

102. Kurt Hess und Josef Gundermann: Beitrag zur Kenntnis der Natroncellulose IV. (Über die Darstellung der einheitlichen Formen der Natroncellulosen und über ihre Bedeutung für den Mechanismus der Mercerisierung, III. Mitteil.*)

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

(Eingegangen am 17. Februar 1937.)

1) Einleitung.

Von den verschiedenen bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen entstehenden Natroncellulosen bestehen für die ursprünglich als Na-Cell III¹⁾, später auf Vorschlag von W. Schramek²⁾ als Na-Cell IV bezeichnete Form noch in verschiedener Hinsicht Unklarheiten. Während man bei Na-Cell I, Na-Cell II und Na-Cell III nicht im Zweifel darüber sein kann, daß diese Stoffe NaOH enthalten, also wirkliche Alkalicellulosen darstellen, ist die Frage für Na-Cell IV nicht entschieden. Außerdem herrscht noch eine Meinungsverschiedenheit darüber, ob diese Form unmittelbar durch Einwirkung von Natronlauge auf Cellulosefasern entsteht.

Na-Cell IV war zunächst von Trogus und Hess¹⁾ als kurzlebiges Zwischenprodukt beim Auswaschen des Alkalis aus Na-Cell I mit Methanol und später als Endprodukt³⁾ beim Behandeln von Na-Cell III mit Methanol-NaOH sinkender NaOH-Konzentration beobachtet worden. W. Schramek²⁾ und später K. Hess und C. Trogus⁴⁾ haben festgestellt, daß dieselbe Verbindung auch beim Behandeln von Na-Cell I mit wäßriger Natronlauge niedriger Konzentration entsteht. Während aber Hess und Trogus⁴⁾ aus ihren Versuchen glaubten folgern zu müssen, daß Na-Cell IV auch direkt durch Einwirkung entsprechend verdünnter wäßriger Natronlauge auf Hydratcellulose, von der sich diese Form der Alkalicellulose ableitet, entsteht, haben W. Schramek und H. Görg⁵⁾ diese Bildung von Na-Cell IV im Aufbau nicht bestätigen können.

Die besondere Bedeutung, die der Na-Cell IV einerseits als Zwischenprodukt bei der Mercerisierung, d. h. beim Auswaschen der Alkalicellulose mit Wasser, andererseits bei der Fällung der Viscose zukommt⁶⁾, ließ es wünschenswert erscheinen, die noch bestehenden Lücken und Unklarheiten zu beseitigen. Wir berichten im folgenden über weitere Erfahrungen an Na-Cell IV, im besonderen über Zusammensetzung (NaOH-Gehalt) und Bildungsbedingungen (Temperatur, Bildung unmittelbar durch Einwirkung von NaOH auf Hydratcellulose im Aufbau).

*) II. Mitteil. K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. Elektrochem. **42**, 704 [1936].

¹⁾ C. Trogus u. K. Hess, Cellulosechem. **13**, 81 [1932]; N. Matsumoto u. G. Hori (Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **39**, 183 [1936]) ersetzen neuerdings die von uns vor Jahren eingeführten Bezeichnungen Na-Cell I, Na-Cell II usw. durch Na-Cell A, Na-Cell B usw. Wir lehnen diese ohne jeden Grund vorgenommenen Änderungen ab.

²⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **20**, 213 [1933].

³⁾ K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. Elektrochem. **42**, 702 [1936].

⁴⁾ C. Trogus, Ztschr. physik. Chem. (B) **22**, 142/143 [1933].

⁵⁾ Kolloid-Beih. **42**, 318 [1935].

⁶⁾ K. Hess u. C. Trogus, Cellulosechem. **13**, 84 [1932]; vergl. neuerdings auch W. Schramek u. F. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331 [1935].

Bevor wir auf die Einzelheiten eingehen, sei auf einige bei der Anwendung der Röntgen-Methode für diagnostische Zwecke auf dem Cellulosegebiet besonders zu berücksichtigende allgemeine Gesichtspunkte hingewiesen.

Entsprechend dem Auftreten der verschiedenen von den Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur) abhängigen Alkalicellulosen beobachtet man auch in dem System Cellulose-NaOH-H₂O neben den Diagrammen der einheitlichen Verbindungen eine Vielzahl von Diagrammtypen, die durch Überlagerung der Reflexe verschiedener Krystallgitter (unvollständig eingestellte Gleichgewichte), durch Gitterstörungen und durch variierende Größe der reflektierenden Krystallbereiche verursacht sein können⁷⁾. Es ist bekannt, daß gerade auf dem Cellulosegebiet auf Grund von Röntgen-Bildern Präparate als neue Verbindungen angesprochen und mit besonderem Namen belegt worden sind, die durch Außerachtlassen dieser Umstände vorgetäuscht wurden.

Wenn auch derartige Zustände in erster Näherung reproduzierbar sind, so ist es doch für das Verständnis des Reaktionsmechanismus in allererster Linie notwendig, die reinen Formen herauszuarbeiten. Wir haben uns daher ebenso wie in den vorangehenden Mitteilungen auch jetzt in dieser Richtung bemüht und Überlagerungseffekte, insbesondere angeblich wandernde Intensitätsmaxima, zu erkennen und zu deuten versucht. Wir halten es für richtiger, bei der Deutung der Erscheinungen mit möglichst wenig Grundformen auszukommen und neue Bezeichnungen nur dann einzuführen, wenn hierfür eine Notwendigkeit erwiesen ist. Die Identifizierung durch das Röntgen-Bild ist selbstverständlich erschwert, wenn nur wenig Interferenzpunkte für den Vergleich zur Verfügung stehen.

2) Bestimmung des Alkaligehaltes in Na-Cell IV⁸⁾.

In Fig. 1 ist der Alkaligehalt von Ramiefasern in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration wiedergegeben, die nach Umwandlung in Na-Cell I (erhalten durch Behandeln mit 14.8 Gew.-% NaOH enthaltender Natronlauge) in die Laugen der niederen Konzentrationen eingebracht worden waren. Die Fasern wurden bis zu mehreren Monaten in Schliffflaschen mit der Lauge in Berührung gelassen⁹⁾.

Die Alkali-Aufnahme wurde nach der früher von K. Hess u. Mitarbb.¹⁰⁾ angegebenen Methode der Bodenkörper-Analyse durchgeführt, die sich besonders zur Ermittlung der Zusammensetzung von Verbindungen eignet, die nur in Berührung mit der Reaktions-

⁷⁾ vergl. dazu bereits die Erfahrungen bei Nitro-cellulose von C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **21**, 7 [1933].

⁸⁾ Diese Versuche sowie ein Teil der röntgenographischen Aufnahmen sind von Hrn. Dr. C. Trogus, der inzwischen in die Industrie eingetreten ist, durchgeführt worden.

⁹⁾ Für die Röntgen-Versuche wurden ebenfalls diese Präparate verwendet, da nur so gewährleistet ist, daß praktische Endzustände des Umsatzes vorliegen.

¹⁰⁾ vergl. O. Schwarzkopf, Cellulosechem. **12**, 33 [1931]; K. Hess, C. Trogus u. O. Schwarzkopf, Ztschr. physik. Chem. (A) **162**, 187 [1932]; vergl. auch W. Schramek, C. Schubert u. H. Velten, Cellulosechem. **12**, 126 [1931]; W. Schramek u. H. Görg, Kolloid-Beih. **42**, 322 [1935]; vergl. ferner zur Ermittlung der Zusammensetzung der Diamin-cellulosen: C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **14**, 394 [1931]; C. Trogus, Ztschr. physik. Chem. (B) **22**, 136 [1933], sowie zur Ermittlung der Zusammensetzung der Knecht-Verbindung: C. Trogus, Cellulosechem. **15**, 104 [1935].

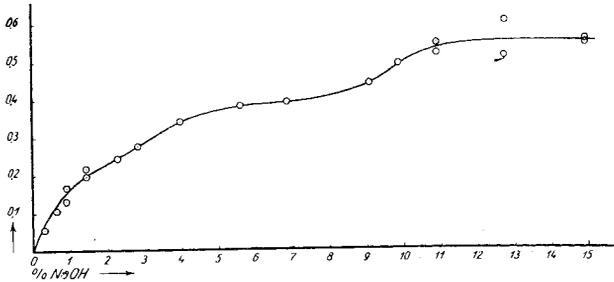


Fig. 1. NaOH-Gehalt von Cellulosefasern beim Einbringen von mit 14.8 gew.-proz. NaOH hergestellter Na-Cell I (Ramie) in Laugen niederer Konzentration (Bildung von Na-Cell IV).

flüssigkeit beständig sind. Diese Methode besteht darin, daß der Bodenkörper bis zu einem beliebigen Grad von der Reaktionsflüssigkeit abgetrennt und eine Gesamtanalyse des Preßgutes durchgeführt wird.

Ist P das Gesamtgewicht des Preßgutes, C_{NaOH} die Konzentration an NaOH in der abgepreßten Lauge in Gew.-%, $NaOH_{gesamt}$ die Menge¹¹⁾ NaOH im abgepreßten Bodenkörper, Cell die Menge Cellulose im abgepreßten Bodenkörper und H_2O die Menge Wasser des Preßgutes, so ergibt sich:

$$P = NaOH_{gesamt} + Cell + H_2O;$$

unter der Voraussetzung, daß kein Wasser chemisch gebunden wird, ist der Gehalt anhaftenden Wassers im Preßgut bestimmt durch

$$H_2O = P - (NaOH_{gesamt} + Cell) \dots \dots \dots (1)$$

Unter der weiteren vereinfachenden Annahme, daß das dem Bodenkörper mechanisch anhaftende NaOH (NaOH frei) ausschließlich in dem so ermittelten Wasser enthalten ist, und zwar in der gleichen Konzentration, in der es in der Preßlauge vorhanden ist, ergibt sich die Menge dieses Alkalis im Preßkuchen:

$$\begin{aligned} (100 - C_{NaOH}) / C_{NaOH} &= H_2O / NaOH_{frei} \\ NaOH_{frei} &= H_2O \times C_{NaOH} / (100 - C_{NaOH}) \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

Daraus ist die im Preßkuchen chemisch gebundene Menge NaOH:

$$NaOH_{gebunden} = NaOH_{gesamt} - NaOH_{frei} \dots \dots \dots (3)$$

Infolge der vereinfachenden Annahme wird auf diesem Wege nur der scheinbare NaOH-Gehalt bestimmt, der dem tatsächlichen um so näher kommt, je weniger Wasser in der Na-Cell IV enthalten ist. Da das Röntgenbild der Na-Cell IV sich beim Trocknen nicht ändert, ist wahrscheinlich, daß am Aufbau der Na-Cell IV Wasser nicht beteiligt ist, so daß die ermittelte NaOH-Aufnahme der wahren NaOH-Aufnahme entspricht bzw. mindestens sehr nahe kommt.

Aus Fig. 1 geht hervor, daß in dem Gebiet, in dem die Interferenzen der Na-Cell IV beim Auswaschen auftreten, der Alkaligehalt der Fasern außerordentlich stark absinkt. Bemerkenswert ist daher der extreme Fall (Gleichgewichtskonzentration der Waschlauge 0.3 Gew.-%), bei dem trotz guter Ausbildung der Interferenzen von Na-Cell IV nur 0.05 Mol. NaOH auf 1 C_6 fest-

¹¹⁾ Alle weiteren Mengenangaben in g.

gestellt werden. Berücksichtigt man, daß Präparate mit diesem NaOH-Gehalt auch schon Interferenzlinien der Hydratcellulose zeigen, und nimmt man demzufolge ungünstigstenfalls an, daß die Präparate nur zur Hälfte aus Na-Cell IV bestehen, so ergibt sich höchstens ein Gehalt von ~ 1 NaOH/10 C₆.

Es sei bemerkt, daß unter keinen Umständen dieser geringe Alkaligehalt durch die vereinfachende Annahme, daß kein Wasser durch Na-Cell IV gebunden wird, vorgetäuscht sein kann, denn zur Erreichung wesentlich höherer Alkaligehalte der Fasern müßten Wassermengen gebunden sein, die größer sind als die, die im feuchten Preßgut gefunden werden.

Nimmt man z. B. ein Verhältnis 1 NaOH : 1 C₆ an, so ist die insgesamt gebundene Menge NaOH

$$\text{NaOH}_{\text{gebunden}} = \text{Cell} \times \frac{\text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5},$$

während nach der ursprünglichen Berechnung gefunden wurde

$$\text{NaOH}_{\text{gebunden}} = \text{Cell} \times 1/20 \frac{\text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5}.$$

Der zusätzlich noch als gebunden angenommene Anteil NaOH beträgt demnach

$$\text{NaOH}_{\text{zusätzlich}} = \text{Cell} \times \left(1 \frac{\text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5} - 1/20 \frac{\text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5} \right) = \text{Cell} 19/20 \frac{\text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5}.$$

Damit durch diese zusätzliche Alkali-Aufnahme das experimentell bestimmte Verhältnis NaOH : H₂O in der Preßblauge nicht verschoben wird, müßte eine Menge H₂O gebunden werden, die zu der zusätzlich gebundenen Menge NaOH im gleichen Verhältnis steht wie das Verhältnis H₂O : NaOH in der Preßblauge. Wird dies z. B. zu 200 : 1 (0.5 % NaOH) bestimmt, dann wäre die gebundene Menge H₂O

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_{\text{gebunden}} &= \text{NaOH}_{\text{zusätzlich}} \times 200 = \text{Cell} \times 19/20 \frac{\text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5} \times 200 \\ &\approx \text{Cell} \times 0.25 \times 200 \approx \text{Cell} \times 50. \end{aligned}$$

Auf Mol. umgerechnet bedeutet dies 450 H₂O/1 C₆H₁₀O₅.

Schließlich sei auch noch darauf hingewiesen, daß NaOH_{gesamt} viel zu gering ist, als daß ein wesentlich höheres Verhältnis NaOH/C₆H₁₀O₅ in Frage käme und selbst auch dann nicht, wenn man NaOH_{gesamt} im Preßgut als ausschließlich gebunden annähme.

Bei dem geringen Alkaligehalt muß an die Möglichkeit gedacht werden, daß das Alkali in anderer Weise von der Faser gebunden wird, indem der dem Röntgen-Diagramm entsprechende kristalline Faserbestandteil, der einer Na-Cell IV zugeordnet wurde, alkalifrei ist und somit keine Alkalicellulose darstellt¹²⁾.

In diesem Zusammenhang gewinnt die sehr große Ähnlichkeit des Röntgen-Diagramms der Na-Cell IV mit dem der unlängst von K. Hess und C. Trogus beschriebenen Cellulose III ein gewisses Interesse, die durch eine Behandlung von natürlicher Cellulose durch wasserfreies Ammoniak

¹²⁾ vergl. dazu auch Anm. 4 in Tabelle 2.

erhalten wurde¹³⁾. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, stimmen die charakteristischen Interferenzlagen der Cellulose III mit denen der Na-Cell IV überein. Besteht diese Identität zu Recht, so würde dies dahingehend entscheiden, daß der dem Röntgen-Diagramm der Na-Cell IV entsprechende kristalline Faserbestandteil eine neue Modifikation der Cellulose (Cellulose III¹⁴⁾) darstellt. Es empfiehlt sich indessen, bis zur endgültigen Klärung dieser Frage die Bezeichnung Na-Cell IV beizubehalten und durch diese Bezeichnung vorerst nur den Weg anzudeuten, auf dem die Verbindung erhalten wird.

Tabelle 1. Vergleich der Äquator-Interferenzen von Na-Cell IV mit denen von Cellulose III und Hydratcellulose (nach K. Hess u. C. Trogus).

Präparat	Äquator-Interferenzen					
	A ₁		A ₂		A ₃	
	d in Å	Inten- sität	d in Å	Inten- sität	d in Å	Inten- sität
Cellulose III	8.90	m. st.	4.45	s. st.	4.17	m. st. -schw.
Na-Cell IV	8.90	m. st.	4.34	s. st.	3.97	m. st.
Hydratcellulose . .	7.10	m. st.	4.44	st.	4.09	st.

3) Einfluß der Temperatur auf die Bildung der Na-Cell IV aus Na-Cell I im Auswasch-Versuch.

Die Bildung von Na-Cell IV beim Auswaschen von Na-Cell I mit Laugen niedriger Konzentration ist gemäß Tab. 2 stark temperaturabhängig. Bei 100° geht Na-Cell I schon bei Verwendung von 10% NaOH in der Auswaschlauge in Na-Cell IV über, bei 20° erst unterhalb von 6% NaOH. Andererseits wird Na-Cell IV mit abnehmender Temperatur stabiler; während sie bei 100° schon bei 2% NaOH zu Hydratcellulose zersetzt wird, bleibt sie bei 20° noch mit 0.5% NaOH monatelang beständig (vergl. auch das Ergebnis bei Temperaturen unterhalb 0° in Tab. 2).

Eine sichere Erklärung für diese Verschiebung des Konzentrationsgebietes, in dem Na-Cell IV auftritt, durch die Temperatur ist infolge des heterogenen Charakters der Reaktion nur schwer zu geben (Änderung der Gleichgewichtslage mit der Temperatur, Verringerung des Reaktionswiderstandes, Verschiebung der Diffusionsverhältnisse, Begünstigung der Rekrystallisation u. a.).

Auffallenderweise treten in den Zersetzungsprodukten bei 100° neben den Interferenzen der Hydratcellulose auch Interferenzen der natürlichen Cellulose auf. Da bei den Parallelversuchen bei 20° nur Interferenzen der Hydratcellulose beobachtet werden, muß man annehmen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine teilweise Reversion von Hydratcellulose in natürliche Cellulose erfolgt ist, ähnlich wie es früher bei der Nitrierung und der Acetylierung von Hydratcellulose beobachtet wurde¹⁵⁾.

¹³⁾ K. Hess u. C. Trogus, B. **68**, 1986 [1935].

¹⁴⁾ Cellulose I = natürliche Cellulose, Cellulose II = Hydratcellulose.

¹⁵⁾ K. Hess u. Mitarbb., Ztschr. physik. Chem. (B) **7**, 7ff. [1930]; B. **64**, 1182, Anm. 26 [1931]; Ztschr. physik. Chem. (B) **15**, 211 [1931].

Tabelle 2. Temperatur-Abhängigkeit der Bildung von Na-Cell IV aus Na-Cell I beim Eintragen der Fasern in Natronlauge sinkender Konzentration.

Gew.-% NaOH	Röntgen-Ergebnis bei		
	0°	20°	100°
16.0	Na-Cell I	Na-Cell I	Na-Cell I
12.0		Na-Cell I	
10.0	Na-Cell I (1)	Na-Cell I	Na-Cell IV
8.0		Na-Cell I	Na-Cell IV
6.0		Na-Cell IV	Na-Cell IV
		bzw. Na-Cell I mit Interferenzen von Na-Cell IV (2)	
4.9	Na-Cell IV	Na-Cell IV	
4.0		Na-Cell IV	Na-Cell IV (3)
3.0		Na-Cell IV	
2.0		Na-Cell IV (4)	Na-Cell IV (5); nat. Cell (101, 101, 002)
1.0		Na-Cell IV (6)	
0.5		Na-Cell IV (7)	
		A ₁ von Hy-Cell er- kennbar	
0.4		Na-Cell IV (8)	
0.25		Hy-Cell	
		Na-Cell IV; Hy-Cell	
0.10		Na-Cell IV (9)	
		Hy-Cell	
0.0	Hy-Cell (10) Na-Cell IV	Hy-Cell; Na-Cell IV (11)	Hy-Cell

(1) Das Röntgen-Diagramm der Na-Cell I ist unter diesen Reaktionsbedingungen besonders gut ausgebildet.

(2) A₁ von Na-Cell I verbreitert, A₄ geschwächt; diffuse Schwärzung neben A₄ erkennbar. In diesem Gebiet des Übergangs von Na-Cell I in Na-Cell IV fallen die Ergebnisse mitunter etwas wechselnd aus.

(3) Das Intensitätsverhältnis A₂:A₃ sowie eine geringe Verschiebung von A₁ vom Durchstoßpunkt weg deuten die Gegenwart auch von Hy-Cell an.

(4) Es fällt auf, daß die Gesamtintensität der Diagramme von Na-Cell IV besonders groß bei diesen niederen Konzentrationen der Auswaschlauge ist.

(5) A₁ von Hy-Cell und A₁ von Na-Cell IV zu einer breiten Interferenz überlagert.
(6) wie Anm. (4).

(7) Intensitätsverhältnis A₂:A₃ kleiner geworden.

(8) A₂:A₃ wie bei 7; A₁ unscharf.

(9) wie Anm. (5).

(10) Hy-Cell = Hydratcellulose.

(11) vergl. hierzu die Ausführungen auf S. 533.

4) Versuche über die Bildung von Na-Cell IV im Aufbau.

Während W. Schramek und H. Görk bei ihren Versuchen über den direkten Aufbau der Na-Cell IV durch Einwirkung von NaOH entsprechender Konzentration (2.5--9%) auf Hydratcellulose von trockener Hydratcellulose ausgegangen waren, verwendeten Hess und Trogus für den Aufbau Faserpräparate, die aus den Abbau-Versuchen (Eintragen von Na-Cell I in Laugen

sinkender NaOH-Konzentration) stammten und nach dem Auswaschen mit Wasser ohne zu trocknen unmittelbar wieder in Laugen höherer Konzentration übergeführt worden waren.

Bei den Versuchen zur Reproduktion der Bildung von Na-Cell IV im Aufbau aus unmittelbar aus dem Abbau hervorgegangenen feuchten Hydratcellulosefasern ergaben sich aber nun insofern Schwierigkeiten, als die für Na-Cell IV typischen Interferenzen (A_1 $d = 8.9 \text{ \AA}$ [m. st.], A_2 $d = 4.32 \text{ \AA}$ [s. st.], A_3 $d = 3.97 \text{ \AA}$ [m. st.]) nicht wieder beobachtet werden konnten. Andererseits beobachteten wir auch keine völlige Identität der Röntgen-Diagramme der erhaltenen Einwirkungsprodukte mit denen der Hydratcellulose. Die Interferenz A_1 der Hydratcellulose ($d = 7.39 \text{ \AA}$) erscheint im Diagramm derartiger Einwirkungsprodukte der verdünnten Alkalilaugen in Richtung des Durchstoßpunktes verschoben, während auch das Intensitätsverhältnis von $A_2:A_3$ verändert (vergrößert) erscheint. Die weitere Verfolgung der Erscheinung hat ergeben, daß diese Änderungen von Versuch zu Versuch Schwankungen ausgesetzt sind und daß diese Schwankungen in Zusammenhang mit Erscheinungen stehen, die zunächst die im Abbau erhaltenen Präparate der Hydratcellulose selbst betreffen.

Abhängigkeit des Röntgen-Diagrammes der Hydratcellulose von den Bedingungen ihrer Darstellung: Bei der genaueren Vermessung von Diagrammen der Hydratcellulose verschiedener Darstellung beobachtet man kleine Schwankungen in Lage und Schärfe der Äquator-Interferenz A_1 (101 nach der Indizierung von K. R. Andreß¹⁶⁾ sowie in den Intensitätsverhältnissen von A_2 und A_3 . Es hat sich ergeben, daß diese Schwankungen durch die Art der Zersetzung der Natroncellulose mit Wasser bedingt sind. Beim Zerlegen von Na-Cell I mit Wasser von 0 bis 100° nimmt die Schärfe der Interferenz A_1 mit der Temperatur zu. Gleichzeitig damit verschiebt sich ihre Lage etwas vom Durchstoßpunkt weg nach außen. Das gleiche gilt, wie zu erwarten war, für die Zerlegung von Na-Cell IV.

Die für Hydratcellulose im Schrifttum¹⁷⁾ angegebenen Interferenzlagen von $A_1 = 7.39 \text{ \AA}$, $A_2 = 4.44 \text{ \AA}$, $A_3 = 4.09 \text{ \AA}$ werden vornehmlich beobachtet, wenn die Fasern bei Raumtemperatur mit Wasser von der Natronlauge befreit werden. Eine nicht zu verkennende Verschiebung und Verschärfung von A_1 tritt auf, wenn die Zerlegung der Alkalicellulosen mit Wasser von 80° durchgeführt wird. Die Intensität A_1 entspricht dann einem Netzebenen-Abstand von $7.10 \text{ \AA} \pm 0.05$. Wenn der Unterschied auch gering ist, so ist er doch bei exakten Vergleichsaufnahmen einwandfrei feststellbar.

Berücksichtigt man bei dieser Erscheinung, daß der Bildung der Hydratcellulose die Bildung von Na-Cell IV vorangeht, die beim Auswaschen mit Wasser bei Raumtemperatur nur sehr langsam in Hydratcellulose übergeht und daß die charakteristischen Äquator-Interferenzen der Na-Cell IV in der Nähe der Äquator-Interferenzen der Hydratcellulose liegen bzw. mit der Lage dieser Interferenzen zusammenfallen (vergl. Tab. 1), so wird wahrscheinlich, daß die bemerkten Schwankungen in den Äquator-Interferenzen der Hydratcellulose durch Superposition der Interferenzen der Hydratcellulose mit den Interferenzen unzerstörter Na-Cell IV verursacht sind.

¹⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **2**, 380 [1929]; **4**, 190 [1929].

¹⁷⁾ vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 134; K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physik. Chem., Boden-stein-Festband 1931, S. 386.

Diese Superposition ist so zu verstehen, daß die A_1 -Äquator-Interferenz der entstandenen Hydratcellulose mit A_1 der verbliebenen Na-Cell IV im Sinne der früheren Ausführungen¹⁸⁾ zu einem Superpositionsmaximum verschmiert, das infolge des größeren Netzebenen-Abstandes von A_1 der Na-Cell IV gegenüber einem A_1 reiner Hydratcellulose in Richtung zum Durchstoßpunkt verschoben erscheint.

Die oben bemerkte Intensitätsverschiebung von A_2 und A_3 bei Hydratcellulose in Abhängigkeit von den Bedingungen beim Auswaschen des Alkalis wird ebenfalls durch diese Annahme verständlich, indem Anwesenheit von Na-Cell IV gleichzeitig das Intensitätsverhältnis $A_2:A_3$ erhöht. ($A_2:A_3$ ist bei Na-Cell IV erheblich größer als bei Hydratcellulose, vergl. Fig. 3, Photometerkurve 1 bzw. 7 [Hydratcellulose] und Kurve 6 [Na-Cell IV]).

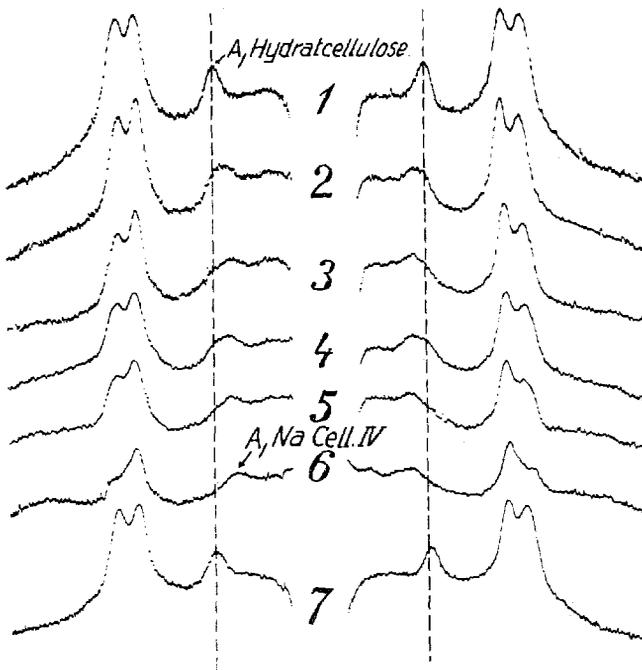


Fig. 3. Photometerkurven vor und nach der Behandlung der hydrattcelluloseschaltigen Fasern mit 4.9-gew.-proz. NaOH.

- Kurve 1: Reine Hydratcellulose zum Vergleich (Streifen Nr. 1 in Fig. 2).
 „ 2: Präparat entspr. Streifen Nr. 6 in Fig. 2.
 „ 3: Präparat entspr. Streifen Nr. 7 in Fig. 2.
 „ 4: Präparat entspr. Streifen Nr. 8 in Fig. 2.
 „ 5: Präparat entspr. Streifen Nr. 9 in Fig. 2.
 „ 6: Na-Cell IV durch Abbau von Na-Cell I in üblicher Weise dargestellt.
 „ 7: Reine Hydratcellulose zum Vergleich.

¹⁸⁾ K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physik. Chem. (B) **12**, 269 [1931].

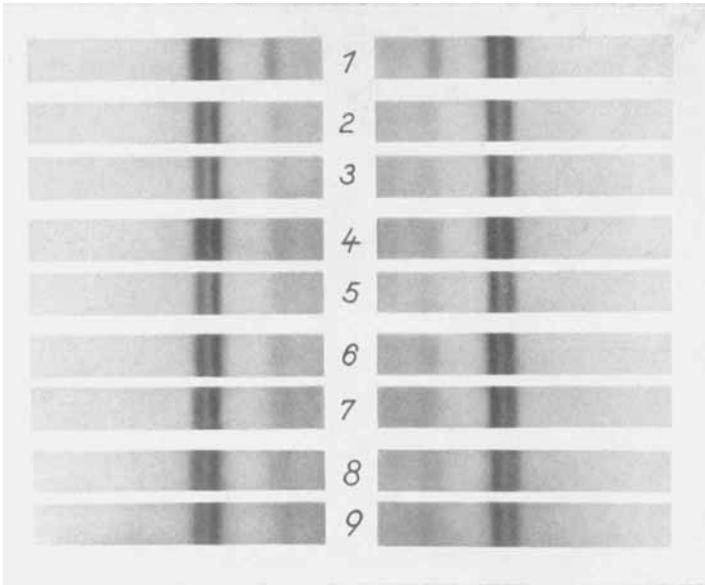


Fig. 2. Äquator-Aufnahmen von Hydratcellulose-Präparaten (Ramic) erhalten aus 16-gew.-proz. NaOH durch Auswaschen mit Wasser und Natronlauge niedriger Konzentration im Vergleich mit den Äquator-Aufnahmen nach dem Einbringen der Präparate unter 4,9-gew.-proz. NaOH (Einwirkungsdauer etwa 4 Mon.).

- Streifen Nr. 1: Auswaschflüssigkeit heißes Wasser (100°).
 „ „ 2: Auswaschflüssigkeit Wasser bei Raumtemperatur (18/20°).
 „ „ 3: Präparat entspr. Nr. 2 unter 4,9-gew.-proz. NaOH.
 „ „ 4: Auswaschflüssigkeit 0,05-proz. NaOH (18/20°).
 „ „ 5: Präparat entspr. Nr. 4 unter 4,9-gew.-proz. NaOH.
 „ „ 6: Auswaschflüssigkeit 0,2-proz. NaOH (18–20°).
 „ „ 7: Präparat entspr. Nr. 6 unter 4,9-gew.-proz. NaOH.
 „ „ 8: Auswaschflüssigkeit 0,4-proz. NaOH (18–20°).
 „ „ 9: Präparat entspr. Nr. 8 unter 4,9-gew.-proz. NaOH.

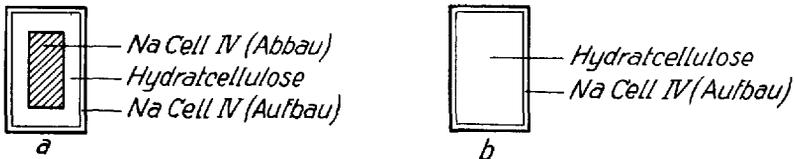


Fig. 4. Schematische Darstellung der Mischmicelle:

- a) im Falle des Aufbaus von Na-Cell IV aus Hydratcellulose, die von ihrer Darstellung her noch Na-Cell IV-haltig ist;
 b) im Falle des Aufbaus von Na-Cell IV aus reiner Hydratcellulose.

Die Vermutung, daß die angegebenen geringen Schwankungen in den Äquator-Interferenzen der Hydratcellulose tatsächlich auf eine Superposition durch die Interferenzen von noch unzersetzt gebliebener Na-Cell IV zurückzuführen sind, wird durch die Aufteilung dieses Interferenzkomplexes bei Präzisionsaufnahmen von solchen Präparaten bewiesen, bei denen die Auswaschflüssigkeit noch schwach alkalisch ist (0,2%). In Streifen Nr. 6 und Nr. 8 der Fig. 2 ist diese Aufteilung erkennbar; die nächst dem Durchstoßpunkt gelegene Interferenz des Streifens 6 und 8 entspricht der Lage nach A_1 der Na-Cell IV, die entferntere der Interferenz A_1 der Hydratcellulose.

Über die röntgenographischen Änderungen von Mischpräparaten aus Na-Cell IV und Hydratcellulose beim Eintragen in verdünnte Natronlauge: Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß sich für den röntgenographischen Nachweis der Rückverwandlung der Hydratcellulose in Na-Cell IV nur diese Mischpräparate, und zwar bevorzugt bei bestimmtem Mischungsverhältnis eignen und daß die widersprechenden Ergebnisse bei den Versuchen, Na-Cell IV im Aufbau aus Hydratcellulose darzustellen, auf den in Abhängigkeit von den Auswaschbedingungen schwankenden Gehalt der Hydratcellulose-Präparate an Na-Cell IV zurückzuführen sind.

Um die Grenzen festzulegen, in denen Na-Cell IV enthaltende Hydratcellulose-Präparate für den Nachweis eines Aufbaus von Na-Cell IV aus dem Hydratcellulose-Anteil derartiger Präparate geeignet sind, wurde Na-Cell IV mit Natronlauge abnehmender Konzentration zersetzt und nach Wiedereinlegen der Reaktionsprodukte z. B. in 4,9-proz. Natronlauge die Wirkung dieser Behandlung röntgenographisch geprüft.

In Fig. 2 sind vergleichsweise die Äquator-Aufnahmen¹⁹⁾ (Verschiebekamera) von Hydratcellulose-Präparaten zusammengestellt, die durch Zersetzung von Alkalicellulose mit heißem Wasser (Streifen Nr. 1, Röntgen-Diagramm reiner Hydratcellulose), mit Wasser bei Raumtemperatur (Streifen Nr. 2, Röntgen-Diagramm von Hydratcellulose mit etwas in Richtung auf den Durchstoßpunkt verschobener Lage der Interferenz A_1), mit 0,05-proz. Natronlauge (Streifen Nr. 4), mit 0,2-proz. Lauge (Streifen Nr. 6) und mit 0,4-proz. Lauge (Streifen Nr. 8) erhalten wurden. Aus dem Vergleich dieser Röntgen-Diagramme geht zunächst hervor, daß Hydratcellulose-Präparate, die bei Raumtemperatur durch Zersetzen der Natroncellulose mit Wasser oder verdünnten NaOH-Lauge erhalten werden, eine Verbreiterung der A_1 -Interferenz aufweisen mit einem Intensitätsmaximum, das in Richtung des Durchstoßpunktes verschoben ist. Mit zunehmender NaOH-Konzentration der Auswaschlauge erscheint die Interferenz immer deutlicher zu zwei Intensitätsmaxima aufgeteilt, deren Lage der Interferenz A_1 der Hydratcellulose (7,10 Å) und der Interferenz der Na-Cell IV (8,90 Å) entspricht. Nach Einbringen der Faserpräparate in 4,9-gew.-proz. Natronlauge ergeben sich die in Streifen Nr. 3, 5, 7 und 9 wiedergegebenen Interferenzbilder. Vergleicht man diese Streifen mit den Streifen des jeweils zugehörigen Ausgangspräparats, d. h. Streifen 3 mit 2, Streifen 5 mit 4, Streifen 7 mit 6 und Streifen 9 mit 8, dann ergibt sich, daß die Interferenz A_1 der Hydratcellulose durch die Behandlung mit 4,9-proz. Natronlauge deutlich schwächer geworden

¹⁹⁾ Selbstverständlich sind auch die entsprechenden Vollaufnahmen verglichen worden.

ist. Am deutlichsten ist der Effekt bei Streifen 9 und 8 zu erkennen, so daß angenommen werden kann, daß beim Auswaschen der Na-Cell I mit 0.4-proz. NaOH ein für den röntgenographischen Nachweis des Aufbaues von Na-Cell IV aus Hydratcellulose (vergl. folgenden Abschnitt) besonders günstiges Präparat erhalten wird.

In Fig. 3 sind einige der den Streifen der Fig. 2 entsprechenden Photometerkurven wiedergegeben, durch die die bei visueller Betrachtung der Röntgen-Diagramme sich ergebenden Folgerungen ohne weiteres bestätigt werden (vergl. auch die nach Abzug der Grundschrärzung in Fig. 3 a wiedergegebenen korrigierten Kurven).

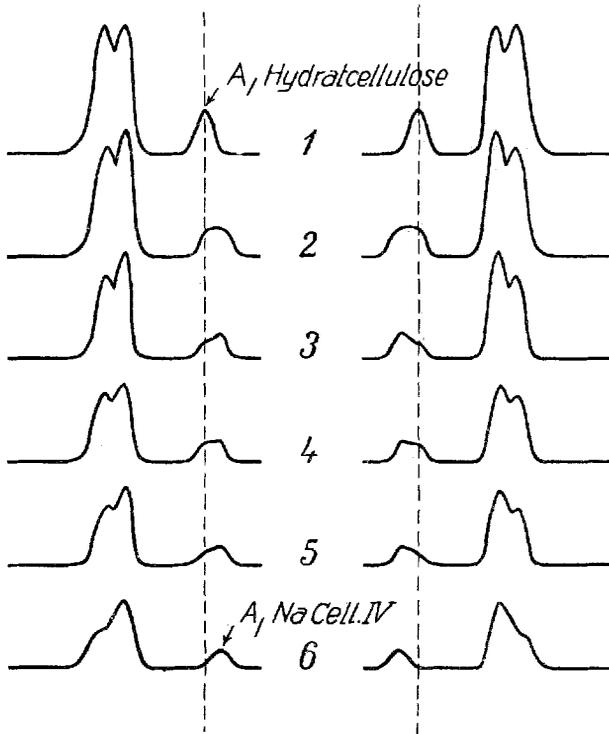


Fig. 3a. Photometerkurven entspr. Fig. 3 nach Abzug der Grundschrärzung (schematisch).

Die micellarheterogene Reaktionsweise und die Bildung von Na-Cell IV im Aufbau: Der Nachweis, daß röntgenographisch einheitliche Hydratcellulose beim Einbringen in 4.9-proz. Natronlauge Bildung von Na-Cell IV nicht zu erkennen gibt, während Hydratcellulose, die von der Darstellung aus Na-Cell I her noch Anteile an Na-Cell IV enthält, dabei eine deutliche Schwächung der Interferenzen der Hydratcellulose zeigt, bedarf einer näheren Erläuterung. Wir glauben, daß eine Erklärung für diese zunächst auffallende Erscheinung in geometrischer Hinsicht zu suchen ist und im besonderen durch die bei Cellulosefasern zutreffende micellarheterogene Reaktionsweise gegeben erscheint.

Entsprechend der bei anderer Gelegenheit gegebenen Darstellung²⁰⁾ ist für die Verteilung von Na-Cell IV und Hydratcellulose in den Micellen der unvollkommen umgewandelten Hydratcellulose-Präparate anzunehmen, daß Na-Cell IV im Micell-Innern (Micellkern) vorkommt, während Hydratcellulose als mehr oder weniger dicke Außenschicht den Micellkern umgibt (vergl. das Schema in Fig. 4(a)). In Natronlauge entsprechender Konzentration setzt sich die Hydratcelluloseschicht in dem Maße zu Na-Cell IV um, in dem die Reaktion von der Micell-Oberfläche in das Innere des Micells fortschreitet. Ist die Reaktionstiefe groß genug, dann kommt es bei gittermäßiger Ordnung des Reaktionsproduktes zu Interferenzen, die die Interferenzen des Micellkerns verstärken. Ist die Schicht zu dünn (eine oder wenige Moleküllagen dick — Reaktionshaut —), dann ist keine Verstärkung der Interferenzen der Na-Cell IV des Micellkerns zu erwarten, sondern gegebenenfalls nur eine Schwächung der Interferenzen der Hydratcellulose.

Nun ist ohne weiteres ersichtlich, daß im letzteren Fall die Sicherheit, eine Abnahme der Intensität der Hydratcellulose zu erkennen, um so größer ist, je dünner die primär vorhandene Schicht reflexionsfähiger Hydratcellulose ist: Liegt im Micell nur Hydratcellulose vor, dann muß verhältnismäßig mehr Hydratcellulose verschwinden, um bei der üblichen Aufnahmetechnik eine Wirkung auf die Intensitätsverhältnisse feststellen zu können, als im Falle eines Mischmicells entsprechend Fig. 4a, in dem die Hydratcelluloseschicht von vornherein dünn ist.

Offenbar ist die Eindringtiefe der Reaktion in das Micell-Innere bei der Bildung von Na-Cell IV im Aufbau nur gering und entgeht der röntgenographischen Beobachtung, wenn reine Hydratcellulose als Ausgangsmaterial benutzt wird (vergl. Schema b in Fig. 4). Im Falle der Verwendung des schaligen Mischmicells aus Na-Cell IV (Micellkern) und Hydratcellulose (Micellschale) liegen entsprechend Fig. 3 bei 0.4-proz. Auswaschkonzentration für Na-Cell I die geometrischen Verhältnisse am günstigsten, um die Bildung der Na-Cell IV im Aufbau durch Abnahme der Intensität der Hydratcellulose röntgenographisch zu erkennen.

Freilich ist diese Beweisführung über die Bildung der Na-Cell IV nur eine indirekte und insofern zunächst mit einer Einschränkung behaftet, indem nicht erwiesen ist, daß die Abnahme der Intensitäten der Hydratcellulose ohne weiteres durch die Bildung von Na-Cell IV verursacht wird. Nachdem aber sichergestellt ist, daß in dem verwendeten Konzentrationsgebiet Na-Cell IV im Abbau gebildet wird und darin beständig ist, so wäre es gewiß abwegig, im Aufbau eine andere Verbindung für die Abnahme der Hydratcellulose verantwortlich zu machen als Na-Cell IV. Wir sehen also in dem Nachweis, daß beim Einbringen von Präparaten mit den Mischmicellen aus Na-Cell IV und Hydratcellulose in Laugen der Konzentrationen, bei denen die Intensitäten der Hydratcellulose-Reflexe abnehmen, einen Nachweis dafür, daß Na-Cell IV sich grundsätzlich auch im Aufbau bilden kann.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Mittel, die diese Untersuchung ermöglicht haben.

²⁰⁾ K. Hess u. Mitarbb., Ztschr. Elektrochem. **40**, 194 [1934]; Ztschr. physik. Chem. (B) **15**, 157 [1931].