

## Über die Aufnahme von Natriumhydroxyd aus Laugen durch Cellulose.

Referat.

Von Dr. W. VIEWEG, Pirna.

(Eingeg. 20./10. 1924.)

Es steht fest, daß Alkalicellulose eine chemische Verbindung ist, denn sie bildet mit Benzoylchlorid Benzoate und mit Schwefelkohlenstoff Xantogenate. Daß dieser Verbindung die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  zukommt, war bis vor kurzem nach den Versuchen von Gladstone und von mir, die von Karrer bestätigt wurden, als bewiesen angesehen worden. Neuerdings hat Dehnert<sup>1)</sup> festgestellt, daß auch andere Basen, wie Kaliumhydroxyd, Rubidiumhydroxyd, Lithiumhydroxyd in wässriger Lö-

rige alkoholische Natronlaugen, in denen die Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  nicht existenzfähig ist.

Das nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol übrigbleibende Produkt ist erst sekundär entstanden und muß höheren Ätznatrongehalt zeigen, wie aus meinen Kurven der Natronaufnahme aus stark alkoholischen Laugen infolge Verteilungserscheinungen hervorgeht<sup>2)</sup>.

Die analytische Methode von Rassow und Wadewitz besteht darin, daß sie in Laugen verschiedener Konzentration Baumwolle eintragen und aus den titrimetrisch ermittelten Konzentrationsänderungen die Aufnahme von Natriumhydroxyd durch Cellulose berechnen. Diese Methode wurde von mir 1907 veröffentlicht<sup>3)</sup>. Neuerdings ließ ich sie durch Herrn cand. chem. P. Schubert nachprüfen. Verwendet wurde reine Verbandwatte folgender Beschaffenheit:

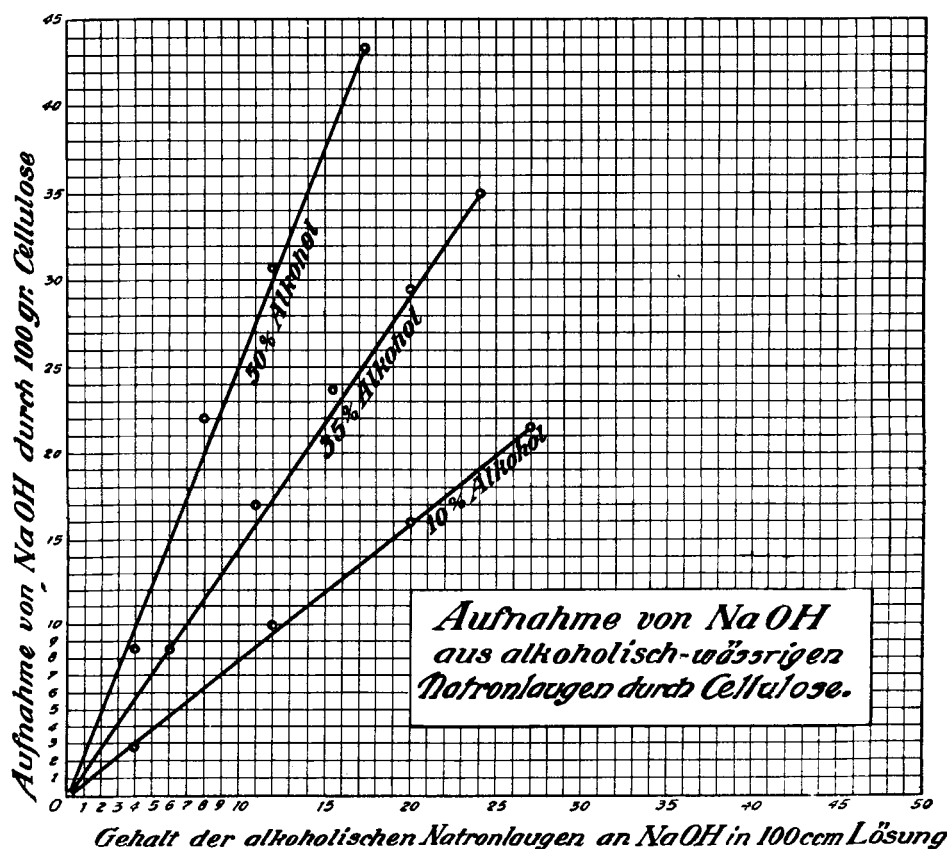
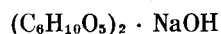


Fig. 1.

sung bei bestimmten Konzentrationen Verbindungen liefern, die dem Molekularverhältnis 2 Mol Cellulose : 1 Mol Base entsprechen. Die Existenz der Verbindung



wurde durch eine Veröffentlichung von Rassow und Wadewitz angezweifelt<sup>2)</sup>. Sie finden lediglich die Existenz der Verbindung  $(C_6H_{10}O_5) \cdot NaOH$  für beweisbar. Gladstone und Karrer haben die entstehende Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  mit Hilfe von Alkohol rein dargestellt. Mit seiner präparativen Methode konnte Rassow diese Verbindung nicht erhalten.

Rassow stellt seine Alkalicellulose her, indem er 2 g Watte in starke Lauge einbringt und auf 6 g abpreßt. Wenn er auf diese feuchte Watte, die etwa 200 % Wasser enthält, absoluten Alkohol auftröpfelt, so entstehen wässe-

Feuchtigkeit . . . . .	6,2 %
Aschengehalt . . . . .	0,05 %
Viewegsche Säurezahl . . . . .	2,2 %
Alkalilösl. Bestandteile ( $\beta$ - und $\gamma$ -Cellulose . . . . .	1,5 %

Bei den höheren Laugenkonzentrationen wurde die Methode schärfer ausgebildet. Es wurde nicht die über der Cellulose stehende Lauge titriert, sondern durch Absaugen abfiltriert, und die Titrationsprobe dem gut gemischten Filtrat entnommen, weil es sich herausgestellt hatte, daß in dem Baumwollschwamm und seiner näheren Umgebung leicht Konzentrationsdifferenzen der Natronlauge eintreten, die sich auch durch Schütteln nicht beseitigen lassen. Die auftretenden Differenzen betragen z.B.

<sup>1)</sup> Dissertat. „Beiträge zur Kenntnis des Mercerisationsprozesses“, Dresden 1923.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 106, S. 266—332.

<sup>3)</sup> Ber. 57, 1917—1921.

<sup>4)</sup> Ber. 40, 3876—78.

Wert aus überstehender Lauge:	Wert aus abgepreßter Lauge:
4,95	6,19
9,91	12,30
8,22	17,57

Konz. d. Lauge in Vol.-%	16,6	21,45	26,3
% NaOH aufgen. d. Zellstoff	10,0	14,0	13,0

Die Nachprüfungen in Glas- und Eisengefäßen sowie im technischen Maßstab bestätigten meine früheren Resultate, die bei graphischer Darstellung eine Kurve mit zwei Po-

So konnte die Kurve auch bis zu den höchsten Konzentrationen mit Sicherheit verfolgt werden.

Um den Einfluß des als Säure wirkenden Glases auszuschalten, wurden die Versuche außerdem in eigens hergestellten zylindrischen eisernen Büchsen von 7 und 13 cm Höhe durchgeführt. Es ergab sich auch hier eine Veränderung des Titters, die ebenso wie vorher durch Einstellen der Lauge erst im Gefäß ausgeschaltet werden mußte. Wenn dies geschah, entsprachen die Ergebnisse den vorher gefundenen Werten.

Während wir die bisher erwähnten Versuche mit etwa 3 g Watte auf 150 ccm Lauge ausführten, wurden ferner Versuche in den in der Technik üblichen Größenmaßen vorgenommen. 45 kg Zellstoff in Tafeln wurden vier Stunden in etwa 1000 Liter Lauge in eisernen Kästen getaucht. Die herausgenommenen Pappen wurden mit einem Druck von über 100 Atm. abgepreßt und die Preßlauge mit der in den Kästen verbliebenen Lauge gut durchgemischt. Die Titration ergab folgende Alkaliaufnahme durch den Zellstoff:

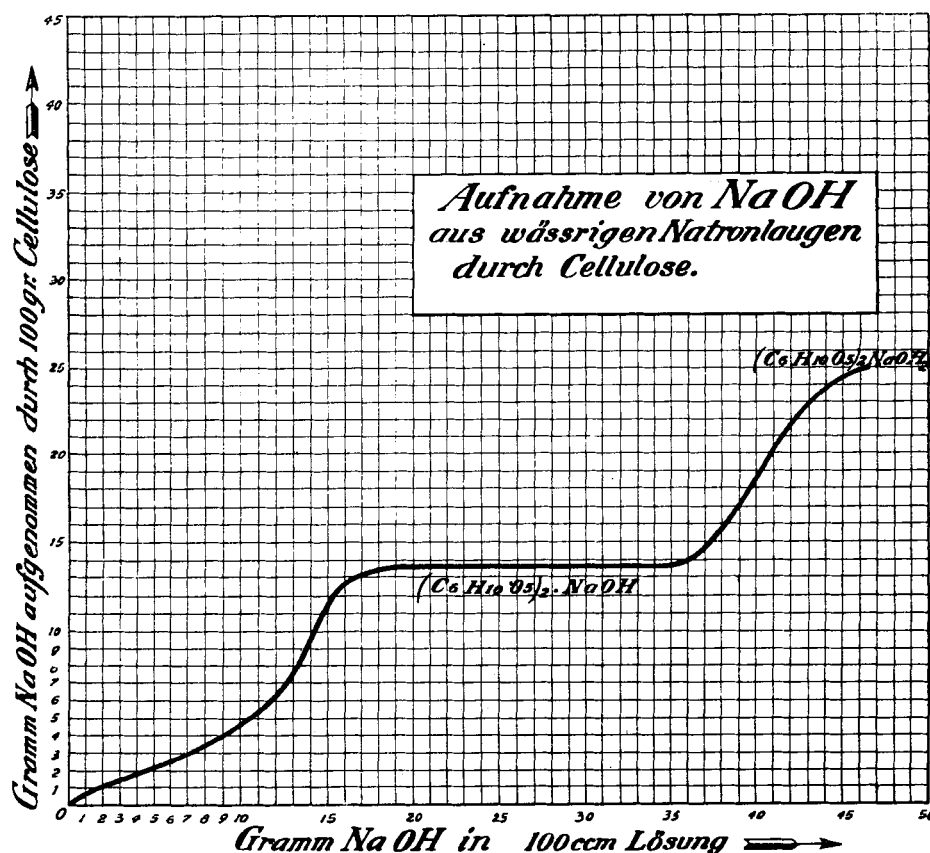
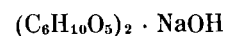
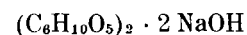


Fig. 2.

desten liefern, welche der Verbindung



und



entsprechen.

Das Bereich der Beständigkeit der Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  wurde durch die Verbesserung der Methode und infolge einer Verschiedenheit des verwendeten Materials, dessen Beschaffenheit überhaupt einen großen Einfluß auf die Lage und Ausdehnung des Podestes hat, wesentlich größer gefunden, da die Verbindung in 16–35 %iger Lauge nachgewiesen wurde. Bei 35 % steigt die Natronaufnahme in etwa gleicher Steilheit wie vor Erreichung der ersten Molekularstufe schnell an, von 41 % an findet eine wesentliche Abnahme im Ansteigen des Alkaligehaltes statt und bei gesättigter (46 %iger) Lauge erreicht die Kurve ein Verhältnis, welches der Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2NaOH$  nahekommt.

Rassow konnte zu diesem Ergebnis nicht kommen. Die graphische Darstellung (l. c.) seiner Werte ergibt Kurven von unregelmäßig hin- und herspringendem Verlauf, die

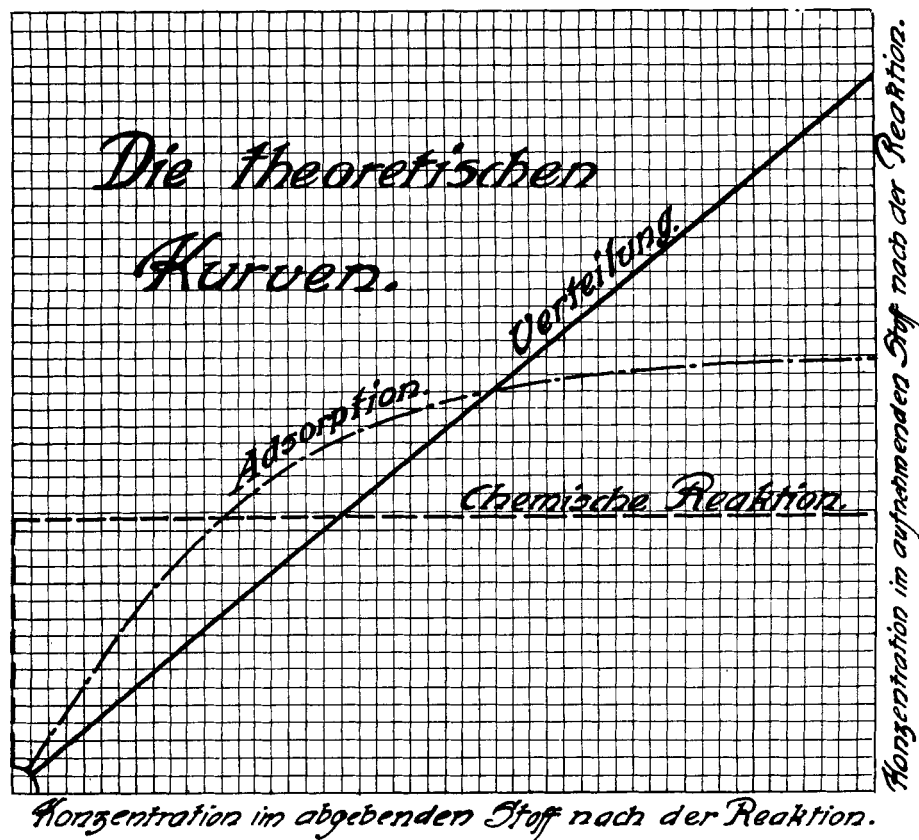


Fig. 3.

offenbar den Einfluß von Versuchsfehlern erkennen lassen. Diese bestehen m. E. in folgendem:

1. R a s s o w unterläßt es, die Einwirkung von Natronlauge auf Glas zu berücksichtigen. Wie wir untersuchten, entsteht bei Unterlassung der betreffenden Korrektur bei den von uns verwendeten Gläsern eine fälschlich der Cellulose zugeschriebenen Erhöhung des Wertes der Alkaliaufnahme bis zu 2 %. Da die Löslichkeit des Glases mit der Konzentration der Lauge ansteigt, wird die Kurve verwischt und aus dem horizontalen Verlauf nach oben gedrückt.

2. Während bei meiner Versuchsanordnung der titrierte Laugenteil 50 ccm von 150, also ein Drittel der verwendeten Laugenmenge beträgt, machte er bei R a s s o w 5 ccm von 50, also 1/10 aus. Dies ist besonders gefährlich, da die ziemlich viscosen Laugen höherer Konzentration von den Glaswandungen der Pipette besonders festgehalten werden. Das Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt ist bei einer 5-ccm-Pipette für die Genauigkeit wesentlich ungünstiger, als bei einer Pipette von 50 ccm Fassungsraum, die bei mäßig vergrößerter Glasfläche die zehnfache Flüssigkeitsmenge enthält. Beim Arbeiten mit hochkonzentrierten Laugen, wo jeder Teil eines Tropfens mehreren Tropfen der zum Titrieren verwendeten  $\frac{1}{2}$  n.-Säure entspricht, fällt dieser Umstand besonders ins Gewicht.

3. Es erscheint zweifelhaft, ob R a s s o w die nach obigen Beobachtungen leicht auftretenden Konzentrationsdifferenzen, die sich auch durch Schütteln nicht beseitigen lassen, berücksichtigt hat. Auch meine Betriebsversuche ergaben völlige Fehlwerte, wenn die abgepreßte Lauge nicht mit der in den Tauchkästen zurückgebliebenen Lauge vermischt wurde. Über die möglichen Versuchsfehler siehe auch K a r r e r<sup>5)</sup>.

Das theoretisch errechnete Verhältnis des aufgenommenen Prozentanteils von Natriumhydroxyd durch Cellulose ist bei dem Verhältnis  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH \frac{4000}{324} = 12,34$  %; wenn der experimentell ermittelte Wert von 13,6 % um 1,3 % über dem theoretischen liegt, so erklärt sich das aus einer nebenher laufenden Adsorption. Die graphische Darstellung des Adsorptionsverlaufes ergibt eine konkav zur Abszisse verlaufende Kurve, die nach Erreichung eines Maximalwertes keine weitere wesentliche Steigerung erfährt; aus der Überlagerung dieser Kurve auf eine rein theoretische Kurve einer Verbindung ergibt sich die Erhöhung des Wertes unter Beibehaltung des wagerechten Verlaufes.

Ferner müßte unser Wert noch um 0,14 % (z. B. von 12,86 auf 13,0) hinaufgesetzt werden, da nach unseren Bestimmungen von der verwendeten Watte 1,5 % in Lösung gehen, die von der Einwaage abgezogen werden müßten. Als andere Korrektur muß indessen eine etwa gleich große Herabsetzung des Wertes eintreten, da die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose wegen ihrer Säurenatur Lauge bindet, ohne aber eine hydrolytisch spaltbare Verbindung zu liefern, was ich andernorts, in der Hitze gemessen, als Säurezahl bezeichnete. Einen experimentellen Anhalt für diese Auffassung ergab eine an Sulfitzellstoff vorgenommene Untersuchung. Dieser enthält etwa 13 % alkalilösliche Cellulose, also etwa zehnmal soviel wie die verwendete Watte. 3 g von diesem Zellstoff wurden in 100 ccm 28 % ige Natronlauge eingetragen, und nach vierstündigem Stehen wurde die gesamte Natronlauge einschließlich der Alkalicellulose zurücktitriert. Es ergab sich ein Alkaliverlust, der, auf 100 g Zellstoff umgerechnet, 1,5 g aufgenommenen Natriumhydroxyd entspricht.

Es kann nicht Zufall sein, daß die Kurve gerade bei etwa 13 % Alkaliaufnahme eine Ruhelage zeigt, da dieser Wert dem molekularen Verhältnis sehr naheliegt, außerdem bilden Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxyd und Rubidiumhydroxyd ebenfalls Alkalicellulose, bei denen die Kurvenruhelage auf einer Höhe liegt, wie sie nach den Molekulargewichten von Kalium, Rubidium, Lithium zu erwarten sind.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. Bei Einwirkung von wässrigen, alkoholischen Natronlauge auf Cellulose tritt lediglich eine Verteilung des Natriumhydroxyds zwischen Cellulose und wässrigem Alkohol ein, was sich bei graphischer Darstellung durch gradlinig ansteigende Verteilungskurven ausdrückt, die um so steiler ansteigen, je höher der Alkoholgehalt der verwendeten Laugen ist.

2. Bei Einwirkung von wässriger Natronlauge auf Cellulose entsteht bei einer Laugenkonzentration von 16 bis 35 Vol.-% eine Verbindung von der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ , bei einer Konzentration von über 40 % eine solche von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2 NaOH$ .  
[A. 238.]

### Über Alkalicellulose.

Von Prof. Dr. E. HEUSER, Seehof b. Berlin.

(Eingeg. 6./10. 1924.)

Das Problem der Alkalicellulose ist eigentlich so alt wie die Mercerisation, denn mit der Entdeckung dieses Verfahrens der Baumwollveredlung tauchte auch die Frage auf, ob zwischen der Cellulose und der Mercerisierlauge, starker 16–20%iger Natronlauge, eine chemische Reaktion eintritt, ob es sich lediglich um eine Adsorptionserscheinung handelt, oder ob schließlich lediglich eine physikalische Einwirkung der Lauge auf die Cellulose eintritt, ohne daß dabei das Natriumhydroxyd chemisch oder adsorptiv in Reaktion tritt. Diese Frage ist, wie die Fachleute wissen, bis in die neueste Zeit hinein unstritten; sie ist deshalb von Wichtigkeit, weil sie in der Hauptsache zwei technische Prozesse eng berührt: den schon erwähnten der Mercerisation und dann den Prozeß der Fabrikation von Viscose als Ausgangsprodukt der Kunstseidengewinnung. Hierbei wird die Cellulose zuerst mit starker Natronlauge behandelt, und auf die so alkalisierte Cellulose läßt man Schwefelkohlenstoff einwirken, wodurch sich das Natriumcellulosexanthogenat bildet.

Es liegt also auch im Interesse einer besseren Erkenntnis der technischen Prozesse, wenn wir versuchen, die erwähnte Frage wissenschaftlich zu beantworten. Bei der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit muß ich die Kenntnis der Einzelheiten der bisherigen Forschungen als bekannt voraussetzen. Erst kürzlich haben sich R a s s o w und W a d e w i t z mit dem Gegenstand von neuem ausführlich befaßt, nachdem vorher K a r r e r die früheren Ergebnisse von G l a d s t o n e und von V i e w e g hat bestätigen können. Aus diesen Versuchen wird der Schluß gezogen, daß die Cellulose mit starker Natronlauge eine chemische Verbindung eingeht, deren Zusammensetzung erkennen läßt, daß auf zwei Moleküle  $C_6H_{10}O_5$  ein Molekül  $NaOH$  aufgenommen wird. Diese Zusammensetzung,  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ , bleibt auch bestehen, wenn die Laugenkonzentration von 16 auf 20, 30 und mehr Prozent  $NaOH$  gesteigert wird. Die zuerst ansteigende Kurve zeigt bei etwa 16 %  $NaOH$  einen Knickpunkt, sie verläuft dann eine Zeitlang geradlinig, um schließlich wieder anzusteigen.

<sup>5)</sup> Cellul. Chemie 7, 69 [1924].