

## 309. I. Sakurada:

**Zur Kenntnis des Lösungsvorganges von Cellulose-Fasern in Kupferoxydammoniak und der Viscosität der Lösungen.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.]

(Eingegangen am 10. Juli 1930).

Da die Anwendung der klassischen Methoden zur Ermittlung des Molekulargewichtes gerade bei natürlichen „hochmolekularen Stoffen“ zu widerspruchsvollen Ergebnissen führte, brachte man auf Grund von theoretischen Überlegungen und besonders durch die Erfahrungen bei Mineralölen und Fetten die Viscosität der Lösungen derartiger Substanzen mit der Molekülgröße der Substanzen in der Lösung in Zusammenhang. So glaubte man besonders bei Cellulose-Präparaten, daß die relative Viscosität ihrer Lösungen der Molekülgröße in dem Sinne parallel geht, daß einer kleineren relativen Viscosität kleinere, einer größeren relativen Viscosität größere Molekulargewichte entsprechen<sup>1)</sup>.

Diese Auffassung über einen direkten Zusammenhang zwischen relativer Viscosität und Molekülgröße bezieht sich nach den Angaben der Literatur auf alle bekannten Lösungen der Cellulose, d. h. sowohl auf solche in wäßrigen Elektrolyten wie Schwefelkohlenstoff-Alkali oder Kupferamminhydroxyd als auch auf die Lösungen der Ester und Äther in organischen Flüssigkeiten.

Aus einer eingehenden Untersuchung der Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak durch K. Hess und seine Mitarbeiter ist hervorgegangen, daß der Lösungsvorgang wesentlich komplizierter ist, als man anzunehmen geneigt war<sup>2)</sup>. Vor allem ist die Beobachtung hervorzuheben, daß unter gleichen Versuchsbedingungen der Drehwert der cellulosehaltigen Kupferammin-Lösungen weitgehend unabhängig von der Viscosität der Lösungen ist<sup>3)</sup>, woraus gefolgert wurde, daß ein Cellulose-Präparat, das hochviscose Lösungen liefert, mit einem Präparat, das niederviscose Lösungen liefert, auch in bezug auf die Molekülgröße identisch sein kann. Diese Beobachtungen und

<sup>1)</sup> E. Berl und R. Klays, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 403 [1907]; C. **1907**, I 1381. E. Berl, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**, 81 [1909]; C. **1909**, I 1275. H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **24**, 1892 [1911]. H. Schwarz, Kolloid-Ztschr. **12**, 32 [1913]. F. Barker, Journ. chem. Soc. London **12**, 1653 [1913]. W. Will, Ztschr. angew. Chem. **32**, 133 [1919]. W. H. Gibson, Journ. chem. Soc. London **117**, 479 [1920]. J. Duclaux und E. Wollmann, Bull. Soc. chim. France **27**, 414 [1920]. J. O. Small, Ind. Eng. Chem. **17**, 515 [1925]. E. Heuser und N. Hiemer, Cellulose **6**, 127 [1925]; E. Heuser und M. Schuster, Cellulose **7**, 144 [1926]. E. Berl u. A. Lange, Cellulose **7**, 146 [1926]. N. Yamaga, Cellulose Industry Tokyo **2**, 37 [1926]. Esseen, Ind. Eng. Chem. **18**, 1031 [1926]. R. O. Herzog und D. Krüger, Kolloid.-Ztschr. **39**, 250 [1926]. J. Reitstötter, Kolloid-Ztschr. **41**, 362 [1927]. D. Krüger, Cellulose **8**, 1 [1927]. F. G. Chr. Klein, Kolloid-Ztschr. **41**, 372 [1927]. H. Pringsheim, W. Kusenack u. K. Weinreb, Papierfabrikant **25**, 785 [1927]. K. Freudenberg und E. Braun, A. **460**, 289 [1928]. K. H. Meyer und H. Mark, B. **61**, 593 [1928]. K. Atsuki und M. Ishiwaru, Proc. Imp. Acad. Tokyo **4**, 336 [1928]. H. Mark und H. Fikentscher, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929]. Man vergl. dazu auch H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930] und zahlreiche vorangehende Arbeiten dieses Autors.

<sup>2)</sup> vergl. dazu besonders auch K. Hess, Ztschr. angew. Chem. **43**, 471 [1930].

<sup>3)</sup> K. Hess, E. Messmer und N. Ljubitsch, A. **444**, 326 [1925].

die daran geknüpfte Folgerung ließ es wünschenswert erscheinen, die Viscositäts-Erscheinungen gerade bei den Lösungen von Cellulosefasern in Kupferoxydammoniak-Lösung eingehender zu prüfen, als es bisher geschehen ist. Eine bessere Beurteilung der Eigenschaften dieser Lösungen wird ermöglicht, wenn man im Zusammenhang damit die Vorgänge während der Auflösung berücksichtigt.

Aus älteren Beobachtungen von J. Wiesner<sup>4)</sup> und A. Herzog<sup>5)</sup> sowie aus neueren Untersuchungen von M. Lüttke<sup>6)</sup> aus dem Laboratorium von K. Hess, die im wesentlichen unlängst von K. Sidido<sup>7)</sup> bestätigt worden sind, ferner von P. P. v. Weimarn<sup>8)</sup> und M. Nakano<sup>9)</sup> geht hervor, daß Cellulosefasern bei der Berührung mit ammoniakalischer Kupferlösung eigenartige Quellungserscheinungen zeigen, die durch einen besonderen Bau der Fasern hervorgerufen sind. Im besonderen erkennt man aus diesen Quellungserscheinungen die Anwesenheit von Fremdhäuten und anderen Zellwand-Elementen, die den Quellungs Vorgang weitgehend beeinflussen. Die dadurch aufgezeigte besondere Architektur der Cellulosefasern verbietet es daher, den Lösungsvorgang von Cellulosefasern in Kupferoxydammoniak-Lösung mit dem Lösungsvorgang eines chemisch und physikalisch einheitlichen Körpers (wie z. B. Rohrzucker) zu vergleichen, und gestattet nicht ohne weiteres anzunehmen, daß eine in Kupferoxydammoniak leicht lösliche Cellulosefaser sich in chemisch konstitutiver Beziehung von einer Cellulosefaser unterscheidet, die in der Kupferoxydammoniak-Lösung schwer löslich ist<sup>10)</sup>.

Die qualitativ unschwer erkennbare Bedeutung der Fremdhaut-Elemente der Cellulosefasern für den Lösungsvorgang und die Beobachtung, daß diese Elemente durch die bekannten Reinigungsoperationen geschwächt oder entfernt werden, legt den Gedanken nahe, die Abhängigkeit der Lösbarkeit von Cellulosefasern in Kupferoxydammoniak-Lösung von der Vorbehandlung der Faser quantitativ zu prüfen.

Es wurden dazu herangezogen: 1. rohe Baumwollfasern, die wegen möglichst guter Benetzung vorher mit Benzol-Alkohol (1:1) bei Siedetemperatur entfettet worden waren, 2. dieselbe Baumwolle nach Reinigung mit Chlordioxyd und Natriumsulfit nach E. Schmidt<sup>11)</sup> bis zur Konstanz des Chlordioxyd-Titers, 3. dieselbe entfettete Baumwolle, mehrmals mit 2-proz. Natronlauge bei 95° unter Luftabschluß extrahiert, 4. dieselbe entfettete Baumwolle nach der Reinigung mit Chlordioxyd und Natriumsulfit mit 2-proz. Natronlauge wie unter 3 behandelt, 5. technisch gebleichte Baumwoll-Linters, 6. Zellstoff ( $\alpha$ -Fibre) in käuflichen Zustand aufgerissen, 7. eine technisch gebleichte Ramiefaser (I), 7a. rohe Ramiefasern wie unter 3 mit 2-proz. Natronlauge behandelt, 8. ein anderes Präparat einer technisch gebleichten Ramiefaser (II), 9. Ramiepräparat II nach Mercerisie-

<sup>4)</sup> Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Bd. III, S. 53ff., 3. Aufl., Leipzig 1918.

<sup>5)</sup> Kunststoffe 1, 402 [1911].

<sup>6)</sup> A. 466, 35 [1928].

<sup>7)</sup> Cellulose Industry Tokyo 6, 148 [1930].

<sup>8)</sup> Kolloid-Ztschr. 44, 163 [1928].

<sup>9)</sup> M. Nakano, Cellulose Industry Tokyo 5, 291 [1929].

<sup>10)</sup> Dasselbe gilt auch für andere Fälle, wie es z. B. bei der Wasserlöslichkeit der Methyl-cellulose besonders hervorgetreten ist. K. Freudenberg und E. Braun, A. 460, 289 [1928]; K. Hess, C. Trogus und H. Friese, A. 466, 80 [1928]. Man vergl. auch Th. Lieser, Cellulose 10, 21 [1929]. K. H. Meyer und H. Mark, B. 61, 593 [1928].

<sup>11)</sup> E. Schmidt, B. 57, 1834 [1924].

rung mit 17.5-gew.-proz. Natronlauge, 10. eine Kupferstreckseide (Bemberg), 11. eine Viscose-Seide (I. G. Farbenindustrie A.-G).

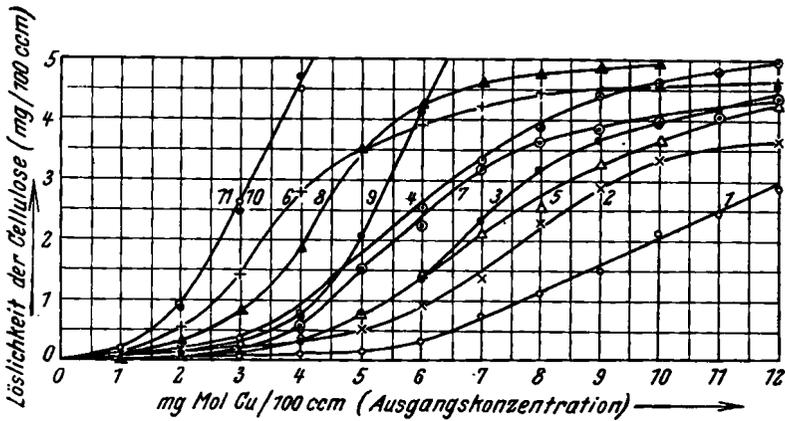


Fig. 1.

Abhängigkeit der gelösten Cellulosemenge von der Kupfer-Ausgangskonzentration der Lösung.

- 1) Rohe Baumwolle; 2) Baumwolle, gereinigt mit  $\text{ClO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$ ; 3) Baumwolle, gereinigt mit 2-proz.  $\text{NaOH}$ ; 4) Baumwolle, gereinigt mit  $\text{ClO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$  und 2-proz.  $\text{NaOH}$ ; 5) Baumwoll-Linters, techn. gebleicht; 6) Zellstoff ( $\alpha$ -Fibre); 7) Gebleichte Ramie (I); 8) Gebleichte Ramie (II); 9) Mercerisierte Ramie aus Ramie (II); 10) Kupfer-Seide; 11) Viscose-Seide.

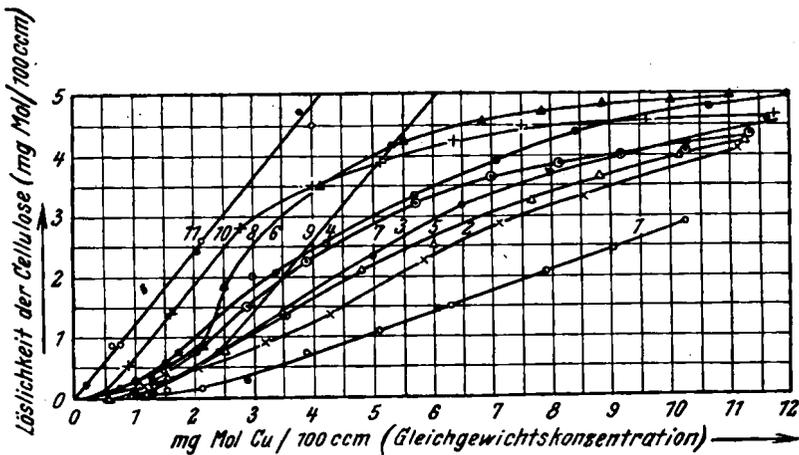


Fig. 2.

Abhängigkeit der gelösten Cellulosemenge von der Kupfer-Gleichgewichtskonzentration der Lösung. (Die Zahlen entsprechen den Präparaten der Figur 1.)

In Fig. 1 sind die Lösungskurven dieser Faserpräparate für verschiedene Kupfer-Konzentrationen wiedergegeben. Als Abszisse ist die in  $\text{mg Mol}/100 \text{ ccm}$  angegebene Kupfer-Ausgangskonzentration, als Ordinate die von den Lösungen aufgenommene Cellulosemenge in  $\text{mg Mol}/100 \text{ ccm}$  angegeben. In allen

Fällen betrug die vorgelegte Bodenkörpermenge 5 mg Mol  $C_6H_{10}O_5$  (bezogen auf aschenfreie und trockne Substanz); außerdem war der Kupferlösung in allen Fällen 18.2 mg Mol NaOH/100 ccm zugesetzt worden. Dieser Alkali-Gehalt ist gewählt worden, um bei möglichst verschiedenen Kupfer-Konzentrationen Bodenkörper und gelöste Celluloseanteile nebeneinander im Gleichgewicht zu haben<sup>12)</sup>. In Fig. 2 sind die Lösungskurven unter Berücksichtigung der Gleichgewichts-Konzentration<sup>13)</sup> zusammengestellt.

In allen Fällen ist weiterhin darauf geachtet worden, daß Endgleichgewichte bzw. praktische Endgleichgewichte bestimmt wurden. Dazu wurden die Lösungen mit dem Bodenkörper jeweils auf der Maschine bis zu 24 Std. geschüttelt. Nach dieser Zeit war eine Änderung in der Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht mehr feststellbar (vergl. Fig. 3.)

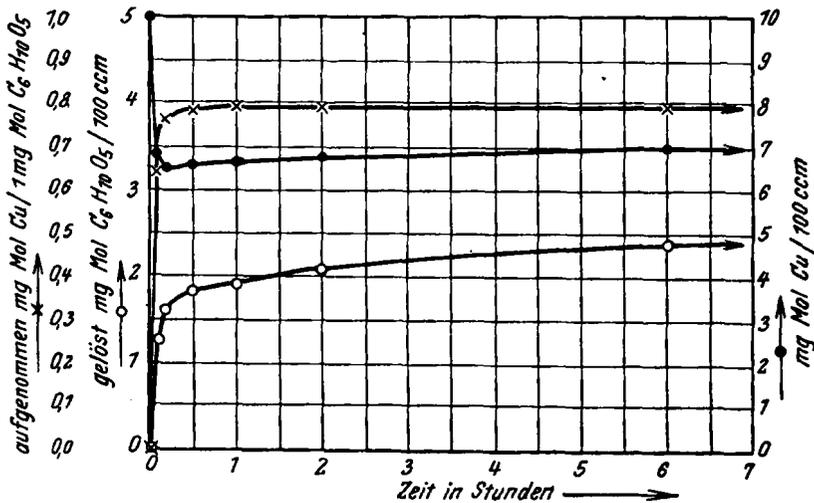


Fig. 3.

Geschwindigkeit der Auflösung und Kupfer-Aufnahme der Fasern.

Würde die Cellulose nach Maßgabe der Bildung einer löslichen Verbindung zwischen Cellulose und Kupfer in Lösung gehen, die nach Hess, Messmer, Trogus und Uhl<sup>14)</sup> angenommen werden muß, so sollte man für den Verlauf der Lösungskurve Geradlinigkeit erwarten, wobei der Neigungswinkel gegen die Abszisse von dem stöchiometrischen Verhältnis 1 Cu:1  $C_6$  dieser Verbindung bzw. der Lage des Gleichgewichtes  $C_6 + Cu \rightleftharpoons C_6Cu$  in der Lösung abhängt. Demgegenüber beobachtet man aber mehr oder weniger ausgeprägte S-förmige Lösungskurven, die in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Faser verschiedene Neigungswinkel der Tangenten ihres Wendepunktes gegen

<sup>12)</sup> vergl. K. Hess, C. Trogus und K. Uhl, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 401 [1930].

<sup>13)</sup> Als Gleichgewichts-Konzentration gilt die Kupfer-Konzentration in der flüssigen Phase. Ein Teil des gelösten Kupfers ist an Cellulose gebunden, die sich auf Grund der Gleichgewichts-Konstante von Hess und Meßmer errechnen läßt, worauf aber hier verzichtet worden ist.

<sup>14)</sup> vergl. besonders Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 401 [1930].

die Abzissen-Achse aufweisen. Dieser Winkel ist umso größer, je intensiver die Reinigung der Faser war. Das geht am deutlichsten aus den Kurven 1, 2, 3 und 4 hervor, bei denen der Reinigungsgrad der Fasern in der angegebenen Zahlenfolge zunimmt<sup>15)</sup>. Die verwendeten Reagenzien greifen Cellulose unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht an<sup>16)</sup>.

Bei Kunstseide sind die Lösungskurven gradlinig (Kurve 11 in Fig. 2), so wie es nach Hess und Mitarbeitern zu erwarten ist.

Zur weiteren Beurteilung dieses eigenartigen Verhaltens der Cellulosefasern bei der Auflösung in Kupferammin-Lösung wurde der Kupfergehalt des Bodenkörpers bestimmt. Dabei ergab sich, daß der Kupfergehalt der Fasern bei gleicher Kupfer-Ausgangskonzentration und gleichem Flottenverhältnis trotz der jeweils verschiedenen Menge gelöster Cellulose praktisch identisch ist.

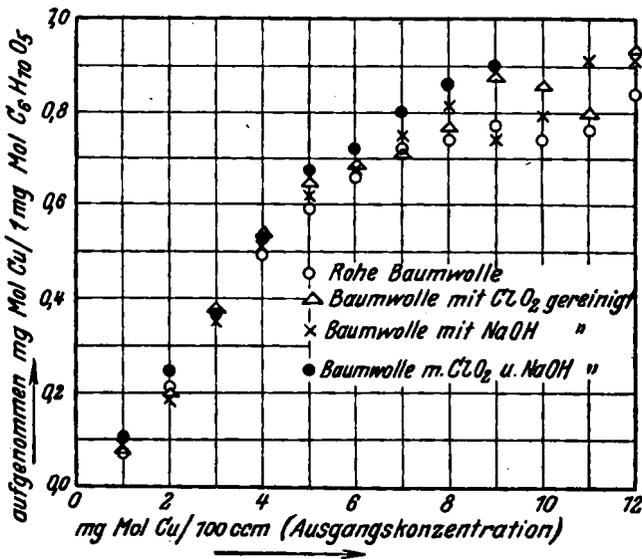


Fig. 4.

Abhängigkeit der Kupfer-Aufnahme von der Kupfer-Ausgangskonzentration (entsprechend Lösungsversuch 1 bis 4 der Figur 1 bzw. 2).

In Fig. 4 ist die vom Bodenkörper aufgenommene Kupfermenge in Abhängigkeit von der Ausgangs-Konzentration für die Baumwoll-Präparate Nr. 1 bis 4 wiedergegeben. In Fig. 5 ist dasselbe auf Gleichgewichts-Konzentration<sup>17)</sup> umgerechnet. In Fig. 6 und 7 ist die Kupfer-Aufnahme des Bodenkörpers für die anderen Cellulose-Präparate wiedergegeben. Die Streuung der Werte wird mit zunehmender Kupfer-Konzentration deshalb größer, weil infolge der Verminderung des Bodenkörpers die Fehlergrenze der analytischen Bestimmung größer wird.

<sup>15)</sup> Hr. I. Akim hat im Laboratorium von Hrn. Prof. Hess durch mikroskopische Färbeversuche festgestellt, daß durch Chlordioxyd und Natriumsulfit aus Baumwolle noch nicht alle Fremdstoffen entfernt werden. Darüber soll a. a. O. berichtet werden.

<sup>16)</sup> Dies geht am einwandfreiesten aus den Drehwerten der Cellulose-Präparate in Kupferammin-Lösung hervor.

<sup>17)</sup> vergl. Anm. 13 S. 2030.

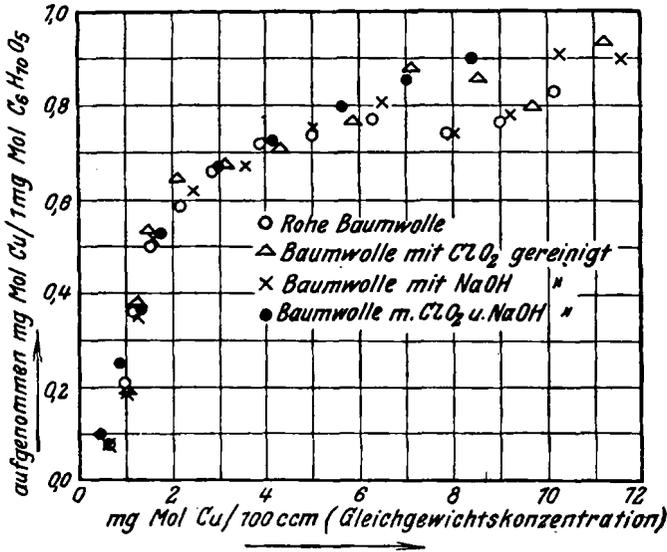


Fig. 5.

Abhängigkeit der Kupfer-Aufnahme von der Kupfer-Gleichgewichtskonzentration entsprechend Fig. 4.

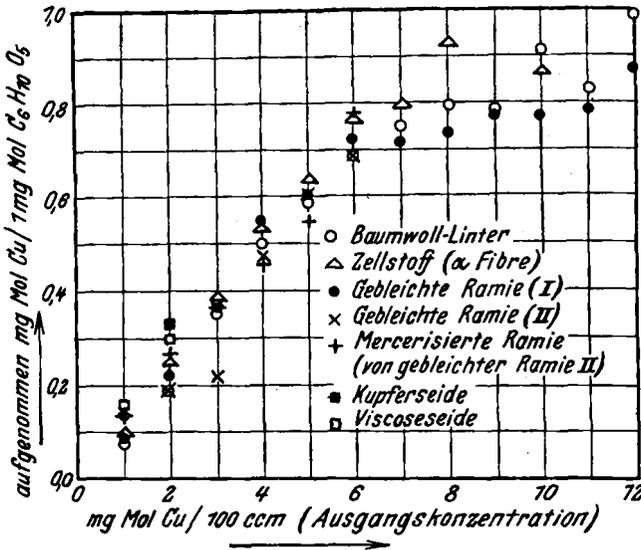


Fig. 6.

Abhängigkeit der Kupfer-Aufnahme von der Kupfer-Ausgangskonzentration (entsprechend Lösungsversuch 6—11 der Fig. 1 bzw. 2).

Die Feststellung, daß die Cellulosefasern trotz praktisch gleicher Kupfer-Aufnahme eine von der Reinigung abhängige Lösbarkeit aufweisen, spricht nun mit sehr großer Wahrscheinlichkeit für die Auffassung, daß die Lösbarkeit

der natürlichen Cellulosefasern in Kupferammin-Lösung von der Faser-Architektur und im besonderen von den die Fasern in natürlichem Zustande durchziehenden Hautelementen abhängt.

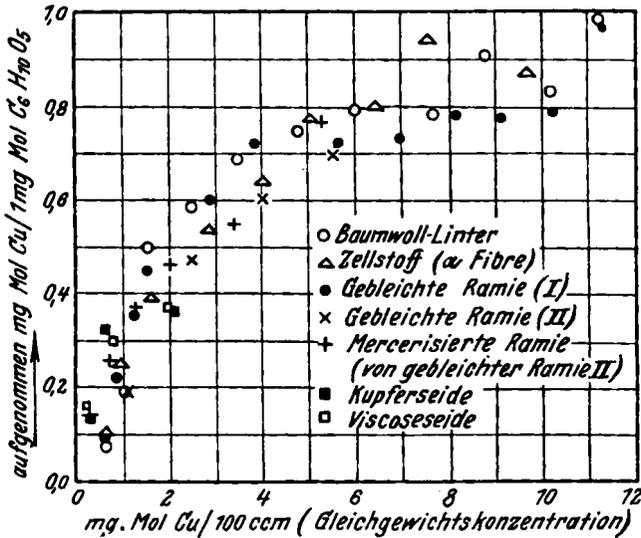


Fig. 7.

Abhängigkeit der Kupfer-Aufnahme von der Kupfer-Gleichgewichtskonzentration (entsprechend Fig. 6).

Der S-förmige Verlauf der Kurven und ihre Neigung gegen die Abszisse in Abhängigkeit von der Faserreinigung wird verständlich. Da die organisierten Formen der Natur nach A. Quételet nach einem statistischen Gesetz ausgebildet sind, so ist zu erwarten, daß dies auch für das die Lösbarkeit beeinflussende Hautsystem gilt, in dem Sinne, daß die mechanische Widerstandskraft der Häute an den verschiedenen Orten einer Faser, soweit sie durch die Form der Häute, z. B. durch ihre Dicke und andere äußere Eigenschaften beeinflusst ist, statistisch geregelt ist. Derartige Verhältnisse werden bekanntlich durch eine Häufigkeitskurve dargestellt, deren Integral eine S-förmige Kurve ergibt. Dann ist zu folgern, daß auch alle Fasereigenschaften, die von den Eigenschaften dieses Hautsystems abhängen, ähnlichen Gesetzen folgen, wie z. B. die in Frage stehende Lösbarkeit der Fasern in Kupferoxydammoniak-Lösung.

Die Neigung der Tangente im Wendepunkt der Kurve gegen die Abszissen-Achse ist dann so zu deuten, daß bei umso niedriger Kupfer-Konzentration ein umso größeres Maximum an Cellulose gelöst wird, je reiner die Faser ist, d. h. im Sinne der entwickelten Vorstellung, je mehr das Fremdhautsystem infolge der Reinigung geschwächt wurde.

In bester Übereinstimmung mit der entwickelten Auffassung steht die Tatsache, daß Kunstseide, bei der die naturgegebene Struktur des Ausgangsmaterials weitgehend durch Überführen in eine kolloide Lösung verlorengegangen ist, eine normale Lösungskurve liefert, aus deren Neigungswinkel

gegen die Abzisse bei Annahme der von Hess und Messmer nachgewiesenen Äquivalenz  $1 \text{ C}_6:1 \text{ Cu}$  für die lösliche Cellulose-kupfer-Verbindung eine Dissoziation von 80% hervorgeht. Die von Hess und Messmer aus dem Massenwirkungsgesetz berechnete Gleichgewichts-Konstante führt zu ähnlichem Dissoziationsgrad.

Die festgestellte Abhängigkeit der Lösbarkeit der Cellulosefasern in Kupferammin-Lösung von der Reinigung der Fasern legt es nahe, auch die Eigenschaften der diesen Fasern entsprechenden Lösungen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Fasern kennenzulernen.

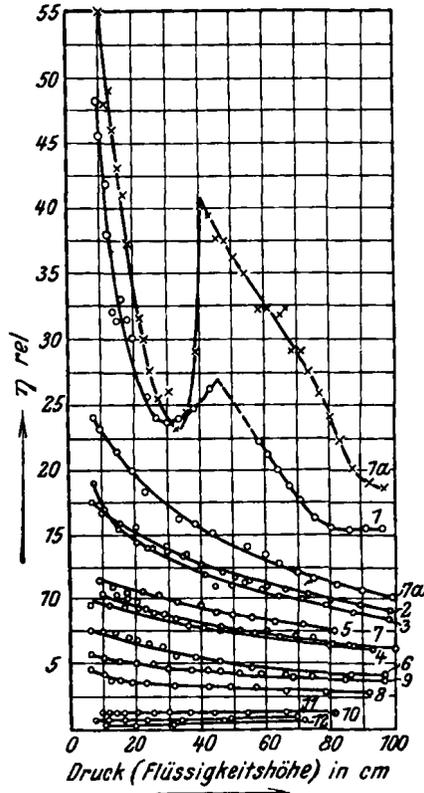


Fig. 8.

Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck.

- 1) und 1a) Rohe Baumwolle; 2) Baumwolle, gereinigt mit  $\text{ClO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$ ; 3) Baumwolle, gereinigt mit 2-proz. NaOH; 4) Baumwolle, gereinigt mit  $\text{ClO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$  und 2-proz. NaOH; 5) Baumwoll-Linters; 6) Zellstoff ( $\alpha$ -Fibre); 7) Gebleichte Ramie (I); 7a) Rohe Ramiefasern mit 2-proz. NaOH gereinigt; 8) Gebleichte Ramie (II); 9) Mercerisierte Ramie aus Ramie (II); 10) Kupfer-Seide; 11) Viscose-Seide; 12) Cellulose-freie Kupferlösung.

In Fig. 8 ist die Abweichung der Viscositäten vom Hagen-Poiseuille'schen Strömungsgesetz für Lösungen derselben Fasern, deren Lösungskurve in Fig. 1 bzw. 2 dargestellt sind, wiedergegeben. In allen Fällen betrug die

Zusammensetzung der Lösung für 100 ccm 10 mgMol<sup>18)</sup> NaOH, 12.5 mgMol Cu und 6.17 mgMol C<sub>6</sub>. Die Abweichung vom Strömungsgesetz wurde mit der von Wo. Ostwald und R. Auerbach<sup>19)</sup> angegebenen Apparatur (Überlauf-Viscosimeter) bestimmt.

Aus Fig. 8 geht hervor, daß Cellulosefasern eine umso höhere relative Viscosität, und parallel dazu eine umso stärkere Abweichung vom Strömungsgesetz zeigen, je weniger weit die Fasern gereinigt worden sind. Dabei fällt neben der außerordentlich großen relativen Viscosität und der starken Abweichung vom Strömungsgesetz bei der rohen Baumwolle eine Anomalie auf, die nach Wo. Ostwald<sup>20)</sup> wahrscheinlich auf Turbulenzstörungen (Struktur-turbulenz) zurückzuführen ist. Wie besonders aus den Kurven 1, 1a, 2, 3 und 4 der Fig. 8 für die Baumwoll-Präparate einwandfrei hervorgeht, fällt die Viscosität und Abweichung vom Strömungsgesetz mit der Reinigung der Fasern schnell ab. Kunstseide zeigt einerseits eine nur geringe relative Viscosität und läßt im gemessenen Bereich keine Abweichung vom Strömungsgesetz erkennen.

Da der gemessene Druckbereich verhältnismäßig klein ist, entzieht es sich vorläufig der Beurteilung, ob die Lösung der Kupfer- bzw. Viscose-Seide tatsächlich in bezug auf das Strömungsgesetz ideal ist. Es ist durchaus denkbar, sogar wahrscheinlich, daß auch diese Lösungen in diesem Sinne noch keine idealen Lösungen sind und daß bei einer Erweiterung des Meßbereiches Abweichungen bemerkbar werden.

Es ist allgemein bekannt, daß die relative Viscosität von Cellulose-Lösungen von der Vorbehandlung der Faser abhängt, ein Einfluß, der von den meisten Chemikern bisher auf konstitutive Verschiedenheit der Cellulose-Präparate zurückgeführt worden ist. Diese Schlußweise gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die gemessene relative Viscosität der inneren Reibung entspricht, d. h. daß die Lösungen dem Poiseuilleschen Strömungsgesetz gehorchen. Da dies bei Lösungen der Cellulose und ihrer Derivate nachweislich nicht der Fall ist<sup>21)</sup> und sich überdies für das im Vorangehenden erörterte System noch eine sehr weitgehende Abhängigkeit der relativen Viscosität von Reinigungsoperationen mildester Art sicher nachweisen läßt, so muß man annehmen, daß die gemessene relative Viscosität eine komplexe Größe ist, die sich im Sinne der Überlegungen von R. O. Herzog und K. Weißenberg<sup>22)</sup> aus mindestens zwei Größen zusammensetzt.

Aus dem Vergleich der Kurven der Fig. 1 und der der Fig. 8 geht weiterhin eine auffallende Parallelität der Größe der Abweichung vom normalen Lösungsvorgang und der Größe der Abweichung vom Strömungsgesetz hervor. Beide Abweichungen scheinen daher durch eine gemeinsame Ursache in dem Sinne begründet zu sein, daß die plastisch-elastischen Eigenschaften der Lösung, die in der Abweichung vom Strömungsgesetz ihren Ausdruck finden, ebenso durch das Fremdhautsystem bedingt sind wie die Störungen beim Lösungsvorgang.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß man die Eigenschaften von Cellulose-Lösungen nur mit größter Vorsicht in bezug auf einen Zusammen-

<sup>18)</sup> Um eine vollständige Lösung der Cellulose zu erhalten, mußte eine geringere Alkali-Konzentration als bei den vorangehenden Versuchen gewählt werden.

<sup>19)</sup> Kolloid-Ztschr. 41, 56 [1927].

<sup>20)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 43, 155 [1927].

<sup>21)</sup> B. Rabinowitsch, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 1 [1929].

<sup>22)</sup> R. O. Herzog und K. Weißenberg, Kolloid-Ztschr. 46, 277 [1928].

hang mit Konstitutionsfragen der Cellulose beurteilen sollte. Während man früher geneigt war, hochviscose Cellulose-Kupferammin-Lösungen auf Anwesenheit großer Cellulose-Moleküle bzw. großer Cellulose-Micelle zurückzuführen, niederviscose Lösungen dagegen auf Abbau bzw. kleine Cellulose-Micelle, sollte man nach diesen Versuchen in allen die Cellulose betreffenden Fällen zunächst von derartigen Annahmen absehen, und statt dessen möglichst scharf zu bestimmen versuchen, welche Eigenschaften dieser Lösungen durch das gemessene  $\eta_{rel}$  erfaßt werden.

Wie wenig die gemessene Viscosität mit der Micellgröße des Cellulose-Präparates zu tun hat, geht aus dem Vergleich des Röntgendiagramms der Kupferstreckseide, deren scheinbare Viscosität nur 3–5-mal so groß ist als die der cellulose-freien Kupferlösung, mit dem der rohen Baumwolle hervor, deren scheinbare Viscosität 30–200-mal größer als die der cellulose-freien Kupferoxydammoniak-Lösung ist. Die auffallende Schärfe der Interferenzen beider Diagramme, die als Ausdruck der Krystallitgröße gewertet werden müssen, ist bei gleichen Aufnahmebedingungen in beiden Fällen praktisch gleich<sup>23)</sup>.

Es ist zu erwarten, daß auch bei anderen Lösungen von Cellulose bzw. Cellulose-estern und -äthern ähnliche Verhältnisse gelten, wie sie vorangehend für die Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak aufgedeckt wurden. Derartige Versuche werden von mir durchgeführt.

### Versuchsbelege.

#### Lösungsversuche.

Wenn nichts Gegenteiliges angegeben ist, wurden alle Lösungsversuche sowie die Kupfer- und Cellulose-Bestimmungen, wie bei Hess, Trogus und Uhl<sup>24)</sup> angegeben, ausgeführt. Das Lösungsvolumen betrug 200 ccm. In Tabelle 1–12 sind die den Kurven der Figur 1 und 2 entsprechenden analytischen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1 (rohe Baumwolle<sup>25)</sup>).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>6</sub> im Bodenkörper
1	0.58	0	0.08
2	0.96	Spur	0.21
3	1.19	0.08	0.36
4	1.54	0.12	0.50
5	2.14	0.15	0.59
6	2.90	0.30	0.66
7	3.93	0.75	0.72
8	5.13	1.12	0.74
9	6.28	1.50	0.77
10	7.86	2.10	0.74
11	9.06	2.45	0.76
12	10.25	2.90	0.83

<sup>23)</sup> Die Mitteilung der quantitativen Bestimmung erfolgt a. a. O.

<sup>24)</sup> loc. cit.

<sup>25)</sup> Wanamakers Cleveland.

Tabelle 2 (Baumwolle, gereinigt mit  $\text{ClO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$ ).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5/100$ ccm	mgMol Cu/1 mgMol $\text{C}_6$ im Bodenkörper
1	0.58	Spur	0.08
2	1.05	0.15	0.20
3	1.20	0.20	0.38
4	1.50	0.40	0.54
5	2.09	0.50	0.65
6	3.20	0.90	0.68
7	4.31	1.35	0.71
8	5.84	2.25	0.77
9	7.09	2.85	0.88
10	8.54	3.30	0.86
12	11.15	4.10	0.94

Tabelle 3 (Baumwolle, mit NaOH gereinigt).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5/100$ ccm	mgMol Cu/1 mgMol $\text{C}_6$ im Bodenkörper
1	0.58	Spur	0.08
2	1.04	0.08	0.19
3	1.28	0.12	0.35
4	1.62	0.30	0.51
5	2.44	0.77	0.62
6	3.55	1.35	0.67
7	4.98	2.30	0.75
8	6.52	3.17	0.81
9	8.01	3.67	0.74
10	9.18	3.95	0.78
11	10.27	4.20	0.91
12	11.66	4.60	0.90

Tabelle 4 (Baumwolle, mit  $\text{ClO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$  und NaOH gereinigt).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5/100$ ccm	mgMol Cu/1 mgMol $\text{C}_6$ im Bodenkörper
1	0.49	Spur	0.10
2	0.92	0.07	0.25
3	1.30	0.35	0.37
4	1.75	0.78	0.53
5	2.99	2.00	0.67
6	4.23	2.55	0.72
7	5.68	3.55	0.80
8	7.05	3.90	0.86
9	8.45	4.40	0.90
10	9.58	4.60	—
11	10.72	4.80	—
12	11.90	5.00	—

Tabelle 5 (Baumwoll-Linters).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>8</sub> im Bodenkörper
1	0.58	0.04	0.08
2	1.04	0.08	0.19
3	1.26	0.20	0.36
4	1.54	0.34	0.50
5	2.52	0.77	0.58
6	3.52	1.40	0.69
7	4.82	2.10	0.75
8	6.02	2.50	0.79
9	7.65	3.25	0.78
10	8.77	3.65	0.91
11	10.17	4.00	0.83
12	11.24	4.25	0.99

Tabelle 6 (Zellstoff, α-Fibre).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>8</sub> im Bodenkörper
1	0.53	0.10	0.10
2	0.90	0.54	0.25
3	1.60	1.40	0.39
4	2.80	2.80	0.54
5	4.01	3.45	0.64
6	5.12	3.85	0.77
7	6.36	4.20	0.80
8	7.48	4.45	0.94
10	9.61	4.55	0.87
12	11.75	4.65	—

Tabelle 7 (gebleichte Ramie I).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>8</sub> im Bodenkörper
1	0.57	Spur	0.09
2	0.92	Spur	0.22
3	1.26	0.20	0.36
4	1.54	0.57	0.55
5	2.90	1.50	0.60
6	3.87	2.25	0.72
7	5.70	3.20	0.72
8	7.00	3.62	0.73
9	8.15	3.85	0.78
10	9.20	3.97	0.77
11	10.25	4.05	0.79
12	11.36	4.35	0.98

Tabelle 8 (gebleichte Ramie II).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>8</sub> im Bodenkörper
1	0.53	0.08	0.09
2	1.09	0.32	0.19
3	2.12	0.82	0.22
4	2.51	1.85	0.47
5	4.10	3.50	0.60
6	5.48	4.25	0.69
7	6.84	4.60	—
8	7.84	4.75	—
9	8.85	4.85	—
10	9.99	4.90	—
11	11.01	5.00	—
12	12.05	5.00	—

Tabelle 9 (mercerisierte Ramie aus gebleichter Ramie II).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>8</sub> im Bodenkörper
1	0.28	Spur	0.14
2	0.73	0.18	0.26
3	1.28	0.30	0.36
4	2.05	0.75	0.46
5	3.38	2.05	0.55
6	5.34	4.15	0.78
7	6.98	5.00	—
8	8.00	5.00	—

Tabelle 10 (Kupfer-Seide).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>8</sub> im Bodenkörper
1	0.29	0.20	0.14
2	0.64	0.90	0.33
3	2.14	2.60	0.36
4	3.85	4.50	—
5	4.93	5.00	—
6	6.00	5.00	—

Tabelle 11 (Viscose-Seide).

Ausgangs-Konz. mgMol Cu/100 ccm	Gleichgew.-Konz. mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol C <sub>8</sub> im Bodenkörper
1	0.21	0.20	0.16
2	0.77	0.90	0.30
3	2.05	2.44	0.37
4	3.78	4.74	—
5	4.96	5.00	—
6	5.98	5.00	—

Tabelle 12 (Geschwindigkeit der Auflösung und Kupfer-Aufnahme).

Eingebracht: 5.7 mgMol  $C_6H_{10}O_5$ /100 ccm,  
7 mgMol Cu/100 ccm,  
20 mgMol NaOH/100 ccm.

Zeit in Min.	mgMol Cu/100 ccm	mgMol NaOH/100 ccm	gelöst mgMol $C_6H_{10}O_5$ /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol $C_6$ im Bodenkörper
0	6.94	20.13	0	—
5	3.47	18.69	0.30	0.61
10	3.15	18.12	0.55	0.69
20	3.04	18.03	0.60	0.72
45	3.21	18.03	0.70	0.70
90	3.30	17.93	0.80	0.70
180	3.58	17.83	0.85	0.68
24 Std.	3.60	17.85	0.85	0.69

Tabelle 13 (Geschwindigkeit der Auflösung und Kupfer-Aufnahme).

Eingebracht: 5.8 mgMol  $C_6H_{10}O_5$ /100 ccm,  
10 mgMol Cu/100 ccm,  
20 mgMol NaOH/100 ccm.

Zeit in Min.	mgMol Cu/100 ccm	gelöst mgMol $C_6H_{10}O_5$ /100 ccm	mgMol Cu/1 mgMol $C_6$ im Bodenkörper
0	9.93	0	—
5	6.84	1.25	0.64
10	6.51	1.60	0.76
30	6.62	1.80	0.77
60	6.62	1.90	0.79
120	6.73	2.07	0.79
360	6.94	2.36	0.79
24 Std.	6.94	2.38	0.79

### Viscositätsversuche.

Für die Viscositäts-Bestimmung wurden Cellulosefasern auf der Schüttelmaschine unter Wasserstoff bei möglichstem Ausschluß von Licht mit Kupferammin-Lösung behandelt. Alle Cellulosefasern gingen mit Ausnahme der rohen Baumwolle innerhalb 3 Stdn. vollkommen in Lösung. Nach Lösung der Fasern wurde die Flüssigkeit 2 Stdn. stehen gelassen und die Viscositäts-Bestimmung mit dem Ostwald-Auerbachschen Überlauf-Viscosimeter<sup>26)</sup> bei 20° ausgeführt, wobei der Apparat zur möglichsten Ausschaltung des Licht-Einflusses mit braunem Transparit umwickelt war. Der Luft-Einfluß war während der Bestimmung infolge der günstigsten Konstruktion des Apparates sehr klein, so daß befriedigend übereinstimmende Werte erzielt wurden, wenn unter möglichst gleichen Bedingungen gearbeitet wurde. Der Fehler der Bestimmung war  $\pm 5\%$ .

Zur Raumersparnis beschränken wir uns für die Wiedergabe der experimentellen Einzelheiten auf einige Beispiele der Viscositäts-Messung. In

<sup>26)</sup> Länge der Capillare ist 3 cm und ihr Durchmesser 1.05 mm; vergl. dazu B. Rabnowitsch, loc. cit.

Tabelle 14—16 bedeuten Z die Zeit in Minuten, l die Höhe der Flüssigkeitssäule in cm, also den Druck in ccm Flüssigkeitshöhe,  $\bar{\Delta}_1$  den Mittelwert der in einer Minute ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge,  $\eta_{\text{rel}}$  die relative Viscosität beim Druck 1:

$$\left( \eta_{\text{rel}} = \frac{1}{\bar{\Delta}_1} \right).$$

Tabelle 14 (rohe Baumwolle, entspricht Kurve 1a).

Z	l	$\bar{\Delta}_1$	$\eta_{\text{rel}}$
0	109.2	—	—
1	101.5	6.55	15.5
2	96.1	5.15	18.6
3	91.2	4.8	19.0
4	86.5	4.3	20.1
5	82.6	3.7	22.3
6	79.1	3.3	24.0
7	76.0	2.95	25.8
8	73.2	2.65	27.6
9	70.7	2.57	29.1
10	68.25	2.35	29.0
11	66.0	2.12	32.2
12	64.0	2.05	31.2
13	61.9	2.00	31.0
14	60.0	1.85	32.4
15	58.2	1.8	32.3
16	56.4	—	—
18	53.2	1.52	35.0
20	50.3	1.4	36.0
22	47.6	1.27	37.4
24	45.2	1.2	37.6
26	42.8	1.1	39.6
28	40.8	1.02	40.0
30	38.7	1.33	29.1
32	35.45	1.45	24.4
34	32.9	1.30	23.0
36	30.25	1.17	25.9
38	28.2	1.06	26.6
40	26.0	1.02	25.5
42	24.1	0.87	27.7
44	22.5	0.75	30.0
46	21.1	0.67	31.5
48	19.8	—	—
52	17.7	0.475	37.3
56	16.0	0.39	41.0
60	14.6	0.34	43.0
64	13.3	0.29	45.7
68	12.3	0.25	49.2
72	11.3	0.234	48.1
76	10.43	—	—
82	9.38	0.169	55.5
88	8.40	0.146	57.5
94	7.62	0.121	63.0

Tabelle 15 (Baumwolle, mit  $\text{ClO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{NaOH}$  gereinigt).

Z	l	$\bar{\Delta}_1$	$\eta_{\text{rel}}$
0	109.2	—	—
1	92.3	15.2	6.07
2	78.6	12.05	6.52
3	68.0	9.7	7.00
4	59.2	8.25	7.42
5	51.5	7.0	7.50
6	45.2	5.9	7.66
7	39.7	5.07	7.83
8	35.05	4.35	8.06
9	31.0	3.68	8.42
10	27.7	3.15	8.42
11	24.7	2.8	8.82
12	22.1	2.45	9.00
13	19.8	2.15	9.21
14	17.8	1.9	9.35
15	16.0	1.7	9.41
16	14.4	1.53	9.41
17	12.95	1.36	9.52
18	11.67	1.23	9.48
19	10.50	1.12	9.37
20	9.43	—	—
22	7.65	0.82	9.33
24	6.17	0.67	9.21
26	4.96	0.517	9.58

Tabelle 16 (Kupfer-Seide).

Z	l	$\bar{\Delta}_1$	$\eta_{\text{rel}}$
0	98.2	—	—
$\frac{1}{4}$	80.2	67.2	1.20
$\frac{1}{2}$	65.6	53.4	1.23
$\frac{3}{4}$	53.5	43.8	1.22
1	43.7	35.8	1.19
$1\frac{1}{4}$	35.6	29.2	1.22
$1\frac{1}{2}$	29.1	23.8	1.22
$1\frac{3}{4}$	23.7	19.4	1.22
2	19.4	15.68	1.24
$2\frac{1}{4}$	15.85	12.68	1.25
$2\frac{1}{2}$	13.05	10.48	1.25
$2\frac{3}{4}$	10.60	8.92	1.19
3	8.60	7.00	1.23

Hrn. Prof. K. Hess für seine freundliche Anregung und Beratung bei vorliegender Arbeit und Hrn. Dr. C. Trogus für seine stete Unterstützung durch Rat und Tat bin ich zu größtem Dank verpflichtet.