

Über die Auflösung von Zellulose in Salzen der Alkalien und Erdalkalien.

Von

R. O. Herzog und F. Beck.

(Aus dem Kaiser Wilhelm Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)
(Der Redaktion zugegangen am 20. Oktober 1920.)

1. Vor einiger Zeit hat P. von Weimarn¹⁾ angegeben, daß jede beliebige Zelluloseart in eine gallertartig plastische Form sowie in den Zustand einer kolloidalen Lösung dadurch übergeführt werden kann, daß man sie bei geeigneter Konzentration und Temperatur mit konzentrierten wäßrigen Salzlösungen behandelt. C. Schwalbe²⁾ und E. Heuser³⁾ konnten diese Beobachtungen nicht bestätigen. Bei dem Interesse, das P. von Weimarns Angaben für die Chemie der Zellulose besitzen, haben wir uns ziemlich eingehend mit ihrer Nachprüfung beschäftigt und berichten nachstehend in Kürze über das Ergebnis unserer Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente rohe und nach Schwalbe⁴⁾ gereinigte Baumwolle verschiedener Herkunft, käufliche gebleichte Watte, Holzzellstoff und auf verschiedenen Wegen gewonnene sog. Hydrozellulose. Die Zellulose wurde mit konzentrierten, eventuell gesättigten Salzlösungen entweder im offenen Gefäß oder im geschlossenen Rohr, mitunter auch im Autoklaven unter Rührung erhitzt. Auf 100 ccm wurden in der Regel 0,2—2 g Zellulose angewendet. Außer der Salzkonzentration wurde die Temperatur — bis zu 170° — sowie die Einwirkungsdauer variiert. Die Versuche wurden abgebrochen, wenn Quellung bzw. Lösung der Zellulose oder starke Humusbildung und Reduktionswirkung auf Fehlingsche

¹⁾ Koll. Zeitschr. Bd. 11, S. 41 (1912). D. R. P. 275 882, Kl. 29.

²⁾ Färberztg. 1913, 436.

³⁾ Kunststoffe 1915, 126.

⁴⁾ Vgl. Chr. Bay, Diss. Gießen 1913.

Lösung oder schließlich, wenn nach langer Einwirkungsdauer keinerlei Reaktion eintrat.

2. Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde käufliche gebleichte Watte, Natron- oder Sulfitzellstoff verwendet.

Das Ergebnis war stets negativ mit Lösungen von Chloriden, Bromiden, Nitraten, Sulfaten, Rhodaniden, Acetaten und Lactaten des Na, K, NH_4 , Mg, ferner von Bromiden des Ba und Sr und von $\text{Ba}(\text{CNS})_2$. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ greift Zellulose in anderer Weise an.

Quellung unter Erhaltung der Struktur wurde bewirkt durch KJ in heißgesättigter Lösung bei $120-140^\circ$ und 6stündiger Behandlung und durch die Jodide der Erdalkalien in kaltgesättigter Lösung nach 2-4stündiger Einwirkung bei $120-150^\circ$.

Lösung trat ein mit heißgesättigten Lösungen von NaJ^1 und LiCl , mit konzentrierten heißen Lösungen von LiBr und LiJ^2 , mit CaJ_2 schon nach kurzem Erhitzen eventuell bis zum Sieden, ferner mit $\text{Sr}(\text{CNS})_2$. Weitere Ergebnisse bringt die folgende Tabelle:

Substanz	Konzentration	Temperatur	Zeit	Wirkung
LiNO_3	heißgesättigt	120°	2 Std.	gelöst
CaBr_2	heißgesättigt	120°	2 Std.	gelöst
$\text{Ca}(\text{CNS})_2$	8-9 norm.	$100-120^\circ$	2 Std.	(kaltgesättigt Quellung) gelöst

¹⁾ Wird Zellulose bei $120-150^\circ$ 4 Stunden mit kaltgesättigter wäßriger Lösung von Jodiden behandelt, so färbt sie sich rotbraun. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung fast momentan bis auf einige Stellen, die schwach gefärbt bleiben. Natronzellstoff zeigt dieselbe Erscheinung, nur läßt sich die Färbung schwerer mit Wasser entfernen.

²⁾ Setzt man zu heißer LiJ -Lösung eine ganz kleine Menge Zellulose zu, so löst sich diese träge auf. Sobald sie aber gelöst ist, wird frisch zugesetzte Zellulose selbst bei etwas niedrigerer Temperatur (80°) leicht aufgelöst. Diese Erscheinung konnte auch bei andern Salzen beobachtet werden. — Bringt man zur heißen Lösung von Zellulose in LiJ Wasser, und zwar das 3fache Volumen der ursprünglichen Lösung, so tritt tiefdunkle Färbung mit violetterm Stich auf.

Mit käuflichem „reinem“ CaCl_2 konnte Lösung nicht erzielt werden. Dies gelang aber auf folgende Weise. CaCl_2 in verdünnter Lösung wurde mit 0,01 nHCl vollständig neutralisiert, hierauf sehr weitgehend eingeeengt. Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit 0,1 g Watte im Trockenschrank 24 Stunden auf 120—130° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Watte weitgehend gelatiniert.

Ein Zusatz von CaCl_2 zu $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ setzt die Löslichkeit kaum herab, dagegen verhindern die Chloride von Na, NH_4 , K die Auflösung. KHgJ_3 löst Zellulose spielend.

3. Die Wirkung des Calciumrhodanids auf Zellulose ist eingehender als die der andern Salze untersucht worden. 8 n-Lösung vermag bei 120° nach 2 Stunden zu lösen, während eine 7,8 n-Lösung nach 5 Stunden bei 120—130° nur Quellung, aber keine Lösung bewirkt. 10 n-Lösung löst bei 100° vollständig nach 2 Stunden auf, nicht bei tieferer Temperatur. 10 ccm der 10 n-Rhodansalzlösung vermögen bis zu $\frac{1}{2}$ g Zellulose vollständig aufzulösen, 1 g Zellulose wird dagegen in eine Gallerte umgewandelt. Von der Salzlösung werden also maximal 10% an Zellulose aufgenommen. Bei gewöhnlicher Temperatur erstarren die Lösungen, die mehr als 0,3% Zellulose enthalten, zu mehr oder weniger festen Gallerten, aus denen sich das Rhodancalcium mit Wasser, Alkohol usw. auswaschen läßt. Die zurückbleibende Zellulose bildet ein milchweißes Gel. Behandelt man die salzhaltige Gallerte mit organischen Flüssigkeiten, die mit Wasser nicht mischbar sind, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw., so wird sie elastisch und gummiartig.

4. Die Gegenwart von Abbauprodukten der Zellulose scheint ganz allgemein ihre Angreifbarkeit autokatalytisch zu erleichtern¹⁾. Auch die nachstehenden Versuche zeigen, daß die Löslichkeit von Zellulosepräparaten in Salzlösungen von ihrer Vorgeschichte abhängt.

Rohe ägyptische, mit Petroläther 1—2 Stunden extrahierte

¹⁾ Vgl. C. Schwalbe und E. Becker, Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 33, I, S. 57 (1920). (S. auch vorige S. Anm. 2).

Baumwolle konnte in Lösung von LiCl nicht aufgelöst werden, selbst nicht, als heißgesättigte LiCl-Lösung 6 Stunden darunter 120—150° einwirken gelassen wurde. Ebensowenig wurde nach Schwalbe gereinigte Zellulose aufgelöst.

Auch NaJ-Lösung brachte nicht extrahierte Rohbaumwolle selbst nach 24stündigem Erhitzen nicht zur Lösung. Mit Petroläther extrahierte Baumwolle wird dagegen schon nach einigen Minuten beim Sieden vollständig gelöst; dasselbe gilt von Zellulose, die nach Schwalbe gereinigt ist. Die gleiche Erfahrung wurde mit LiBr, LiJ, CaBr₂, CaJ₂, SrJ₂, Ca(CNS)₂ gemacht. Die Salze waren aber imstande, jede Art Baumwolle nach Extraktion mit Petroläther aufzulösen. (Schutz durch die Cuticula?)

Versuche mit Holz, Stroh und Flachs ergaben ähnliche Resultate.

Versuche mit Salzen in organischen Lösungsmitteln verliefen durchaus negativ¹⁾.

5. Weiterhin sind Versuche über die Eigenschaften der in den konzentrierten Salzlösungen aufgelösten und aus ihnen wieder ausgefällten Zellulose bzw. deren Abbauprodukten angestellt worden.

Es wurde die sog. Kupferzahl²⁾, die Hydrolysierzahl²⁾ und die Feuchtigkeit bestimmt. In der folgenden Tabelle sind vergleichsweise Werte für das Ausgangsmaterial angegeben.

Material	Kupferzahl	Hydrolysierzahl	Feuchtigkeit
ursprüngl. Zell. . .	1,1	3,3	6,6%
aus Rhodancalcium wiedergewonnene Zell. i. M.	1,3	18,5	8,4%

Ähnliche Verhältnisse bestehen bei der Behandlung von Zellulose anderen Ursprungs oder anderer Vorbehandlung. Die Aschengehalte unterscheiden sich kaum.

¹⁾ Über die Löslichkeit in Säuren bei Salzgegenwart vgl. Deming, Journ. am. chem. Soc. Bd. 13, S. 1515 (1911).

²⁾ Hägglund, Papierfabrikant, 1909, Heft 15, S. 3.

Um einen weiteren Vergleich mit der ursprünglichen Zellulose anstellen zu können, wurde neuerlich die Lösefähigkeit der mit Wasser ausgefällten Produkte in konzentrierten Salzlösungen geprüft. Hierzu wurde hauptsächlich aus Rhodancalcium gefällte Zellulose benutzt. Im allgemeinen ergab sich, daß bereits Salzlösungen von geringerer Konzentration ihnen gegenüber Lösefähigkeit besitzen, als gegen gewöhnliche Zellulose; ferner lösen die Jodide des Mg und Ba das Produkt bei 120—140° in 4 Stunden, während sie z. B. gebleichte Watte bei diesen Bedingungen nicht aufzulösen vermögen. Im Gegensatz zu Zellulose wird das Produkt durch Magnesiumacetat bei 2stündigem Erhitzen auf 120° vollständig gelatiniert, aber hierbei spielt sicherlich die Hydrolyse des Salzes mit.

Endlich wurde das Verhalten zu Alkalien und Säuren geprüft. Die Einwirkung der ersteren ergibt sich aus folgender Tabelle:

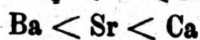
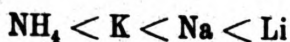
1%	iges NaOH	. . .	schwache	Quellung,	
2	„ NaOH	. . .	„	„	
8	„ NaOH	. . .	stärkere	„	schwache Gelbfärbung
10	„ NaOH	. . .	starke	„	starke
15	„ NaOH	. . .	schwächere	„	schwache
50	„ NaOH	. . .	„	„	„

Wie ersichtlich, fällt das Verhalten gegen 10% ige Natronlauge heraus; das Produkt wird stark gelb gefärbt und quillt sehr stark, und zwar in der Kälte nach längerer Zeit, momentan bei Siedetemperatur.

Bei der Behandlung mit kalten konzentrierten Säuren (HCl, H₂SO₄) ballt sich das pulverförmige Produkt zusammen und wird schwer benetzt. Ist es gelöst, so kann zum Unterschied gegen Zellulose schon durch wenig Wasser leicht in zusammenhängender Masse ausgefällt werden.

6. Zusammenfassung. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß die Löslichkeit der Zellulose in konzentrierten Salzlösungen eine Funktion der Hydratation der Ionen ist, aus denen sich das Salz zusammensetzt; je größer diese, desto größer die Löslichkeit. Die Hydra-

tation des Anions und Kations addieren sich. Man kann aus den bekannten Reihen für die Hydratation der Ionen¹⁾:



die Löslichkeit eines Salzes direkt entnehmen³⁾.

Auf die chemischen Ursachen des Lösungsvorganges soll nicht näher eingegangen werden, bevor nicht klärende Versuche an chemisch definiertem Material vorliegen. Man möchte annehmen, daß zunächst Komplexe aus Zellulose, dem Salz und H_2O gebildet werden, die sich unter Wasseraufnahme des Kohlehydrates wieder spalten.

Die Angaben P. v. Weimarns bestehen nur in gewissen, oben angegebenen Grenzen zurecht.

¹⁾ Vgl. z. B. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 7. Aufl. 1913, S. 413.

²⁾ NO_3 müßte der Hydratation nach zwischen J und CNS stehen, der Lösefähigkeit nach zwischen $\frac{1}{2} \text{SO}_4$ und den Halogenen.

³⁾ Höchstwahrscheinlich auch das Verhalten gegen Stärke und andere nahestehende Stoffe.