

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 663—858 — 7. Mai.

86. Deodata Krüger und Fridel Oberlies:

Katalytische Oxydationen an der Oberfläche von Cellulosefasern.

(Aus Berlin eingegangen am 19. Februar 1941.)

Ungebleichte Sulfitzellstoffe enthalten bekanntlich saure Gruppen, und zwar neben stark sauren Lignosulfonsäuregruppen noch Carboxylgruppen, deren Dissoziationskonstante etwa derjenigen einer Oxycarbonsäure entspricht¹⁾ und die dem Kohlenhydratanteil (Cellulose oder Hemicellulose) angehören. Diese Carboxylgruppen sind vielleicht z. Tl. in der Natur vorgebildet, entstehen aber andererseits durch Oxydation von primären Alkoholgruppen des Cellulosemoleküls bei Aufschluß und Reinigung des pflanzlichen Rohmaterials und finden sich daher auch in gebleichten Zellstoffen und in anderen gereinigten Cellulosen. Die sauren Gruppen in Cellulosematerialien sind die Träger des Basen-Austauschvermögens sowie eines wesentlichen Teils des Aschegehaltes; ihre Gegenwart ist ferner maßgebend für die Affinität von Cellulosematerialien gegenüber basischen Farbstoffen. Die von den Lignosulfonsäuregruppen oder von den Carboxylgruppen in die umgebende Lösung abdissoziierten H-Ionen vermögen ferner, ebenso wie die von zugesetzten Säuren stammenden H-Ionen, katalytische Wirkungen auszuüben, z. B. beim Sulfitaufschluß (Hägglund, Kullgren) oder bei der Acetylierung gereinigter Cellulosematerialien²⁾. Im folgenden soll über eine weitere interessante Reaktion berichtet werden, zu der die sauren Gruppen von Zellstoffen und andern Cellulosen Veranlassung geben. Die Reaktion ist nicht spezifisch für die Carboxyl- und Lignosulfonsäuregruppen von Cellulose und Zellstoffen, sondern tritt auch bei anderen Absorbentien mit sauren Komplexen, z. B. Silikatkomplexen³⁾, ein.

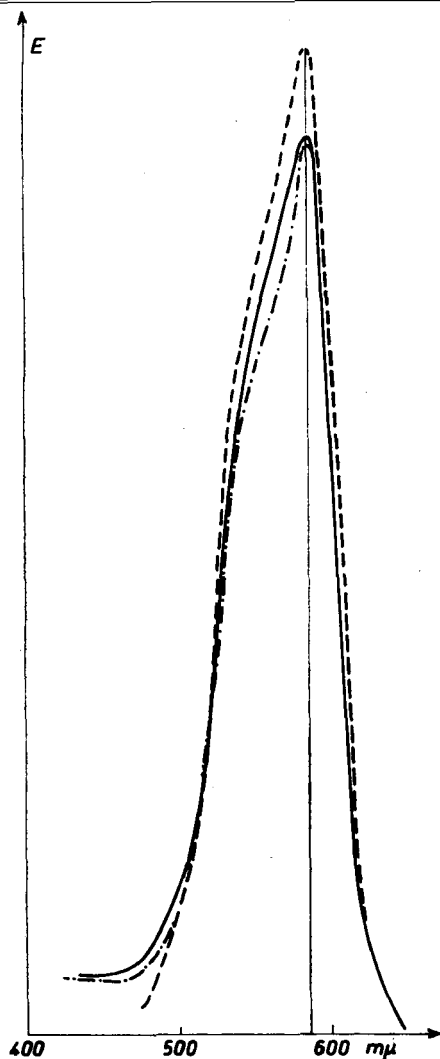
Setzt man Zellstoff- oder andere Cellulosefasern, die durch Behandlung mit verd. Salzsäure von denjenigen Kationen befreit worden sind, die im ursprünglichen Material die sauren Gruppen absättigen, den Dämpfen von Dimethylanilin aus — etwa indem man sie in einem Exsiccator über einem mit Dimethylanilin gefüllten Schälchen stehen läßt —, so färben sich die Fasern nach einigen Tagen mehr oder minder intensiv blau. Spektrophotometrische Untersuchung des gebildeten Farbstoffes^{3a)} ergibt, daß er mit Krystallviolett,

¹⁾ Neale u. Stringfellow, Trans. Faraday Soc. **33**, 81 [1937]; Du Rietz, Über das Ionenbindungsvermögen fester Stoffe, Stockholm 1938.

²⁾ D. Krüger, Wbl. Papierfabrikat. **1939**, 474.

³⁾ A. Eisenack, Zbl. Mineral., Geol. u. Paläont. Abt. A, **1938**, 305; Krüger u. Oberlies, Unveröffentl. Versuche.

^{3a)} Die Absorptionsmessungen wurden am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, ausgeführt.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum von
 „Zellstoff-Farbstoff“ —
 Krystallviolett —
 Methylviolett —
 in Alkohol.

Hexamethyl-*p,p'*-diamino-fuchsoniumchlorid, das auch den Hauptbestandteil des unter dem Namen „Methylviolett“ im Handel befindlichen Farbstoffes bildet⁴⁾, identisch ist (Abbild. 1); Absorptionsmaximum in Alkohol bei 587.5 μ . „Methylviolett“ bzw. Krystallviolett werden gewöhnlich durch Oxydation von Dimethylanilin mit Cuprisalz oder anderen Oxydationsmitteln hergestellt. An der Oberfläche der Cellulosefasern ist diese Oxydation durch Luftsaauerstoff allein ohne Mitwirkung eines besonderen Oxydationsmittels eingetreten.

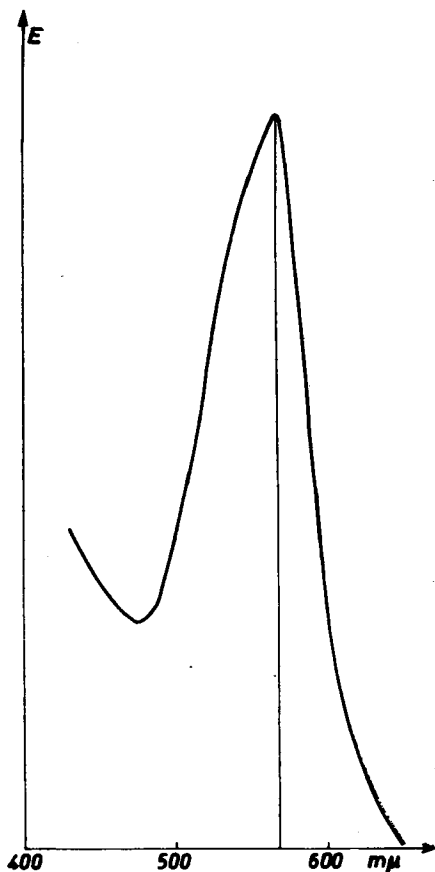
Untersucht wurden gebleichte und ungebleichte Fichtensulfitzellstoffe, ein Buchenzellstoff⁵⁾, gebleichte Baumwoll-Linters, Filterpapier, gereinigte Hanffasern u. a. Die ursprünglichen Zellstoffe geben die Reaktion nicht oder ganz schwach; eine intensive Blaufärbung tritt dagegen ein, wenn man durch Behandlung mit verd. Salzsäure und anschließende Entfernung des HCl mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gegen Bromkresolpurpur (vergl. Neale¹⁾) die sauren Gruppen freilegt. Die härteren Zellstoffe färben sich anscheinend am raschesten und kräftigsten ab, aber auch die gebleichten Zellstoffe geben eine sehr schöne Blaufärbung. Bei gebleichten Baumwoll-Linters findet ebenfalls Farbstoff-Bildung statt, wenn auch in viel geringerem Umfange als bei den Zellstoffen (s. w. u.). Die Reaktion hat also mit der Gegen-

⁴⁾ Unter Methylviolett im engeren Sinne versteht man den um eine Methylgruppe ärmeren Farbstoff. In der Literatur (vergl. Schultz-Julius, Farbstofftabellen, 7. Aufl. [1931] Bd. I, Nr. 783) und 785 wird die Lage des Absorptionsmaximums für Krystallviolett bei 590—600 μ , für Methylviolett bei etwa 585 μ angegeben. Die hier zum Vergleich herangezogenen Handelsfarbstoffe Krystallviolett (chem. rein, Merck) und Methylviolett (Kahlbaum) lieferten übereinstimmende Absorptionskurven mit einem Maximum bei 587.5 μ (Abbild. 1).

⁵⁾ Für die liebenswürdige Überlassung von Zellstoffen verschiedenen Aufschlußgrades und verschiedener Reinheit sei an dieser Stelle den Feldmühle-Papier- und Zellstoffwerken herzlich gedankt.

wart von Lignin nichts zu tun und ist nicht zu verwechseln mit den Farbreaktionen, die ligninhaltige Stoffe (Holz, ungebleichte Zellstoffe u. a.) mit Anilin und zahlreichen anderen aromatischen Aminen geben und die durch die Bildung Schiffscher Basen gedeutet werden⁶⁾, indem eine Aldehydgruppe des Lignins oder einer anderen in kleiner Menge dem Lignin eng vergesellschafteten Substanz sich mit den Aminogruppen der Base kondensiert⁷⁾. Die hier beschriebene Reaktion, die zur Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen führt, geben außer Dimethylanilin, das sich bekanntlich durch die ungewöhnlich hohe Reaktionsfähigkeit des zur Dimethylaminogruppe *p*-ständigen Wasserstoffs auszeichnet, nur noch — aber viel langsamer und in wesentlich schwächerem Umfange — einige Homologe des Dimethylanilins, die nach ähnlichem Reaktionsschema Farbstoffe von gleichem Typus liefern können. So entsteht bei Verwendung von Monomethylanilin ein roter Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 563 m μ in Alkohol, offenbar ein schwächer methyliertes Homologes des Krystallvioletts. Interessant ist nun, daß bei Verwendung von Gemischen von Mono- und Dimethylanilindämpfen weder Krystallviolett noch der oben angegebene Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum bei 563 m μ sondern ein anderer rotvioletter Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum in Alkohol bei 568 m μ entsteht (Abbild. 2). Dies weist darauf hin, daß in diesem Falle Moleküle beider Basen am Aufbau des Farbstoffmoleküls teilhaben, so daß sich ein Farbstoff bildet, dessen Methylierungsgrad

zwischen demjenigen der mit den einzelnen Aminen erhaltenen Farbstoffe liegt. Die Bildung von violetten Triphenylmethanfarbstoffen bei der Oxydation von Dimethylanilin verläuft nach E. Fischer und O. Fischer⁸⁾ derart, daß zunächst eine Methylgruppe zu einer Oxymethylgruppe oxydiert und dann



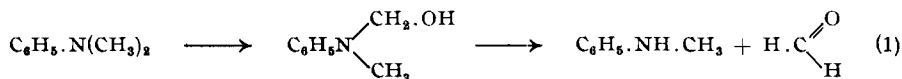
Abbild. 2.
Absorptionsspektrum von „Zellstoff-Farbstoff“ aus einem Gemisch von Mono- und Dimethylanilin in Alkohol.

⁶⁾ Vergl. auch Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, 2. Aufl., Berlin 1933, S. 130.

⁷⁾ Vergl. Freudenberg, l. c.; ferner Hägglund, Holzchemie, Leipzig 1938, S. 128; Wiechert, Papierfabrikant 37, 17 [1934].

⁸⁾ B. 11, 2099 [1878].

als Formaldehyd hydrolytisch abgespalten wird, wobei als zweites Spaltprodukt Monomethylanilin entsteht:



Der Formaldehyd liefert dann das zentrale C-Atom für die im weiteren Verlauf der Oxydations- und Kondensations-Reaktionen gebildeten Di- und Triphenylmethan-Abkömmlinge. Die späteren Feststellungen von O. Fischer und L. German⁹⁾, daß der erhaltene violette Farbstoff 6 Methylgruppen enthält, würde dabei bedeuten, daß unter den Bedingungen der Fischerschen Versuche (Oxydation mit Braunstein in Schwefelsäure) bei den Kondensationen ausschließlich oder wenigstens weit überwiegend die — bekanntlich besonders reaktionsfähigen — paraständigen H-Atome des Dimethylanilins und nicht diejenigen des nach (1) gebildeten Monomethylanilins in Reaktion treten. Bei gleichzeitiger Anwendung von Mono- und Dimethylanilin in den vorliegenden Versuchen muß dagegen, wie das Fehlen einer Andeutung des Krystallviolett-Maximums bei 587.5 m μ zeigt, die Bildung des hexamethylierten Farbstoffes praktisch hinter der Bildung von schwächer methylierten Farbstoffen zurückgetreten sein, d. h. es muß auch das Monomethylanilin an der Kondensation zum Di- oder Triphenylmethan-Derivat beteiligt gewesen sein. Die Ursache dafür möchte man darin suchen, daß die Mono- und Dimethylanilin-Moleküle etwa in gleichem Umfang und nebeneinander an der Oberfläche der Cellulosefasern adsorbiert werden und dadurch die Mischkondensation beider Alkylaniline gegenüber der ausschließlichen Reaktion zwischen Dimethylanilin-Molekülen aus räumlichen Gründen begünstigt ist. Nach dem Fischerschen Schema, daß freilich in seinen Einzelheiten wohl noch nicht gesichert ist, wäre dann die Bildung verschiedener tetra- und pentamethylierter Farbstoffe möglich. Gemische niedriger alkylierter (methylierter und äthylierter) Homologe des Krystallvioletts und Methylvioletts, für die ein durchschnittlicher Alkylierungsgrad von 4 angegeben wird, sind in der Technik unter dem Namen Rotviolett 5R extra und Violett 5R extra bekannt¹⁰⁾, werden jedoch anscheinend nicht durch Oxydation der betreffenden Alkylaniline, sondern durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Fuchsin erhalten. Die Absorptionskurven alkoholischer Lösungen beider Farbstoffe (Konzentration 1:60000 bzw. 1:100000) sind in Abbild. 3 wiedergegeben. Das Hauptmaximum liegt bei beiden Farbstoffen an derselben Stelle (550 m μ), also bei kürzeren Wellen als bei den hier erhaltenen rotvioletten Farbstoffen; „Violett 5R extra“ weist aber gegenüber „Rotviolett 5R extra“ eine stärkere Absorption bei längeren Wellen auf, die die bläuliche Nuance bedingt.

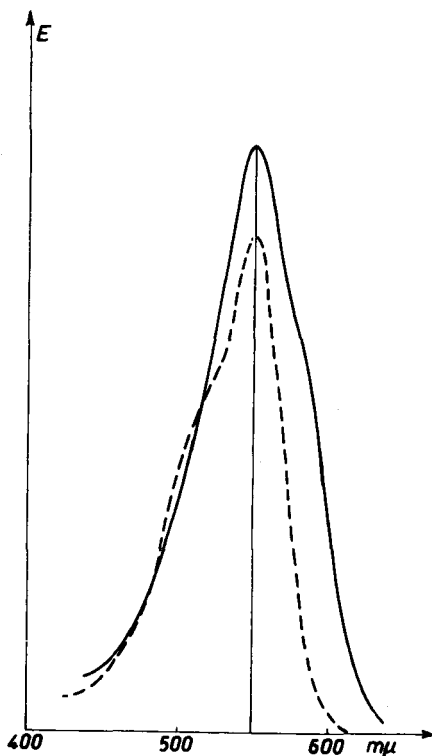
Während bei ungebleichten Zellstoffen die freien Lignosulfonsäuregruppen an der Farbreaktion mitbeteiligt sein dürften, ist bei gebleichten Cellulosematerialien die Anwesenheit von Carboxylgruppen für die Farbstoffbildung als maßgebend zu betrachten; sie ist offenbar eine notwendige Voraussetzung dafür, daß die erste Stufe der Reaktionsfolge, die Adsorption des Dimethylanilins oder Monomethylanilins an der Oberfläche des Cellulosematerials, in genügendem Umfange eintritt. Aus wäßriger Lösung nehmen

⁹⁾ B. 16, 709 [1883].

¹⁰⁾ Schultz-Julius, Farbstoff-Tabellen, 7. Aufl. [1931], Bd. I, Nr. 784.

gebleichte Cellulosematerialien auch mit ihrem ursprünglichen Aschegehalt basische Farbstoffe nach Maßgabe ihres Gehaltes an oxydativ entstandenen COOH-Gruppen auf, indem die salzbildenden Aschebestandteile gegen die Farbstoff-Ionen in der Lösung ausgetauscht werden. Bei der Reaktion mit den Dämpfen des Dimethylanilins, wo die Möglichkeit einer analogen Entfernung der anorganischen Kationen vom Reaktionsort fehlt, erfolgt dagegen eine Farbstoffbildung in größerem Umfange nur dann, wenn die sauren Gruppen vorher durch Behandlung des Cellulosematerials mit verd. Säure freigelegt worden sind. Der Unterschied zwischen dem ursprünglichen und dem mit HCl behandelten Material ist dabei um so größer, je höher der ursprüngliche Aschegehalt war; bei verschiedenen Zellstoffen im ursprünglichen Zustande fand überhaupt keine nennenswerte Farbstoffbildung statt. Neben der Zahl der vorhandenen sauren Gruppen wird ferner auch ihre Reaktions-Zugänglichkeit eine Rolle spielen, d. h. die Größe der inneren Oberfläche und die Weite der intermicellaren Spalten und Hohlräume; ungebleichte Zellstoffe brauchen daher nicht entsprechend der größeren Zahl saurer Gruppen (Lignosulfonsäuregruppen) stärker zu reagieren, weil bei ihnen die Reaktions-Zugänglichkeit der Cellulose-Micellen durch die „Kittsubstanzen“ (Inkrusten) verschlechtert ist. Die viel schwächere Blaufärbung von gebleichten Baumwoll-Linters im Vergleich zu den gebleichten Zellstoffen dürfte dagegen in erster Linie auf dem wesentlich höheren Gehalt der letzteren an COOH-Gruppen beruhen, infolge der gegenüber Linters weit drastischeren Reinigungs- und Bleichmethoden.

Zur quantitativen Bestimmung der Menge des gebildeten Krystallvioletts wurden 1) Buchenzellstoff, 2) gebleichte Baumwoll-Linters, die 4 Wochen in einer Dimethylanilin-Atmosphäre gestanden hatten und danach im Vak. von adsorbiertem Dimethylanilin größtenteils befreit worden waren, mehrmals bis zum Verschwinden der Blaufärbung mit absol. Alkohol, der mit etwas HCl angesäuert worden war, am Rückflußkühler extrahiert und die Farbstoff-Konzentration der Lösung im lichtelektrischen Colorimeter ermittelt, nachdem vorher die Absorption von Krystallviolett-Lösungen bekannter Konzentration im gleichen Lösungsmittel gemessen worden



Abbild. 3.

Absorptionsspektrum von

Violett 5 R extra (1:100000) ———

Rot-Violett 5 R extra (1:60000) - - - -

war. Es ergaben sich für die an 1 g Cellulose gebildeten Farbstoffmengen folgende Werte:

Buchenzellstoff	2.0 mg
Linters	0.55 mg

Diese Zahlen stehen fast genau im gleichen Verhältnis wie die von M. Lüdtke¹¹⁾ nach seinem Jodid-Jodat- und Calciumacetat-Verfahren gefundenen Werte für die „Säurezahlen“ (ccm $n/_{100}$ NaOH je g Cellulose) von gebleichten Sulfitzellstoffen und gebleichter Baumwolle. Auf diese Übereinstimmung ist jedoch wenig Wert zu legen, nicht nur deswegen, weil zwischen verschiedenen gebleichten Zellstoffen und verschiedenen Proben gebleichter Baumwolle je nach Herkunft, Bleichverfahren usw. erhebliche Unterschiede bestehen und weil die so ermittelten „Säurezahlen“ methodisch noch umstritten sind und jedenfalls nur Mindestwerte darstellen, sondern auch besonders deswegen, weil die hier erhaltenen Farbstoffmengen erheblich (um rund eine Größenordnung) hinter den von Lüdtke und anderen Autoren¹²⁾ für gebleichte Baumwoll-Linters und gebleichte Sulfitzellstoffe ermittelten „Basen-Äquivalenten“ zurückbleiben. Berechnet man andererseits ohne Rücksicht auf den Sitz der Affinität zwischen der Cellulose und den organischen Basen die Fläche, die die gebildeten Farbstoff-Moleküle bedecken können, so errechnet sich, wenn man für eine grobe Überschlagsrechnung annimmt, daß die Krystallviolett-Moleküle würfelförmig sind und mit ihrer Basis die Oberfläche der Cellulosemicellen in monomolekularer Schicht bedecken, mit einem Molekulargewicht von 408 und einer Dichte von $1.14^{13)}$ aus den oben angegebenen Werten für die gebildeten Farbstoffmengen bei dem Buchenzellstoff eine Fläche von 2.1×10^4 , bei den Linters eine solche von 0.58×10^4 qcm je g Cellulose. Diese Werte sind von gleicher oder ähnlicher Größenordnung wie die von Harris und Purves¹⁴⁾ oder von Paneth und Radu¹⁵⁾ für die innere Oberfläche von gereinigter Ramie (0.4×10^5) für Kunstseide aus regenerierter Cellulose (10^4 – 10^5) angegebenen Werte, bleiben aber wie diese erheblich hinter der Größe der Micelloberfläche zurück, die sich bei einer wahrscheinlichen Micelldicke von 60–70 Å errechnet (4×10^6 qcm je g Cellulose)¹⁶⁾. Offenbar findet also die Farbstoff-Bildung nur in beschränktem Umfang statt. Es liegt nahe, dies wenigstens teilweise darauf zurückzuführen, daß die Moleküle des aromatischen Amins in die feineren intermicellaren Zwischenräume nicht einzudringen vermögen, bzw. daß die bei der Reaktion gebildeten Farbstoff-Moleküle oder auch schon die farblosen Zwischenprodukte die feineren Spalten allmählich verstopfen. Näheres darüber läßt sich nicht sagen, solange weder das Adsorptionsgleichgewicht des Dimethylanilins noch die Geschwindigkeit und der Verlauf der anschließenden chemischen Vorgänge im einzelnen bekannt sind. Ferner dürfte überhaupt die Farbstoffbildung nicht durch räumliche Verhältnisse, sondern, ähnlich wie bei der Aufnahme basischer Farbstoffe aus wäßriger Lösung¹⁷⁾, auch durch die Zahl der in

¹¹⁾ Technol. Chem. Papier- u. Zellstoff-Fabrikat. **31**, 37 [1934].

¹²⁾ E. Schmidt u. Mitarbb., B. **69**, 366 [1936]; Brissaud, Mém. Poudres **28**, 43 [1938].

¹³⁾ Vergl. Schmidt u. Durau, Ztschr. physik. Chem. **108**, 128 [1924].

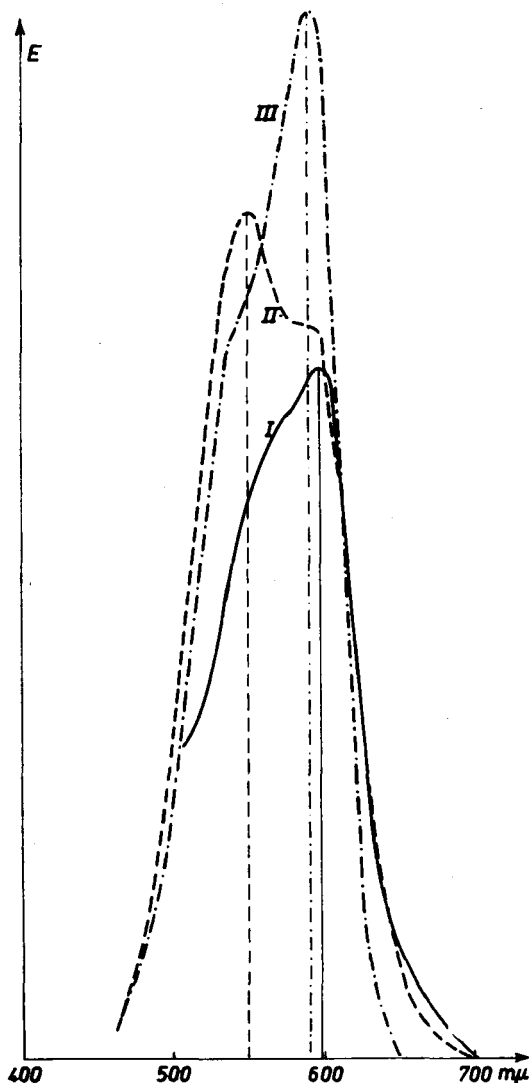
¹⁴⁾ Paper Trade Journ. **110**, 29 [1940].

¹⁵⁾ B. **57**, 1221 [1924].

¹⁶⁾ Vergl. K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, Leipzig 1940, S. 249.

¹⁷⁾ D. Krüger, im Druck.

dem betreffenden Cellulosematerial vorhandenen sauren Gruppen begrenzt sein. Dabei dürfen allerdings Parallelen zwischen der hier vorliegenden Adsorption eines basischen Farbstoffs, der erst an der Faseroberfläche selbst entsteht, und der aus wäßrigen Lösungen adsorbierten Menge von basischem Farbstoff — trotzdem letztere zu ähnlichen Werten für die innere Oberfläche von Cellulose (Hydratcellulose-Kunstseide) geführt hat¹⁵⁾ — nur mit großer Vorsicht gezogen werden. Untersuchung des Absorptionsspektrums von Heliozell, das sich in Dimethylanilin-Atmosphäre unter Bildung von Krystallviolett angefärbt hat, einerseits, und von Heliozell¹⁸⁾, das mit wäßrigen Krystallviolett-Lösungen behandelt worden war, andererseits, ergibt nämlich, daß der Zustand des adsorbierten Farbstoffes in beiden Fällen verschieden sein muß. Erstere Kurve (Abbild. 4, Kurve I) ähnelt bis auf eine Verbreiterung der Absorptionsbande und eine geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen, wie sie bei der Aufnahme basischer Farbstoffe durch Heliozell ziemlich allgemein auftreten¹⁹⁾, der Absorptionskurve des Krystallvioletts in Wasser (1:10000) (Abbild. 4, Kurve III) oder auch in Alkohol (Abbild. 1), letztere (Abbild. 4, Kurve II) verläuft dagegen wesentlich anders: das Hauptmaximum liegt jetzt an der Stelle, wo die Lösungskurve nur einen schwachen „Höcker“ aufweist (550 m μ), während das Hauptmaximum in der Lösung (bei 587 m μ) nur noch angedeutet ist, und



Abbild. 4.
Absorptionsspektrum von Heliozell:
I. in Dimethylanilin-Atmosphäre angefärbt,
II. mit wäßr. Krystall violett angefärbt,
III. von Krystallviolett in Wasser (1:10000).

¹⁸⁾ Durchsichtige Cellulose-Folie der Feldmühle-Papier- u. Zellstoffwerke.

¹⁹⁾ Unveröffentlichte Versuche.

zwar ebenso wie bei dem aus der Dampfphase gebildeten Adsorbat etwas nach längeren Wellen verschoben. Ergebnisse bei anderen basischen Farbstoffen¹⁹⁾, z. B. auch bei dem von Paneth und Radu¹⁵⁾ benutzten Methylenblau, weisen dabei darauf hin, daß der Farbstoff aus Lösungen der bei solchen Färbversuchen üblichen Konzentrationen nicht als einfaches Molekül bzw. Ion aufgenommen, sondern in polymerer Form adsorbiert wird²⁰⁾.

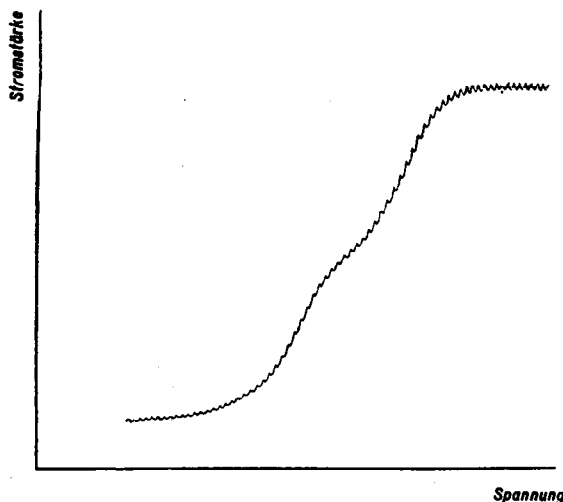
87. August Winkel und Heinz Siebert†: Die polarographische Untersuchung der *cis-trans*-Isomerie von Azoverbindungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 15. März 1941.)

Bei der polarographischen Untersuchung von Azoverbindungen stellte es sich heraus, daß manche dieser Stoffe keine einheitliche Reduktionsstufe besitzen, sondern daß vor dem Beginn der eigentlichen Stufe noch eine zweite auftritt, deren Höhe im allgemeinen sehr gering ist; die Erscheinung wurde bei Azobenzol und Helianthin beobachtet. Am auffälligsten war jedoch das Verhalten der Azobenzoldisulfonsäure, die durch Reduktion von Nitrobenzol-

m-sulfonsäure mit Zink nach einer Vorschrift von Bauer¹⁾ dargestellt worden war. Bei dieser Verbindung sind die beiden auftretenden Stufen ungefähr gleich hoch.



Abbild. 1. Stromspannungskurve einer unbestrahlten Lösung von Azobenzoldisulfonsäure.

Das Auftreten von zwei Stufen an den Stromspannungskurven kann sehr verschiedene Ursachen haben. Bei der Reduktion aller bisher von uns untersuchten organischen Verbindungen treten in saurer und in neutraler Lösung zwei verschiedene Stufen auf. In saurer Lösung findet die Reduktion bei einer verhältnismäßig niedrigen

Spannung statt, in neutraler Lösung dagegen bei einem um 0.4–0.6 Volt höheren also negativeren Potential. In einem bestimmten p_H -Gebiet findet der Übergang von der „sauren“ zur „alkalischen“ Stufe in der Weise statt, daß die „saure“ Stufe kleiner wird, während gleichzeitig eine neue Stufe auftritt, deren Höhe in dem gleichen Maße zunimmt, wie die erste

²⁰⁾ Vergl. die umfangreichen Untersuchungen von Scheibe u. Mitarbb. an Isocyaninen u. a., Ztschr. angew. Chem. **42**, 631 [1939].

¹⁾ A. **229**, 357 [1885].