

Der oxydative Abbau von Cellulose und seine technische Bedeutung

Von Dr. I. JURISCH, Phrix G.m.b.H., Hirschberg

Oxydationsvorgänge an Cellulosematerialien spielen in der Kunstfaserindustrie eine hervorragende Rolle. Während in der Bleiche Zellstoffe und Kunstfasern oxydiert werden, um darin enthaltene Verunreinigungen zu zerstören, wird im Vorreifeprozess der Viscosefabrikation die reine Alkalicellulose der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt. In der Bleiche wird das Cellulosematerial unter möglicher Schonung oxydiert, damit kein oxydativer Abbau der Cellulose eintritt; in der Vorreife dagegen wird oxydiert mit der Absicht, mehr oder weniger stark abzubauen, um aus der Alkalicellulose Viscoselösungen einer technisch verarbeitbaren Viscosität zu erhalten. Diese beiden Vorgänge müssen i. allg. streng getrennt gehalten werden, da die Bleiche beim Zellstoffhersteller durchgeführt wird, während die Vorreife in Händen des Kunstseide- oder Zellwollfabrikanten liegt, der sie seinem Produktionsgang anpaßt. Die Notwendigkeit der Trennung von Bleiche und Vorreife sollte

aber dort wegfallen, wo die Zellwolle im Direktverfahren aus Holz oder Stroh hergestellt wird, wie dies in den Werken Hirschberg und Wittenberge der Phrix-Gesellschaft der Fall ist¹⁾.

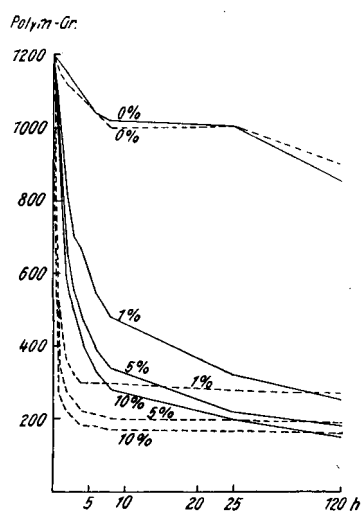


Abb. 1. Oxydative Alkalisierung mit 1%, 5% und 10% H_2O_2 in 18%iger Reinlauge.

Temp. — 20° — 40°

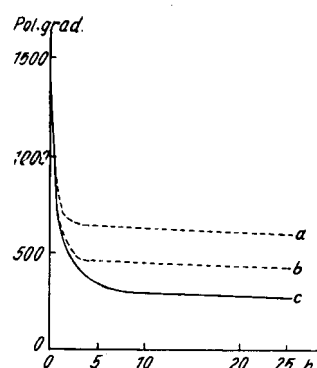


Abb. 2. Oxydative Alkalisierung von Strohcellstoff.

5% akt. Cl. a) ungebleicht, Tauchlauge b) gebleicht, Tauchlauge c) gebleicht, Reinlauge

Die Luftvorreife hat zwar den Vorteil, daß Luft ein kostenloses Oxydationsmittel ist, jedoch würde der Fortfall der bisher angewandten Vorreife eine erhebliche preisliche und apparative Entlastung bedeuten. Chemisch betrachtet, sind ja Bleiche und Vorreife genau die gleichen Vorgänge. Es müßte also möglich sein, den für die glatte Verarbeitbarkeit erforderlichen oxydativen Abbau der Cellulose schon vor der Alkalisierung in der Bleiche durchzuführen. In der Bleiche zu weit abgebaute Stoffe lassen sich jedoch nicht mehr einwandfrei verarbeiten, weil infolge des niedrigen Polymerisationsgrades die Quellung bei der Alkalisierung zu rasch und zu gering und damit ungleichmäßig verläuft. Der Abbau in der Bleiche kann daher nicht so weit geführt werden, daß die Vorreife gänzlich ausgeschaltet würde, wohl aber so weit, daß sie erheblich verkürzt werden kann. Es kommt dabei darauf an, so zu bleichen, daß die Viscosität bzw. der Polymerisationsgrad absinkt, ohne daß ein Ausbeuteverlust an α -Cellulose eintritt.

Für den technischen Wert dieses Abbauvorganges ist natürlich auch seine Geschwindigkeit von entscheidender Bedeutung. Reguliert werden p_H -Wert und Konzentration des Oxydationsmittels in der Bleichflotte. Im alkalischen Gebiet erfolgt der schnellste Abbau in der Nähe des Neutralpunktes. Auch geringe Mengen von z. B. Chlor werden hier unter Viscositätsabfall rasch verbraucht. Bei p_H 9–10 ist ein Minimum der Chlorkonzentration erforderlich, um einen Abbau zu erzielen; eine starke Abhängigkeit von der Chlorkonzentration ist in diesem Gebiet zu beobachten. Oberhalb p_H 10,5 wird der Abbau nahezu unmerklich. Im sauren Gebiet verursacht ein geringer Chlorüberschuß einen relativ starken Vis-

cositätsabfall; bei größerem Chlorüberschuß ist der Abbau nicht mehr verhältnismäßig größer. Eine Abhängigkeit vom p_H konnte hier nicht festgestellt werden.

Wenn hier allgemein von Oxydationsmitteln gesprochen wurde, so ist als Ausnahme das Verhalten von Chlordioxyd hervorzuheben. Es ist in seiner Anwendung als Bleichmittel und zur Isolierung von Kohlenhydraten aus Pflanzenmaterialien in erster Linie aus den Arbeiten von E. Schmidt bekannt. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es Cellulose fast gar nicht angreift. Seine Anwendung als Bleichmittel wird neuerdings besonders von amerikanischer Seite gefördert und dürfte für Papierzellstoffe und Textilfasern bedeutungsvoll werden, also für Materialien, bei denen mit Rücksicht auf Festigkeitsverluste ein Abbau vermieden werden muß.

Eine andere Möglichkeit, die Luftvorreife zu umgehen, besteht darin, daß man der Tauchlauge Oxydationsmittel zusetzt und so den erforderlichen Abbau mit dem Tauchprozeß vereint. Die Verhältnisse bei der bereits im großen angewandten oxydativen Alkalisierung liegen etwa folgendermaßen (Abb. 1):

Die Abbildung zeigt das Absinken des Polymerisationsgrades mit der Zeit bei Zusatz verschiedener Mengen Wasserstoffsuperoxyd zu reiner Tauchlauge; die Oxydation wird beschleunigt durch Erhöhung der Konzentration des Oxydationsmittels und der Temperatur. Bei den technisch ja immer zur Verwendung kommenden hemicellulosehaltigen Laugen verläuft der Abbau etwas langsamer, da die gelöste Hemicellulose als Sauerstoff-Acceptor wirkt; sie wird schneller oxydiert, weil die Reaktion bevorzugt an der gelösten Substanz angreift. Noch mehr verzögert wird der Abbau bei Anwendung von unbleichtem Zellstoff, da dessen Verunreinigungen ebenfalls leichter als reine Cellulose oxydiert werden. Aus Abb. 2 geht vergleichsweise das Verhalten von unbleichtem und gebleichtem Stoff in hemihaltiger Tauchlauge und von gebleichtem Zellstoff in reiner Lauge unter sonst gleichen Oxydationsbedingungen hervor.

Nicht nur auf den Verlauf der oxydativen Alkalisierung, sondern auch auf den Vorgang der normalen Vorreife wirkt sich der Hemigehalt der Tauchlauge aus. Die Hemicellulose, die in der an der Alkalicellulose adsorbierten Lauge gelöst ist, wirkt auch bei der Luftvorreife als Sauerstoffacceptor und damit vorreifeverlängernd, wie Tab. 1 zeigt, in der technische Viscositätsdaten in Abhängigkeit von der Vorreifezeit nach Tauchung in Reinlauge und in hemihaltiger Lauge miteinander verglichen sind. Je weniger Hemicellulose in der Tauchlauge gelöst ist, um so mehr läßt sich also die Vorreifezeit verkürzen, um auf gleiche Viscositäten zu kommen.

Tabelle 1.

Vorreifezeit in h	27		37	
	Tauchlauge	hemihaltig	Reinlauge	hemihaltig
Viscosität	31	15	10	4

Sehr wesentlich hängt die Geschwindigkeit des Abbaues der Cellulose bei der Vorreife der Alkalicellulose von der Konzentration der zur Tauchung verwendeten Lauge ab. Mit steigender Alkalikonzentration verläuft der Abbau schneller, wie an Alkalicellulosen festgestellt wurde, die durch Tauchung in 11, 19,5 und 24%iger Lauge hergestellt worden waren (Abb. 3).

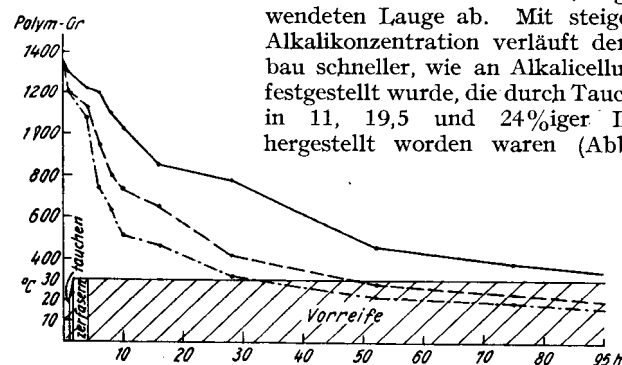


Abb. 3.

— mit 11 %iger NaOH vorgereift 37,0% } α = Cellulose { 8,9% }
 --- mit 19,5%iger NaOH vorgereift 35,0% } { 15,9% } NaOH
 mit 24 %iger NaOH vorgereift 34,0% } { 18,5% }

¹⁾ Vgl. hierzu Dörr, „Zellstoff und Zellwolle — ein Celluloseproblem“, diese Ztschr. 53, 13, 292 [1940].

Dieser Befund wird dadurch ergänzt, daß Cellulose, aufgeschlemmt in einer weniger als 9%igen Natronlauge, sogar gegen Wasserstoffsuperoxyd fast völlig beständig ist und nur einem kaum merklichen Abbau unterliegt im Gegensatz zu den besprochenen Verhältnissen bei der oxydativen Alkalisierung. Wahrscheinlich ist nur die chemische Verbindung der Alkalicellulose hochempfindlich gegen Sauerstoff, nicht dagegen die Cellulose, die als solche in einer Suspension in niederprozentiger Lauge vorliegt.

Eine in letzter Zeit häufig erörterte Frage ist die nach der Polymolekularität der Cellulose, d. h. also, nach der im Material vorliegenden Verteilung der Kettenlängen der Cellulosemoleküle. Die Fraktionierung nach Kettenlängen wird bei uns durchgeführt durch fraktionierte Fällung der durch Nitrierung mit Phosphorsäure-Salpetersäure bei 0°

gewonnenen Cellulosenitrate in Aceton. In Abb. 4 sind aufgetragen als durch Differentiation aus einem Stufendiagramm erhaltene Kurven die Polymerisationsgrade gegen die Prozentzahl, in der sie vorkommen. Die von der Phrix-Gesellschaft hergestellten Sulfatstoffe unterscheiden sich von den Sulfatstoffen durch die verhältnismäßig geringe Polymolekularität. Der Bleichvorgang erniedrigt die Kurve insgesamt; es werden also nicht nur die hochmolekularen Anteile, sondern auch die nieder-

molekularen abgebaut. Das gleiche Verhalten zeigt sich im weiteren Verarbeitungsgang. Entgegen den Erwartungen kommt die Veredlungswirkung in der Polymolekularität nicht zum Ausdruck. Die Kurve für den veredelten Stoff verläuft vollkommen ebenso wie die des gebleichten, unveredelten Stoffes. Eine Erklärung hierfür kann darin gesehen werden, daß in der Veredlung fast ausschließlich Pentosane und keine niedermolekularen Celluloseanteile herausgelöst werden. Die Pentosane, die nach Staudinger auch niedere Polymerisationsgrade von 150—200 besitzen, werden bei unserer Fraktionierungsmethode sowieso nicht miterfaßt, da sie unlösliche Nitrate ergeben und diese vor der Fraktionierung aus der Lösung abgeschieden werden. Eine Verschiebung der Kurven zwischen Kocherstoff und Bleiche analoge Herabsetzung zeigt sich auch zwischen den Kurven des gebleichten, des alkalisierten und weiter des vorgereiften Stoffes. Bemerkenswert ist schließlich, daß durch die Überführung der vorgereiften Alkalicellulose über das Xanthogenat zur Zellwolle keine Verschiebung der Polymolekularität eintritt.

Die hier gezeigten Verhältnisse beziehen sich auf einen ganz normalen Fabrikationsgang. Es ist möglich, durch geeignete Änderung der Bedingungen die Polymolekularität zu beeinflussen. Vergleichmäßigend auf diese wirkt die oxydative Alkalisierung, weil hierbei das Oxydationsmittel in flüssiger Phase sehr gleichmäßig in die Zellstofffaser hineingetragen wird. Auch in anderer Weise ausgleichend wirkt ganz allgemein der oxydative Abbau. Welch enge Beziehungen unabhängig von

der Viscositätsfrage zwischen der Verarbeitbarkeit eines Zellstoffs und seinem Abbaugrad bestehen, geht aus folgendem Befund hervor. In allen schlecht filtrierenden Viscosen aus verschiedensten Zellstoffen wurden mit Hilfe einer besonderen Methode²⁾ quallenartige Quellschnitte gefunden, die mit mehr als der 5fachen Breite des ursprünglichen Faserdurchmessers gewissermaßen Querschnitte der Zellstoff-Bastfasern darstellen. Sie entstehen dadurch, daß die Zellstofffaser bei der Xanthogenierung ungleichmäßig zonar reagiert. Es wechseln Zonen guter und schlechter Sulfidierung ab. Die gut sulfidierten Partien gehen später glatt in Lösung, während die unzureichend sulfidierten unter Beibehaltung der Faserquerschnittsform nur begrenzt quellbar sind. Sie schwimmen als scheibchenförmige Quallen in der Viscose herum und verstopfen die Filterporen erheblich. Sie blieben bisher unbekannt, weil sie nur durch besondere Isolierung und Anfärbung mikroskopisch sichtbar gemacht werden können. Ihr Entstehen ist, wie betont, durch für das spezielle Cellulosematerial unzureichende Sulfidierungsbedingungen hervorgerufen. Der beste und reinste Zellstoff kann also bei fehlerhafter Verarbeitung zu einer quallenhaltigen Viscose führen. Andererseits ist aber die Neigung zu deren Bildung besonders groß bei Zellstoffen, die reich an Holzgummi oder ligninartigen Begleitsubstanzen sind und die auch nach allgemeinen technischen Erfahrungen als schlecht bezeichnet werden. Die Abbildungen 5—8 zeigen Mikroaufnahmen solcher quallenartigen Bastfaserquerschnitte und der als Vorstufe vorliegenden stark gequollenen Bastfasern.

Abb. 7 und 8 entstammen einer Veröffentlichung von Schramek³⁾, der sich an dieser Stelle an Hand ganz vorzüglicher Aufnahmen mit dem Auflösungsvorgang auseinandersetzt.

Die Bildung der scheibchenförmigen Quallen kann mit Hilfe der Vorstellung vom hochmolekularen Aufbau der Cellulosefasern erklärt werden. Nach Staudinger liegt in der Cellulosefaser ein Makromolekülgitter vor, dessen Oberfläche nur zwischen zwei Molekülen an den sog. zwischenmolekularen Spalten oder Lockerstellen einer chemischen Reaktion Zutritt ins Innere einer Faser gestattet. Wenn in Fasern, die aus hochmolekularer Cellulose aufgebaut sind, durch Einwirkung irgendwelcher Reagentien Cellulosemoleküle gespalten werden, so tritt dieser Abbau zunächst an einzelnen bestimmten Stellen der Oberfläche ein. Die durch den Abbau entstandenen Lücken ermöglichen das weitere Eindringen des spaltenden Reagens ins Innere. Man kann daher annehmen, daß von diesen Stellen aus der Abbau bevorzugt fortschreitet. Was für den Abbau gesagt ist, gilt entsprechend für jede andere Reaktion. Wo also auch die Xanthogenierung einmal eingesetzt hat, wird sie bevorzugt fortschreiten und auf diese Weise unter ungünstigen Reaktionsbedingungen die bei der anschließenden Auflösung zum Ausdruck kommende inhomogene Umsetzung bedingen. Es wechseln Zonen guter und schlechter Sulfidierung und entsprechender Löslichkeit ab. Es wird daher die Neigung zu einer derartigen inhomogenen Reaktion um so mehr abnehmen, je mehr zwischenmolekulare Spalten vorhanden sind. Deren Zahl — von Staudinger als Lückenzahl bezeichnet — nimmt mit fortschreitendem Abbau zu, und in der Tat treten in Viscosen, die aus weit vorgereiften Alkalicellulosen oder anderweitig stark abgebauten Cellulosen hergestellt werden, keine scheibchenförmigen Quallen mehr auf. Die Sulfidierungsreaktion ist also auf Grund der großen Zahl zwischenmolekularer Spalten weitgehend gleichmäßig von der Faseroberfläche aus ins Innere eingedrungen. Von Schramek wird die Bildung

²⁾ Kunstseide u. Zellwolle, Dezemberheft 1940.

³⁾ Textilind., Januarheft 1941.

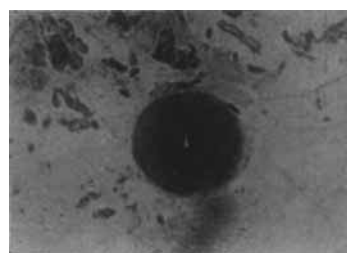
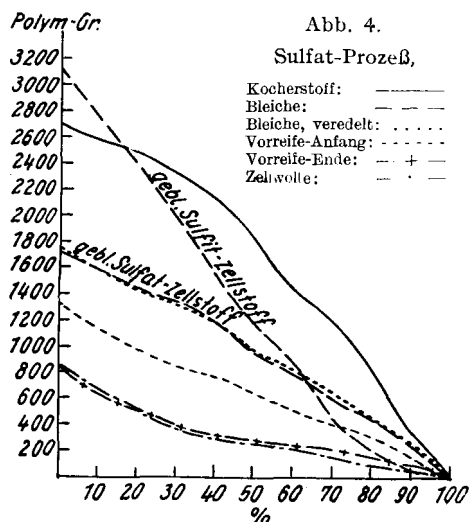


Abb. 5.

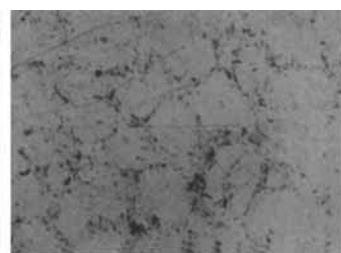


Abb. 6.



Abb. 7.

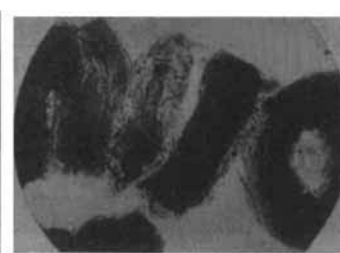


Abb. 8.

Mikroaufnahmen von stark gequollenen Bastfasern und quallenartigen Bastfaserquerschnitten.

der eigentümlichen Quellformen in anderer Weise erklärt; eine endgültige Entscheidung hierüber steht noch aus.

In dem uns hier interessierenden Zusammenhang ist jedenfalls die Tatsache wichtig, daß die Bildung der die Filtration hemmenden scheibchenförmigen Gebilde durch einen stärkeren oxydativen Abbau unterbunden werden kann.

Der oxydative Abbau, der bei der in irgendeiner Weise geführten Vorreife eintritt, ist also nicht nur ein notwendiges Übel, um die Viscosität der Viscose in technisch tragbare Grenzen herabzudrücken, sondern er dient auch dazu, das Material für den Prozeß der Sulfidierung zu präparieren und — besonders in der Ausführungsform der oxydativen Alkalisierung — es zu vergleichmäßigen.

Bei den kurz besprochenen Anwendungsgebieten der Oxydation, nämlich der Kunstfaserzellstoffbleiche und der Vorreife im Viscoseprozeß, ist der Abbau ein unentbehrlicher Faktor. Berechtigt sind dagegen jene Einwände, die erhoben werden gegen einen oxydativen Abbau an Materialien, deren Fasereigenschaften unmittelbar zur Auswirkung kommen sollen. Aus den Arbeiten von *Staudinger* sind die Zusammenhänge zwischen Polymerisationsgrad und Festigkeit der Cellulose bekannt. Sowohl bei Papierzellstoffen als auch bei anderen natürlichen und künstlichen Cellulosefasern sind oberhalb des Polymerisationsgrades von etwa 600 die Fasereigenschaften vom Polymerisationsgrad weitgehend unabhängig. Unterhalb

dieser Grenze jedoch macht sich jede Senkung des Polymerisationsgrades durch Absinken der Festigkeit bemerkbar. Während aber native Fasern schon bei Polymerisationsgraden zwischen 150 und 200 den Nullwert der Festigkeit erreichen und zu Staub zerfallen, ist dies bei Fasern aus regenerierter Cellulose erst unterhalb 100 der Fall, und bei 200 können noch recht gute textile Eigenschaften vorliegen infolge des ganz andersartigen Aufbaues der künstlichen Fasern. Auch diese sind jedoch der Gefahr einer Bleichschädigung ausgesetzt. Um zu vermeiden, daß z. B. Zellwolle durch doppelte Bleiche — einmal beim Produzenten, das andere Mal beim textilen Verarbeiter — geschädigt wird, wurde daher das Bleichen von Zellwolle in der Flocke weitgehend eingeschränkt.

Wir kommen zu dem Schluß, daß fast im gesamten Kunstfaserfabrikationsgang, abgesehen vom Endprodukt selbst, dem oxydativen Abbau eine große Bedeutung als Hilfsmittel für günstige und glatte Verarbeitbarkeit zukommt; daß er dagegen nach Möglichkeit zu vermeiden ist bei Materialien, die auf Festigkeit beansprucht werden, also bei Papieren und sämtlichen Textilien. Der Weg weiterer Arbeit muß in klarer Erkenntnis dieser unterschiedlichen Erfordernisse beschränkt werden, weil ein unsachgemäß angewandter oxydativer Abbau zu erheblichen Schädigungen und damit zu Verlusten an wertvollem Material führen kann, während er, an der richtigen Stelle angesetzt, Zeit-, Maschinen- und Materialersparnisse bedeutet.

Eingeg. 25. Februar 1941. [A 26.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Gasvolumetrische Bestimmung von Chlor und Kohlendioxyd unter Verwendung von Zinkamalgame

Von Dr. HANS HOHN. Aus der Forschungsabteilung der Duisburger Kupferhütte

Die Bestimmung kleiner Mengen Kohlendioxyd in Chlorgas muß in der Technik häufig durchgeführt werden; sie ist durch die Schwierigkeit gekennzeichnet, ein selektives und bequem zu handhabendes Absorptionsmittel für Chlor zu finden. Die meisten Absorptionsmittel nehmen zugleich mit dem Chlor ganz oder teilweise auch das Kohlendioxyd mit auf.

Man muß also nach beendeter Absorption entweder das aufgenommene Chlor, z. B. titrimetrisch nach *Treadwell* u. *Christie*¹⁾, oder die aufgenommene Kohlensäure, z. B. gravimetrisch nach *Hasenclever* u. *Sieber*²⁾, für sich bestimmen und das andere Gas aus der Differenz berechnen. Wie alle Bestimmungen, bei welchen gasvolumetrische mit anderen chemischen Analysen verknüpft sind, haben auch diese Methoden zumindest den Nachteil, daß sie die Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand erfordern und außerdem verhältnismäßig langwierig sind. Rein gasvolumetrische Bestimmungen sind zwar von *Nourisson*³⁾, der das Chlor mit Zinnchloridlösung absorbiert, oder von *Schlötter*⁴⁾, der hierfür Hydrazinsulfatlösungen verwendet, angegeben worden, doch eignen sich diese Arbeitsvorschriften für eine genaue Bestimmung kleiner CO_2 -Mengen neben viel Chlor und wenig Restgas, also für das in erster Linie interessierende Elektrolytchlor, in keiner Weise. Das einzige bisher bekanntgewordene selektive Absorptionsmittel für Chlor scheint Quecksilber zu sein, das erstmalig *Ferschland*⁵⁾ und kurz darauf *Philosophoff*⁶⁾ angewendet hat. Doch werden dabei die Büretten so verschmiert, daß sie zunächst gar nicht abgelesen werden können; außerdem bringt ihre Säuberung viel Arbeit und große Quecksilberverluste.

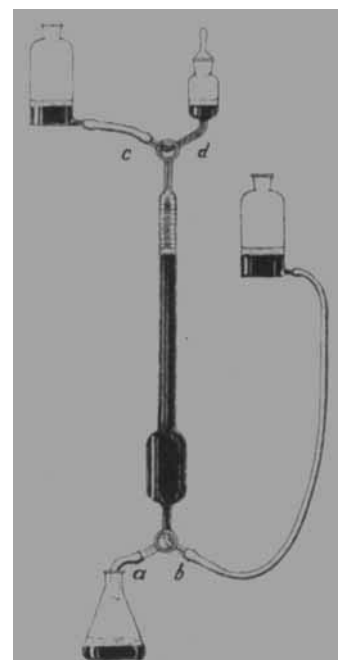
Alle diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man für die Absorption des Chlors verdünntes feuchtes Zinkamalgame verwendet. Dabei bildet sich lediglich ein wenig konzentrierte Chlorzinklösung, und es treten keinerlei Verstopfungen oder Quecksilberverluste auf. Das verdünnte Zinkamalgame ist einfach und billig herzustellen und dürfte darum durch seine dem Quecksilber gleichende Fließfähigkeit und durch seine chemische Stabilität allen anderen Amalgamen überlegen sein; an sich könnte die Absorption auch etwa mit Cadmiumamalgame durchgeführt werden, nicht aber mit dem in vielen Chlorfabriken zur Verfügung stehenden Natriumamalgame, da dieses sowohl Kohlendioxyd mitabsorbieren als auch durch Wasserstoffentwicklung den Restgasgehalt verfälschen würde.

Am einfachsten läßt sich Zinkamalgame durch Auflösen von Zink in $\sim 80^\circ$ heißem Quecksilber herstellen. Es soll nicht mehr als zwei Gewichtsprozent Zink enthalten, da konzentriertere Amalgame bei Zimmertemperatur bereits breiige Konsistenz besitzen. Das Amalgam würde beim Stehen an der Luft sehr rasch verschlacken, wenn es bei der Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung nicht mit ganz verdünnten Säuren überschichtet würde; man überdeckt deshalb mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ -Salz- oder Schwefelsäure, welche die Schlackenbildung vollständig verhindert, ohne das Amalgam anzugreifen. Ist das Amalgam verbraucht, so kann es durch Auflösen von neuem Zink wieder regeneriert werden. Mit einem Ansatz von 350 cm^3 können weit mehr als hundert Bestimmungen durchgeführt werden.

Die Absorption des Chlors durch Zinkamalgame geht nur dann rasch und glatt vor sich, wenn eine kleine Menge Wasser zugegen ist; es sollen jedoch nicht mehr als 1—2 cm^3 verwendet werden, da Kohlendioxyd nur in ganz konzentrierten Chlorzinklösungen völlig unlöslich ist. Bei der Reaktion zwischen Zinkamalgame und Chlor wird Wärme frei.

Die Analyse kann in bekannter Weise mit *Bunte*-Büretten oder *Hempelschen* Kugelpipetten durchgeführt werden. Da jedoch das Schütteln der Absorptionsgefäße infolge der Schwere des Zinkamalgams unhandlich und mit Bruchgefahr verknüpft ist, empfiehlt sich folgende Arbeitsweise:

Die in der Abbildung dargestellte Bürette, die z. B. einen Inhalt von 300 cm^3 haben



¹⁾ Diese Ztschr. 18, 933 [1905].

²⁾ Chemiker-Ztg. 19, 1963 [1895].

³⁾ Ebenda 28, 107 [1904].

⁴⁾ Diese Ztschr. 17, 301 [1904].

⁵⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 13, 114 [1906].

⁶⁾ Chemiker-Ztg. 31, 959 [1907].