

**244. H. Staudinger und B. Ritzenthaler: Über hochpolymere Verbindungen, 113. Mitteil.<sup>1)</sup>: Cellulose in Schweizers Reagens.**

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsg.]  
(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Gleichkonzentrierte Lösungen von verschiedenen Cellulosen, also von Baumwolle, Ramie, Zellstoffen, Kunstseiden, in Schweizers Reagens unterscheiden sich bekanntlich in ihrer Viscosität. Diese Unterschiede haben eine verschiedene Erklärung gefunden. Nach K. Hess<sup>2)</sup> ist die Cellulose in verdünnten Lösungen in Schweizers Reagens als Glucose-anhydrid gelöst. Die Unterschiede in der Viscosität der verschiedenen Cellulosen hängen nach dieser Auffassung mit einer Verschiedenheit des micellaren Aufbaues der Kolloid-Teilchen zusammen. In neuerer Zeit vertritt K. Hess die Ansicht, daß die Viscosität der Cellulose-Lösungen durch eine Biostruktur der Cellulose-Teilchen bedingt und wesentlich auf ein Hautsystem zurückzuführen ist, das mit zunehmender Reinigung entfernt wird<sup>3)</sup>.

Nach der von uns vertretenen Auffassung ist die Cellulose makro-molekular gebaut<sup>4)</sup>; es sind also in Cellulose-Lösungen Einzelmoleküle gelöst, die das gleiche Bauprinzip haben wie die Moleküle niedermolekularer Stoffe, sich von diesen aber durch ihre Größe unterscheiden. Wie in homologen Reihen von Paraffinen und Paraffin-Derivaten die Viscosität ihrer Lösungen mit steigender Kettenlänge, also mit wachsendem Molekulargewicht, zunimmt, so ist dieses auch in der polymer-homologen Reihe der Cellulose der Fall<sup>5)</sup>. Die Unterschiede in der Viscosität der Lösungen der verschiedenen Cellulosen beruhen also darauf, daß Cellulosen verschiedenen Molekulargewichts vorliegen.

Ob die eine oder die andere Auffassung zu Recht besteht, läßt sich in derselben einfachen Weise entscheiden, wie es früher bei den Cellulose-acetaten geschah; diese sieht K. Hess ebenfalls als niedermolekular an<sup>6)</sup>, während wir ihnen den gleichen makro-molekularen Bau zuschreiben wie den Cellulosen<sup>7)</sup>. Wenn die Unterschiede zwischen den verschiedenen Cellulosen darauf beruhen, daß verschiedene Vertreter der polymer-homologen Reihe vorliegen, dann müssen ihre Eigenschaften beim Lösen in Schweizers Reagens und nachherigem Ausfällen erhalten bleiben; es müssen also die umgefällten Cellulosen die gleiche Viscosität der Lösung besitzen wie vorher; denn die

<sup>1)</sup> 112. Mitteil.: B. 68, 727 [1935]; zugleich 14. Mitteil. über Cellulose; 13. Mitteil. über Cellulose vergl. Cellulose-Chem. 15, 53 [1934].

<sup>2)</sup> K. Hess u. Mitarbeiter, A. 485, 1 [1924]; vergl. dazu H. Dohse, Ztschr. physikal. Chem. (A) 149, 279, 288 [1930]; ferner I. Sakurada, B. 68, 2027 [1930].

<sup>3)</sup> vergl. K. Hess und Mitarbeiter, B. 64, 421, 1174, 1183 [1931]; K. Hess, Naturwiss. 22, 469 [1934].

<sup>4)</sup> vergl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert. Ferner Naturwiss. 22, 797 [1934]; Chem.-Ztg. 58, 145 [1934].

<sup>5)</sup> vergl. Buch, S. 60; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 68, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 68, 2331 [1930].

<sup>6)</sup> Monomer ist die Cellulose z. B. nach K. Hess u. G. Schulze, A. 448, 99 [1926], dimolekular ist sie nach K. Hess u. M. Ulmann, A. 504, 81 [1933].

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. W. Starck, B. 68, 2308 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 68, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 68, 2331 [1930]; ferner B. 68, 474 [1935].

Molekülgröße kann durch einen einfachen Lösungsvorgang nicht verändert werden. Ist dagegen die Cellulose aus Micellen aufgebaut oder hängt ihre Viscosität mit einer Fremdhaut oder Biostruktur zusammen, dann sollte man erwarten, daß beim Lösen und Wieder-Ausfällen Veränderungen auftreten. Eine Cellulose sollte dann nach dem Ausfällen andere Eigenschaften besitzen und eine andere Viscosität der Lösung zeigen als vor dem Umfällen.

Natürlich dürfen zum Ausfällen der Cellulose-Lösungen nicht starke Säuren verwendet werden, da dadurch glucosidische Bindungen in der Kette gespalten werden können. Wir fällten deshalb die Cellulose aus der ammoniakalischen Kupferlösung anfangs durch Einfließenlassen in verdünnte Essigsäure und bei späteren Versuchen in völlig neutraler Lösung durch Seignette-Salz aus.

Führt man diese Versuche durch und löst verschiedene Cellulosen, z. B. Ramie, Baumwolle, Zellstoff, Kunstseide, in Schweizers Reagens und fällt die Cellulose wieder aus, so haben diese umgefällten Cellulosen trotz der Vorsichtsmaßregeln andere Eigenschaften als vorher, und zwar sind ihre Lösungen nach dem Umfällen weniger viscos als vorher.

Es ist nun bekannt, daß Cellulose-Lösungen in Schweizers Reagens durch Luft- und Licht-Einwirkung sehr leicht verändert werden. Diese Veränderungen führen wir auf einen autoxydativen bzw. oxydativen Abbau der langen Faden-Moleküle zurück. Auf Grund dieser Erfahrungen nahmen wir die Umfällungen in Stickstoff-Atmosphäre unter Ausschluß von Licht vor. Weiter destillierten wir das zum Fällern verwendete Wasser unter Stickstoff-Atmosphäre und befreiten es so vollständig von Sauerstoff. Wir verfahren also ähnlich wie früher bei den Untersuchungen an Kautschuk und Balata; auch deren autoxydativer Abbau konnte nur dadurch vermieden werden, daß Luft und Licht beim Lösen vollständig ausgeschlossen wurden. Dabei wurden auch hier die Lösungsmittel durch Destillation unter Stickstoff von Sauerstoff befreit<sup>9)</sup>. Erst unter Einhaltung der gleichen Vorsichtsmaßnahmen wie beim Arbeiten mit Kautschuk war es möglich, verschiedene Cellulosen in Schweizers Reagens zu lösen und mehrmals aus diesen Lösungen auszufällen, ohne daß sich die Eigenschaften der umgefällten Produkte von denen der nicht umgefällten unterschieden.

Durch Analyse der umgefällten Cellulosen überzeugten wir uns, ob reine, asche-freie Produkte vorlagen. Um solche Cellulosen zu erhalten, darf man nur geringe Mengen verarbeiten; denn nur diese lassen sich genügend auswaschen und trocknen. Wir benutzten zum Umfällen 1 bis höchstens 3 g. Diese geringen Mengen werden dann mit 4—6 l destilliertem Wasser ausgewaschen, um sie völlig salz-frei zu erhalten. In manchen Fällen hat aber die Cellulose auch nach so langem Auswaschen immer noch einen geringen Asche-Gehalt; ferner können die Cellulosen nur durch langes Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd vollständig von Wasser befreit werden. Das Trocknen dauert dabei häufig 1—2 Wochen.

Die Tatsache, daß sich die verschiedenen Cellulosen unter den genannten Bedingungen mehrfach aus Schweizers Reagens ausfällen lassen, ohne daß sich ihre Eigenschaften ändern, betrachten wir als einen neuen Beweis für unsere Auffassung

<sup>9)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 63, 730 [1930].

ihres makro-molekularen Baues; denn die Cellulosen lassen sich wie niedermolekulare organische Substanzen ohne Veränderung lösen und wieder ausscheiden.

Bei der von K. Hess vertretenen Auffassung eines micellaren Baues der Cellulose müßte man den gelösten Cellulose-Molekülen ein besonderes „Erinnerungsvermögen“ zuschreiben<sup>8a)</sup>; denn nur so ließe sich verstehen, daß nach dem Aufteilen von Micellen in Lösung diese sich in gleicher Größe wieder zurückbilden. Das würde zu der weiteren Annahme führen, daß dieses „Erinnerungsvermögen“ durch Sauerstoff oder Licht geschwächt wird, da ja dadurch die Cellulose verändert wird. Macht man aber das Hautsystem, wie es K. Hess später tut, für die Viscosität der Cellulose-Lösung verantwortlich, so müßte dieses beim Lösungsvorgang keine Veränderung erleiden, dagegen durch Licht und Luft in unbekannter Weise angegriffen werden.

Allerdings sind nicht alle Cellulosen völlig unverändert umzufallen. Die Roh-Ramie besitzt nach Viscositäts-Messungen einen Durchschnitts-Polymerisationsgrad von 1300. Beim Umfällen sinkt dieser auf 900, um bei weiterem Umfällen annähernd konstant zu bleiben. Ob in der Lösung der natürlichen Ramie tatsächlich Moleküle vom Polymerisationsgrad 1300 vorliegen, die so empfindlich sind, daß sie auch beim vorsichtigen Arbeiten in geringem Maße abgebaut werden, läßt sich heute nicht entscheiden; wir betrachten nur die Existenz von Cellulose-Molekülen vom Durchschnitts-Polymerisationsgrad etwa 900 als erwiesen, da diese ohne Veränderung in Lösung gehen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von polymer-homologen Cellulosen sollten zunächst an solchen umgefällten Produkten studiert werden, da sich diese wie niedermolekulare organische Substanzen reversibel lösen und ausfällen lassen.

### Beschreibung der Versuche.

Zu den Umfällungen benutzten wir eine Apparatur, die durch mehrmaliges Evakuieren und Einleiten von Stickstoff völlig sauerstoff-frei gemacht werden konnte. Der Stickstoff war dabei durch Waschen mit Chromchlorür gereinigt. Die Lösungen wurden unter Luft-Ausschluß hergestellt und bei sämtlichen Operationen, Filtrieren usw. das Eindringen von Sauerstoff vermieden. Die ganze Glasapparatur war ferner, um die Lösungen vor Licht zu schützen, mit rotem Spirituslack bestrichen.

2—3 g der betreffenden Cellulose wurden mit 9 g Kupferhydroxyd (nach L. Vanino und E. Engert)<sup>9)</sup> vermischt und dann durch Zugabe von 900 ccm 25-proz. Ammoniak durch etwa 12-stdg. Stehen zum Lösen gebracht. Wir machten dabei dieselben Erfahrungen wie W. Traube und G. Glaubitt<sup>10)</sup>, nämlich daß die Cellulose nur dann in Lösung geht, wenn sie mit festem Kupferhydroxyd erst gemischt und dann erst Ammoniak zugefügt wird. Fertige Schweizer-Lösung nimmt Cellulose nur sehr langsam auf. Die Cellulose-Lösung in Schweizers Reagens wurde nach dem Filtrieren durch eine Jenaer Glasnutsche unter gleichzeitigem Rühren in 2 l einer 5-proz. Seignettesalz-Lösung eingetropft und so als faserige Masse ausgeschieden.

<sup>8a)</sup> K. Hess u. M. Ulmann, A. 504, 87 [1933]; vergl. dazu H. Staudinger, B. 68, 474 [1935].

<sup>9)</sup> vergl. Chemiker-Ztg. 1924, 141.

<sup>10)</sup> vergl. B. 63, 2094 [1930].

Die ausgefällte Cellulose wurde darauf auf einem Jenaer Glasfilter abfiltriert, mit etwa 2—3 l Seignettesalz-Lösung nachgewaschen und dann mit 4—6 l destilliertem Wasser bis zur völligen Entfernung letzteren Salzes behandelt. Alle Operationen, außer dem Auswaschen mit Wasser, wurden dabei unter peinlichem Ausschluß von Luft vorgenommen. Ein Teil dieser Cellulose wurde noch feucht nochmals gelöst und in der gleichen Weise ausgefällt; ein kleiner Teil im Hochvakuum zur Analyse und Viscositäts-Messung über Phosphorpenoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dazu wurden nur 40—60 mg verwendet, denn nur solche kleinen Mengen lassen sich durch 6—8-tägiges Stehen im Hochvakuum vollständig von Wasser befreien. Zu den Viscositäts-Messungen wurde die Cellulose in 25-ccm-Meßkölbchen aus braunem Glas gelöst, und zwar wurden 0,244 g Kupferhydroxyd und die entsprechende Menge Cellulose eingewogen und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 25-proz. Ammoniak aufgefüllt. Die Cellulose ging dabei nach 12-stgd. Stehen in Lösung<sup>11)</sup>. Bei hochmolekularen Cellulosen betrug die Einwaage etwa 3—5 mg, die mit der Mikro-waage abgewogen wurden. Infolge der enormen Sauerstoff-Empfindlichkeit der Lösung differieren die erhaltenen Werte für das Molekulargewicht häufig um 10% voneinander. Dringt eine Spur Luft bei den Viscositäts-Messungen in die Apparatur, so werden niedrigere, völlig herausfallende Werte erhalten.

Die erste Tabelle enthält die Molekulargewichts-Bestimmungen von Ramie vor und nach dem Umfällen. Bei dem in Tabelle I unter 8 angeführten Versuch ist durch Eintritt von Luft in die Apparatur ein starker Abbau der Ramie erfolgt. Ein geringer Abbau ist auch bei den Versuchen 5 und 6 eingetreten.

Tabelle I.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Ramie, mit Natronlauge gereinigt, vor und nach mehrmaligem Umfällen.

Gehalt der Lösung in		Ausflußzeit in sec. von		$\eta_r = t_2/t_1$	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew. = $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Polym.- Grad = Mol.-Gew. 162
gd-mol.	%	Lösungs- mittel $t_1$	Lösung $t_2$				
1. Vor dem Umfällen.							
$\frac{1}{800}$	0.0202	114.3	144.8	1.267	213.6	213 500	1320
$\frac{1}{1012}$	0.0160	114.3	137.4	1.202	204.5	204 500	1260
$\frac{1}{1346}$	0.0120	114.3	132.8	1.162	218.0	218 000	1345
$\frac{1}{2020}$	0.0080	114.3	125.6	1.099	200.0	200 000	1235
2. Nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{1014}$	0.0160	123.8	142	1.147	149.1	149 000	920
$\frac{1}{1127}$	0.0144	123.8	140	1.131	147.6	147 500	910
$\frac{1}{1311}$	0.0124	114.3	125.8	1.101	132.5	132 500	820
$\frac{1}{1494}$	0.0108	114.3	124.6	1.090	134.4	134 500	830
3. Nach zweimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{434}$	0.0373	114.3	145.5	1.273	118.5	118 500	740
$\frac{1}{788}$	0.0205	114.3	135.2	1.183	144.2	144 000	890
$\frac{1}{999}$	0.0162	123.8	141.4	1.142	141.7	142 000	875
$\frac{1}{1280}$	0.0127	123.8	137.8	1.113	144.7	144 500	895

<sup>11)</sup> Zu unseren Versuchen verwendeten wir die von O. Schweitzer zusammengestellte Apparatur, die an anderer Stelle beschrieben wird.

Tabelle I (Fortsetzung).

Gehalt der Lösung in		Ausflußzeit in sec. von		$\eta_r = t_2/t_1$	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew. $= \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Polym.- Grad = Mol.-Gew. 162
gd.-mol.	%	Lösungs- mittel $t_1$	Lösung $t_2$				
4. Nach dreimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{839}$	0.0193	123.8	144.8	1.170	142.6	142500	880
$\frac{1}{1075}$	0.0151	123.8	138	1.115	123.6	123500	760
$\frac{1}{1227}$	0.0132	114.3	125.6	1.098	120.2	120000	740
$\frac{1}{1674}$	0.0097	123.8	133.2	1.073	122.0	122000	755
5. Erste Wiederholung; nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{866}$	0.0187	114.3	129.6	1.134	116.1	116000	715
$\frac{1}{1710}$	0.0095	114.3	121.6	1.064	109.4	109500	675
6. Nach zweimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{1067}$	0.0152	114.3	126.6	1.108	115.4	115500	710
$\frac{1}{1124}$	0.0144	114.3	126.2	1.104	116.9	117000	720
7. Zweite Wiederholung; nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{1126}$	0.0144	114.3	126.6	1.108	121.6	121500	750
$\frac{1}{1450}$	0.0113	114.3	125.1	1.094	134.5	134500	830
$\frac{1}{1458}$	0.0111	114.3	125.6	1.099	147.0	147000	910
$\frac{1}{3347}$	0.0048	114.3	119.3	1.044	147.3	147000	910
8. Nach zweimaligem Umfällen, abgebaut.							
$\frac{1}{781}$	0.0207	114.3	122.2	1.069	53.8	54000	330
$\frac{1}{2286}$	0.00708	114.3	116.8	1.022	50.3	50000	310

Bei der Mercerisation der Ramie tritt ein geringer Abbau infolge Autoxydation ein<sup>12)</sup>. Diese mercerisierte Ramie vom Polymerisationsgrad 700 läßt sich unverändert umfällen (Tabelle II).

Tabelle II.

Molekulargewichts-Bestimmungen von mercerisierter Ramie, mit Natronlauge gereinigt, vor und nach dem Umfällen.

Gehalt der Lösung in		Ausflußzeit von		$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew.	Polym.- Grad
gd.-mol.	%	Lösungs- mittel $t_1$	Lösung $t_2$				
Vor dem Umfällen.							
$\frac{1}{786}$	0.0206	123.8	141.8	1.145	114.0	114000	705
$\frac{1}{858}$	0.0189	123.8	144.0	1.163	139.8	140000	860
$\frac{1}{1009}$	0.0160	123.8	136.2	1.100	100.9	101000	630
Nach dem Umfällen.							
$\frac{1}{1290}$	0.0125	114.3	123.8	1.083	109.6	109500	675
$\frac{1}{2040}$	0.0079	114.3	120.6	1.055	112.2	112000	690

<sup>12)</sup> Über den autoxydativen Abbau von Cellulose bei Gegenwart von Alkali wird später berichtet.

Die Tabelle III enthält die Messungen an Roh-Baumwolle, die mit Benzol und Aceton von Fetten befreit war. Diese Roh-Baumwolle läßt sich ohne Veränderung des Polymerisationsgrades umfällen.

Tabelle III.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Roh-Baumwolle vor und nach dem Umfällen.

Gehalt der Lösung in		Ausflußzeit von		$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
gd.-mol.	%	Lösungs- mittel $t_1$	Lösung $t_2$				
Vor dem Umfällen.							
$\frac{1}{975}$	0.0166	123.8	144.2	1.165	160.9	161 000	995
$\frac{1}{1123}$	0.0144	123.8	142.5	1.151	169.5	169 500	1045
$\frac{1}{1454}$	0.0111	123.8	137.0	1.107	155.6	155 500	960
Nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{725}$	0.0220	123.8	149.9	1.211	155.1	155 000	955
$\frac{1}{867}$	0.0189	123.8	142.5	1.151	129.5	129 500	800
$\frac{1}{1126}$	0.0144	123.8	140.8	1.137	154.1	154 000	950
$\frac{1}{1494}$	0.0108	123.8	135.3	1.093	138.9	139 000	860
Nach zweimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{1019}$	0.0159	123.8	142.4	1.150	152.8	153 000	945
$\frac{1}{1068}$	0.0152	123.8	142.5	1.151	160.6	160 500	990
$\frac{1}{1254}$	0.0129	123.8	137.0	1.107	134.2	134 000	830

Wir benutzten weiter eine abgebaute Baumwolle vom Polymerisationsgrad etwa 370, die aus Roh-Baumwolle durch Beuchen und Bleichen erhalten wurde; auch diese gereinigte Baumwolle läßt sich ohne wesentlichen Abbau umfällen. Bei dem Versuch 8 der Tabelle IV ist wieder durch Zutritt von Sauerstoff ein Abbau erfolgt.

Tabelle IV.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Baumwolle, mit Natronlauge gereinigt, vor und nach dem Umfällen.

Gehalt der Lösung in		Ausflußzeit von		$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
gd.-mol.	%	Lösungs- mittel $t_1$	Lösung $t_2$				
1. Vor dem Umfällen.							
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	137.2	1.200	60.0	60 000	370
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	132.0	1.155	62.0	62 000	385
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	131.3	1.149	59.6	59 500	370
$\frac{1}{533}$	0.0304	114.3	126.8	1.110	58.6	58 500	360
2. Nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	137.2	1.200	60.0	60 000	370
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	131.0	1.146	58.4	58 500	360
$\frac{1}{500}$	0.0324	114.3	127.2	1.114	57.0	57 000	350
$\frac{1}{500}$	0.0324	114.3	127.0	1.111	55.5	55 500	345

Tabelle IV (Fortsetzung)

Gehalt der Lösung in		Ausflußzeit von		$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
gd-mol.	%	Lösungs- mittel $t_1$	Lösung $t_2$				
3. Nach zweimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	134.6	1.178	53.4	53 500	330
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	129.4	1.132	52.8	53 000	325
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	130.0	1.137	54.8	55 000	340
$\frac{1}{500}$	0.0324	114.3	126.2	0.105	52.5	52 500	325
4. Nach dreimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	133.2	1.167	50.1	50 000	310
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	129.2	1.130	52.0	52 000	320
$\frac{1}{500}$	0.0324	114.3	126.3	1.105	52.5	52 500	325
5. Erste Wiederholung; nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{400}$	0.0404	113.8	132.0	1.160	64.0	64 000	395
$\frac{1}{400}$	0.0404	113.8	132.0	1.160	64.0	64 000	395
$\frac{1}{400}$	0.0404	113.8	131.7	1.157	62.8	63 000	390
6. Nach zweimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{400}$	0.0404	113.8	131.8	1.158	63.2	63 000	390
7. Zweite Wiederholung; nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	136.4	1.193	57.9	58 000	355
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	136.8	1.197	59.1	59 000	365
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	129.6	1.134	53.6	53 500	330
$\frac{1}{500}$	0.0324	114.3	126.2	1.105	52.5	52 500	325
8. Nach zweimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	132.6	1.160	48.0	48 000	295
$\frac{1}{300}$	0.0540	114.3	132.6	1.160	48.0	48 000	295
$\frac{1}{400}$	0.0404	114.3	128.1	1.121	48.4	48 500	300
$\frac{1}{500}$	0.0324	114.3	125.3	1.096	48.0	48 000	295

Tabelle V.

Molekulargewichts-Bestimmungen von gereinigter Baumwolle nach mehrmaligem Umfällen unter Verwendung von verd. Essigsäure. Nach Versuchen von H. Scholz.

	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Vor dem Umfällen .....	60	60 000	370
Einmal umgefällt .....	54.4	54 500	340
Zweimal umgefällt .....	44.8	45 000	280
Dreimal umgefällt .....	43.6	44 000	270
Viermal umgefällt .....	40.9	41 000	250
Fünfmal umgefällt .....	35.0	35 000	220

Dieselbe gereinigte Baumwolle vom Polymerisationsgrad 370 wurde aus der Schweizer-Lösung mit Essigsäure in Stickstoff-Atmosphäre ausgefällt. Dabei verwendeten wir Lösungen, die nicht durch Destillation im Stickstoffstrom von Luft-Sauerstoff befreit waren. Hier tritt ein Abbau der Cellulose bei jedem neuen Umfällen ein (Tabelle V).

Schließlich wurde noch Kupfer-Seide mehrmals umgefällt; dabei änderte sich der Polymerisationsgrad nicht (Tabelle VI).

Tabelle VI.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Kupfer-Seide vor und nach mehrmaligem Umfällen.

Gehalt der Lösung in		Ausflußzeit in sec. von		$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Mol.-Gew.	Polym.- Grad
gd-mol.	%	Lösungs- mittel $t_1$	Lösung $t_2$				
Vor dem Umfällen.							
$\frac{1}{366}$	0.0456	88.0	98.0	1.113	40.21	40 000	245
$\frac{1}{389}$	0.0416	88.0	97.0	1.102	39.67	39 500	240
$\frac{1}{405}$	0.0400	88.0	96.3	1.094	38.07	38 000	235
Nach einmaligem Umfällen.							
$\frac{1}{285}$	0.0568	88.0	99.2	1.127	36.31	36 500	225
$\frac{1}{340}$	0.0476	123.8	138.8	1.121	41.18	41 000	255
$\frac{1}{346}$	0.0468	123.8	137.7	1.112	38.77	39 000	240
$\frac{1}{405}$	0.0400	123.8	135.0	1.091	36.85	37 000	230
$\frac{1}{426}$	0.0380	123.8	136.0	1.098	41.80	42 000	260
$\frac{1}{431}$	0.0376	88.0	96.2	1.093	40.10	40 000	250
Nach zweimaligem Umfällen.							
$\frac{1}{332}$	0.0488	88.0	97.2	1.105	34.86	35 000	215
$\frac{1}{356}$	0.0456	88.0	97.3	1.106	37.72	37 500	230
$\frac{1}{372}$	0.0436	123.8	136.6	1.103	38.45	38 500	235
$\frac{1}{397}$	0.0408	123.8	135.6	1.095	37.72	38 000	230
$\frac{1}{417}$	0.0388	123.8	134.6	1.087	36.33	36 500	225

### Elementaranalysen der Cellulose.

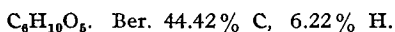
Von S. Kautz.

Verschiedene Cellulosen wurden auch analysiert, um zu sehen, ob sie nach dem Umfällen dieselbe Zusammensetzung haben wie vorher. Hauptsächlich sollte durch die Analyse entschieden werden, ob und wie weit anorganische Salze festgehalten werden. Da die Cellulosen sehr hygroskopisch sind, muß beim Abwägen sehr vorsichtig verfahren werden. Die Cellulose wurde in ein Platin-Schiffchen gegeben und dieses in einem Glasröhrchen mit Schliß abgewogen (Tabelle VII).



Tabelle VII.

Elementaranalysen



Zu Ta- belle	Produkt	Ein- wage mg	CO <sub>2</sub> mg	H <sub>2</sub> O mg	Gefunden		Rückstand**)	
					% C	% H	mg	%
I, 1	Ramie .....	3.067	4.89	1.80	43.48	6.56	0.003	0.1
2	1-mal umgefällt .....	3.310	5.43	1.87	44.71	6.32	—	—
3	2-mal umgefällt .....	3.230	5.28	1.86	44.58	6.44	—	—
4	3-mal umgefällt ... *	3.329	5.40	1.96	44.24	6.58	—	—
		3.285	5.25	1.91	43.59	6.50	—	—
		3.312	5.35	1.88	44.06	6.35	—	—
		3.338	5.35	1.93	43.71	6.47	—	—
	↓	3.218	5.17	1.83	43.82	6.36	—	—
II,	Ramie mercerisiert .....	3.013	4.92	1.71	44.53	6.35	—	—
III, 1	Roh-Baumwolle.....	3.111	4.92	1.88	43.83	6.71	0.022	0.70
2	1-mal umgefällt ... *	3.583	5.74	2.08	43.69	6.49	0.019	0.53
		2.976	4.78	1.73	43.81	6.50	—	—
3	2-mal umgefällt .....	3.263	5.15	1.89	43.05	6.48	0.002	0.1
		3.153	5.04	1.84	43.60	6.53	—	—
		3.145	5.09	1.82	44.14	6.47	0.027	0.85
	↓	3.191	5.21	1.86	44.53	6.52	0.010	0.31
IV, 1	Baumwolle, gereinigt .. *	3.376	5.38	1.91	43.46	6.33	0.003	0.1
7	1-mal umgefällt .....	3.205	5.11	1.85	43.49	6.45	0.002	0.1
		2.795	4.51	1.64	44.01	6.56	0.005	0.18
8	2-mal umgefällt .....	1.610	2.58	0.94	43.70	6.53	0.001	0.1
VI, 1	Kupfer-Seide .....	3.319	5.37	1.94	44.13	6.54	—	—
		3.200	5.05	1.89	43.04	6.61	0.013	0.40
		3.076	5.02	1.79	44.51	6.51	0.009	0.3
3	2-mal umgefällt .....	3.470	5.62	1.79	44.17	6.35	0.017	0.49

\*) Wenn mehrere Resultate angegeben werden, so handelt es sich um Analysen nach verschiedener Trocknungsdauer.

\*\*) Der Rückstand wurde von der Einwage abgezogen.