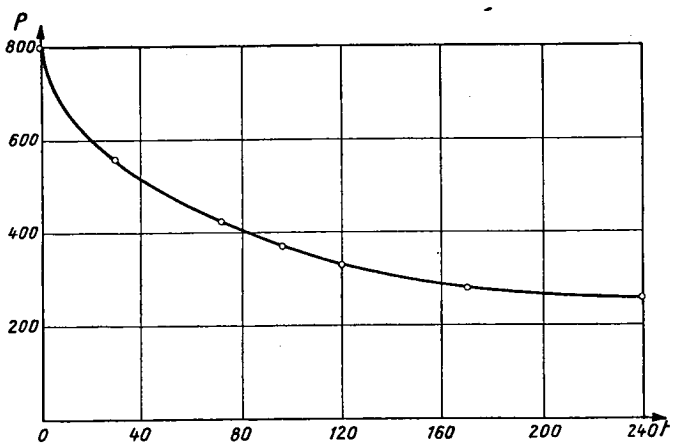


Fig. 3

5. Löslichkeit der durch Vorreife abgebauten Baumwolle und Zellstoff in 8%iger Natronlauge bei —8°

Die Löslichkeitsbestimmungen der Celluloseproben wurden in gleicher Weise vorgenommen wie die der Baumwolle und des Zellstoffs nach dem *Lilienfeld*schen Patente.

Es wurden Proben von ca. 2 g eingewogen, in 100 ccm Wasser durch Rühren gut verteilt, mit 100 ccm 16%iger Natronlauge versetzt, auf —8° bis —9° durch Eis-Kochsalzkältemischung gekühlt und 1 Stunde unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Nachdem die Lösung wieder auf Zimmertemperatur gebracht worden war, wurde bei den Baumwollproben der ungelöste Anteil durch Filtration durch einen tarierten Glasfiltertiegel abgetrennt, mit ca. 100 ccm Wasser gewaschen, anschließend mit wenig verdünnter Essigsäure versetzt und mit 500 ccm Wasser neutral gewaschen. Die Wägung erfolgte nach Trocknen während 3 Stunden bei 105°.

Der ungelöste, in der Natronlauge stark gequollene Zellstoff, wurde durch Zentrifugation abgetrennt.

Die folgende Tabelle gibt die Löslichkeit der Celluloseproben auf genau 2 g Einwage umgerechnet an.

Cellulose-Material	Polymerisationsgrad	Ungelöste Cellulose g	Gelöste Cellulose g	Gelöste Cellulose %
Baumwolle	2260	1,975	0,025	1,2
	1550	1,937	0,063	3,1
	1000	1,900	0,100	5,0
	680	1,871	0,129	6,4
	590	1,850	0,150	7,5
	490	1,828	0,172	8,6
	435	1,796	0,204	10,2
Zellstoff	795	1,638	0,362	18,1
	560	1,592	0,408	20,4
	425	1,549	0,451	22,5
	370	1,374	0,626	31,3
	330	1,102	0,898	44,9
	280	0,831	1,169	58,4
	260	0,298	1,702	85,1

In Fig. 6 und Fig. 7 sind die in obenstehender Tabelle angegebenen Resultate für die Löslichkeit der Baumwolle und des Zellstoffs als Funktion des Polymerisationsgrades graphisch dargestellt.

6. Änderung des Polymerisationsgrades von Baumwolle und Zellstoff durch den thermischen Abbau

Der thermische Abbau der Cellulose wurde durch verschieden lange Hitzeeinwirkung verfolgt. Dabei wurden einerseits Proben von ca. 3 g in einem 50 ccm Erlenmeyer mit Stopfen im Trockenschrank auf 120° erhitzt und andererseits Proben in einem U-Rohre bei Durchleiten eines schwachen, trockenen Sauerstoffstromes auf 120° gehalten. An den auf diese Art abgebauten Cellulosen wurde der Polymerisationsgrad und die Löslichkeit in 8%iger Natronlauge bei —8° bestimmt.

Die folgende Tabelle zeigt die Polymerisationsgradabnahme bei einer Hitzeeinwirkung bis 124 Stunden:

Cellulose-Material	Erhitzungsdauer Std.	Einwage c g/l	η_{sp}	Polymerisationsgrad	Abnahme %
Baumwolle	0	0,095	0,1181	2500	
	10	0,125	0,1318	2110	15,6
	24	0,120	0,1074	1790	28,4
	48	0,120	0,0900	1500	40,0
	96	0,129	0,0767	1190	52,4
	124	0,143	0,0743	1040	58,4
Zellstoff	0	0,296	0,1125	760	
	10	0,315	0,1074	680	10,5
	24	0,340	0,0970	570	25,0
	48	0,375	0,0853	455	40,1
	96	0,431	0,0760	350	54,0
	124	0,850	0,1143	270	64,5

In Fig. 4 ist der Polymerisationsgrad P für Baumwolle, in Fig. 5 für Zellstoff als Funktion der Erhitzungsdauer t graphisch dargestellt:

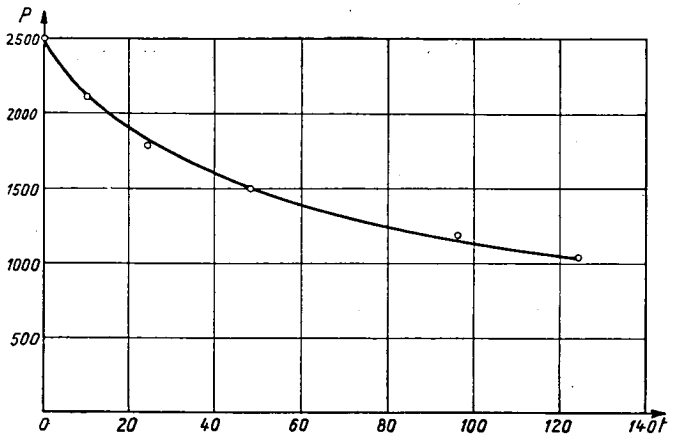


Fig. 4

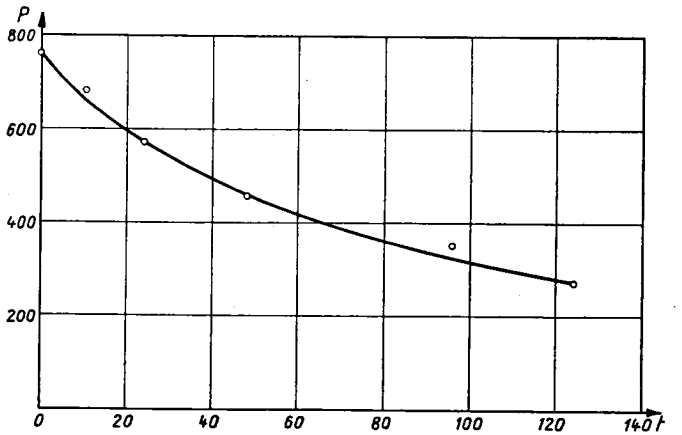


Fig. 5

Ganz ähnliche Abbauergebnisse wurden auch bei den im Sauerstoffstrome erhitzten Baumwollproben beobachtet. Die folgende Tabelle zeigt die Abnahme des Polymerisationsgrades bei einer Erhitzungsdauer von 10 bis 96 Stunden:

Erhitzungsdauer Std.	Einwage c g/l	η_{sp}	Polymerisationsgrad	Abnahme %
10	0,108	0,1057	1960	21,6
24	0,144	0,1186	1650	34,0
48	0,163	0,1233	1510	39,6
96	0,156	0,0945	1210	51,6

7. Die Löslichkeit der thermisch abgebauten Baumwolle und Zellstoff in 8%iger Natronlauge bei —8°

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in gleicher Weise wie unter Abschnitt 5 bestimmt. Die folgende Tabelle gibt die Löslichkeit der Celluloseproben auf genau 2 g Einwage umgerechnet an:

Cellulose-Material	Polymerisationsgrad	Ungelöste Cellulose g	Gelöste Cellulose g	Gelöste Cellulose %
Baumwolle	2500	1,972	0,028	1,4
	2110	1,945	0,055	2,7
	1790	1,90	0,10	5,0
	1500	1,85	0,15	7,5
	1190	1,76	0,24	12,0
	1040	1,59	0,41	20,5
Baumwolle im Sauerstoffstrome erhitzt	1960	1,93	0,07	3,5
	1650	1,89	0,11	5,5
	1510	1,84	0,16	8,0
	1210	1,555	0,445	22,2
Zellstoff	680	1,142	0,858	42,9
	570	0,730	1,270	63,5
	455	0,549	1,451	72,5
	350	0,313	1,687	84,3
	270	0,120	1,880	94,0

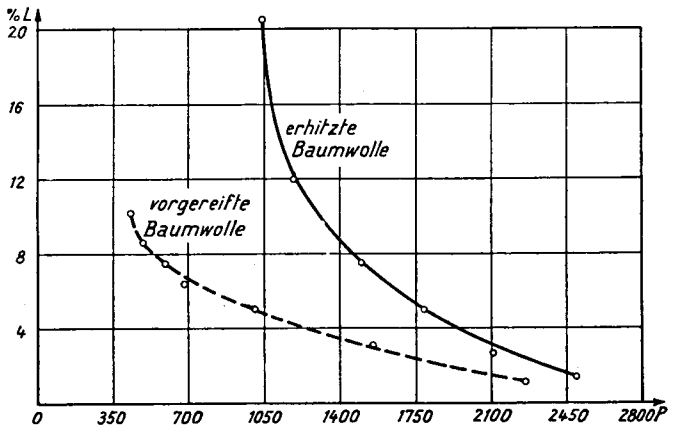


Fig. 6

Fig. 6 zeigt die durch die Alkalivorreife und durch den thermischen Abbau erhaltenen Löslichkeitswerte der Baumwolle in %, Fig. 7 diejenigen für Zellstoff in % als Funktion des Polymerisationsgrades graphisch dargestellt, an.

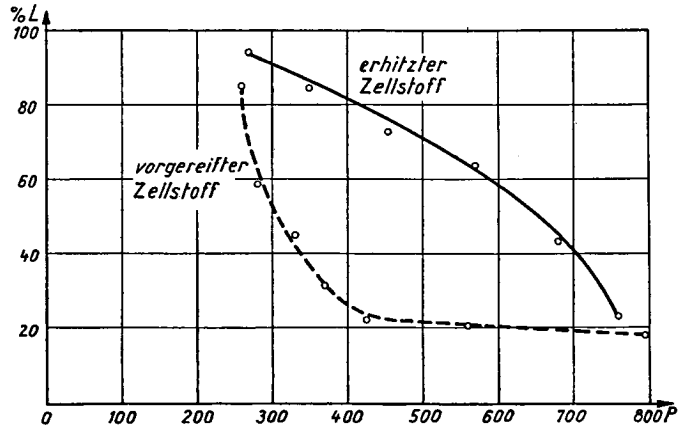


Fig. 7

Die Löslichkeitskurven der durch Vorreife als Alkalicellulose und der durch thermischen Abbau erhaltenen Baumwoll- und Zellstoffproben zeigen deutlich das verschiedene Löslichkeitsverhalten von Produkten gleichen Polymerisationsgrades. Wie *Eisenhut*[10]) bei vergleichenden Löslichkeitsuntersuchungen von verschieden abgebauten Cellulosen feststellte, konnte auch hier bei einer Lösungstemperatur von —8° eine größere Löslichkeit der thermisch abgebauten als der durch Vorreife abgebauten Celluloseprodukte beobachtet werden. Die Löslichkeitsunterschiede zwischen diesen beiden Cellulosereihen sind jedoch bei einer Lösungstemperatur von —8° nicht mehr so groß, wie die von *Eisenhut* bei 5° bestimmten, die letzterer als die empfindlichste Temperatur zur Beurteilung der Löslichkeit angibt.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, hängt die Löslichkeit einer Cellulose von ihrem Polymerisationsgrade ab. Cellulosen mit

[10]) O. Eisenhut, Cellulosechem. **19**, 45 (1941).

kleiner Kettenlänge sind bedeutend besser löslich als solche mit langer. Es kann aber nicht ohne weiteres bei bekanntem Polymerisationsgrade auf ihre Löslichkeit geschlossen werden, da die Vorbehandlung des Cellulosematerials weitgehend mitbestimmend ist. Neben den Veränderungen an den Seitengruppen der Cellulosemoleküle, die bei Abbaureaktionen wohl immer mehr oder weniger stattfinden, wird sich die Polydispersität der Cellulose auf die Löslichkeit verschieden auswirken, denn die angegebenen Polymerisationsgrade drücken immer nur die durchschnittliche Kettenlänge der Moleküle aus.

Lange Hitzeeinwirkungen von 48 und mehr Stunden bei einer Temperatur von 120° wirken auf die Cellulosen nicht nur polymerisationsgradverkleinernd, sondern zersetzen sie, wenn auch vorerst nur wenig, was aus ihrem Aussehen gefolgert werden kann. Es trat bei dieser langen Temperatureinwirkung Gelbfärbung der Cellulosepräparate ein, die bei der Laugenbehandlung Lösungen von zitronengelber Farbe lieferten.

Das verschiedenartige Verhalten von Baumwolle und Zellstoff kann am besten bei den stark abgebauten Produkten betrachtet werden. Während der Zellstoff, durch Hitzeeinwirkung auf einen Polymerisationsgrad von 270 und durch die Vorreife auf einen Polymerisationsgrad von 260 abgebaut, fast vollständig bei der angegebenen Alkalibehandlung löslich wurde, konnte die hochmolekulare Baumwolle durch den thermischen Abbau ohne äußerlich stark sichtbare Zersetzung nur auf einen Polymerisationsgrad von 1040 abgebaut werden und zeigte dementsprechend nur eine Löslichkeit von 20,5%. Auch von dem durch die Vorreife erhaltenen Produkte mit dem geringen Polymerisationsgrade von 435 war nur $^1/_{10}$ alkalilöslich.

Die bei der Neutralisation der Celluloselösungen mit 50%iger Essigsäure ausgefällten Cellulosen zeigten Polymerisationsgrade von 220 bis 290. Daraus ist ersichtlich, daß die Alkalibehandlung bei —8° Moleküle bis zu einer bestimmten Länge aus dem Cellulosematerial herauslösen kann.

8. Thermischer Abbau bei 120° der mit 8%iger Natronlauge bei —8° vorbehandelten Cellulosen

Der thermische Abbau bei 120° wurde ebenfalls an Baumwoll- und Zellstoffproben, die bei der Behandlung mit 8%iger Natronlauge bei —8° als unlöslicher Celluloseanteil zurückgeblieben waren, ausgeführt. Es interessierte hier vor allem die Cellulosemenge, die nach dem Erhitzen der Proben bei Wiederholung der Laugenbehandlung bei —8° herausgelöst werden kann.

Trockene, gelockerte Proben von je 5 g des oben beschriebenen Baumwoll- und Zellstoffmaterials wurden in Erlenmeyer mit Stopfen von 50 ccm im Trockenschranke bei 120° während 10 Stunden erhitzt und alsdann in der gleichen Weise wie unter Abschnitt 3 mit 500 ccm Natronlauge bei —8° behandelt. Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde nach vollständigem Neutralwaschen bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator und anschließend am Hochvakuum getrocknet und gewogen. Die in der Natronlauge gelöste Cellulose wurde durch Neutralisation mit 50%iger Essigsäure ausgefällt, abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in gleicher Weise getrocknet. Von den beiden Fraktionen der Cellulose wurde der Polymerisationsgrad bestimmt.

Mit der ungelösten Cellulosefraktion wurde diese Hitze- und Laugenbehandlung noch zweimal wiederholt. Die folgende Tabelle zeigt die resultierende Löslichkeit der Celluloseproben und die Polymerisationsgrade der ungelöst gebliebenen und in Lösung gegangenen Cellulose an.

Cellulosematerial und Polymerisationsgrad	Löslichkeit nach 10 Std. Erhitzen %	Polymerisationsgrad der ungelösten Cellulose	Polymerisationsgrad der gelösten Cellulose
Baumwolle			
2600	2,0	1550	190
1550	2,0	1000	245
1000	4,2	860	240
Zellstoff			
780	21,2	710	210
710	15,5	660	205
660	14,6	540	220

Die Polymerisationsgradverkleinerung an den durch Hitze abgebauten, mercerisierten Celluloseproben kommt hier, obwohl durch die Lauge die niedermolekularen Celluloseanteile herausgelöst wurden, besonders gut beim angewandten Baumwollmaterial zum Ausdruck. Der thermische Abbau geht hier bedeutend schneller vor sich als bei der nativen Baumwollcellulose, denn nach 30stündiger Hitzeeinwirkung wurde schon ein tieferer Polymerisationsgrad an fraktionierter Cellulose erhalten als bei 120 Stunden Hitzeeinwirkung der nativen Baumwolle, ohne sie durch Laugenbehandlung von den niederpolymeren Anteilen zu trennen. Die Löslichkeit der abgebauten Baumwoll- und Zellstoffproben ist ziemlich niedrig, was dem noch hohen Polymerisationsgrade der Präparate zuzuschreiben ist.

9. Optische Aktivität der Celluloselösungen

Bei Untersuchungen über die Oxydation der primären Alkoholgruppen der Cellulose zu Carboxylgruppen mit Stickstoffdioxyd fanden *Maurer* und *Reiff*[11]), daß Celluloseprodukte von bestimmtem Carboxylgehalt an leicht alkalilöslich werden. Die Verfasser bestimmten außer der Löslichkeit dieser Cellulosen in $n/_{10}$ und n Natronlauge auch die Drehwerte der Lösungen und erhielten negative $[\alpha]_D$-Werte zwischen $-19{,}36^0$ und $-7{,}8^0$.

An den verschiedenen Lösungen der Baumwollcellulose, die bei den Löslichkeitsbestimmungen erhalten wurden, zeigten sich auch hier negative Drehwerte von $[\alpha]_D = -25{,}0^0$ bis $-10{,}3^0$. Die Bestimmungen waren jedoch durch die sehr kleine Konzentration der Celluloselösungen erschwert, weil dadurch die Ablesungen am Polarisationsapparate schwierig waren.

Die aus den Lösungen gefällte Cellulose mit einem Polymerisationsgrade von ca. 250 ließ sich nach der Methode von *Haworth* und *Machemer*[12]) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Chlor und Schwefeldioxyd acetylieren. Das so erhaltene acetonlösliche Celluloseacetat zeigte eine Drehung von

[11]) K. Maurer u. G. Reiff, J. makromol. Chem. **1**, 27 (1943).
[12]) W. N. Haworth u. H. Machemer, Soc. **1932 II**, 2270.

$[\alpha]_D^{18} = -14{,}1^0$ in Chloroform. Das Celluloseacetat wurde nach *Haworth, Hirst* und *Thomas*[13]) mit Dimethylsulfat und Natronlauge methyliert und zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{18} = -5{,}4^0$ in Chloroform.

IV. Zusammenfassung

1. Die Angaben im Patente von *Lilienfeld* über die Löslichkeit von Cellulosematerialien in Natronlauge bei tiefer Temperatur konnten an Hand von Löslichkeitsbestimmungen mit nativer Baumwolle und mit Zellstoff widerlegt werden.

2. Es wurde der Abbau der Cellulose bei der Vorreife als Alkalicellulose und der thermische Abbau bei 120° von Baumwolle und Zellstoff durch Polymerisationsgradmessungen nach *Staudinger* verfolgt. In beiden Fällen konnte eine starke Polymerisationsgradverkleinerung der Celluloseproben festgestellt werden.

3. Die durch die Vorreife und durch den thermischen Abbau erhaltenen Cellulosen wurden durch Bestimmung der Löslichkeit in 8%iger Natronlauge bei —8° miteinander verglichen. Thermisch abgebaute Cellulosen zeigen größere Löslichkeit als durch Vorreife abgebaute Produkte gleichen Polymerisationsgrades. Dieses verschiedene Verhalten in Natronlauge kann besonders gut am Verlauf der Löslichkeitskurve des Zellstoffs beobachtet werden.

4. Mercerisierte Cellulosen werden schneller thermisch abgebaut als native.

5. Die Lösungen der Cellulose in Natronlauge zeigen negative spezifische Drehungen.

---

[13]) W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Soc. **1931 I**, 821.

Lebenslauf

Ich wurde als Sohn des Jakob Furrer und der Lina geb. Bebié am 30. Januar 1918 in Brugg geboren und bin Bürger von Russikon (Kt. Zürich).

Nachdem ich die Primar- und Bezirksschule in Brugg besucht hatte, trat ich in die technische Abteilung der Kantonsschule in Aarau ein und erhielt im Herbst 1938 das Reifezeugnis. Anschließend immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der E. T. H. und erwarb im Herbst 1942 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Mit der vorliegenden Arbeit begann ich im Frühling 1943 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David, und beendete sie neben meiner Tätigkeit als Unterrichtsassistent im Winter 1944.

Zürich, im Februar 1945.