

273. H. Staudinger und M. Sorkin: Über hochpolymere Verbindungen, 162. Mittel.¹⁾: Über Hydro-cellulosen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

I) Über die Darstellung von Hydro-cellulosen durch Einwirkung von Säuren.

Als Hydro-cellulosen werden Produkte bezeichnet, die aus nativer Cellulose wie Baumwolle und Ramie durch Behandeln mit Säuren entstehen²⁾. Diese Hydro-cellulosen liefern weniger viscose Lösungen als die nativen Cellulosen; sie werden deshalb vielfach technisch hergestellt³⁾, weil die Verarbeitung der hochviscosen Lösungen der nativen Produkte schwierig ist.

Auf frühere Annahmen über die Veränderungen der Cellulose beim Überführen in Hydro-cellulosen soll hier nicht näher eingegangen werden⁴⁾; als Beispiel sei hier nur die Ansicht erwähnt, daß bei der Behandlung der Baumwolle mit Säuren Fremdhäute oder andere Beimengungen der natürlichen Fasern zerstört werden, die die hohe Viscosität der Lösungen nativer Cellulose verursachen sollen⁵⁾. Nachdem aber heute die Konstitution der Cellulose aufgeklärt und die Zusammenhänge zwischen Viscosität und Kettenlänge erforscht und bekannt sind⁶⁾, steht fest, daß die Veränderungen, die die native Cellulose beim Behandeln mit Säuren erleidet, auf einem glucosidischen Abbau der sehr langen Kettenmoleküle beruhen. Da die physikalischen Eigenschaften der Cellulose, z. B. die Festigkeit ihrer Fasern, weiter die Natur ihrer kolloiden Lösungen eine Funktion der Kettenlänge sind, ist es wichtig, die Größe des Abbaues kennenzulernen, die die native Cellulose beim Behandeln mit verschiedenen Säuren erleidet.

Über den Abbau der Cellulosekette mit Säuren liegen schon eine Reihe von Untersuchungen vor⁷⁾; so haben sich K. Freudenberg und Mitarbeiter⁸⁾ damit beschäftigt, den Abbau von in Schwefelsäure gelöster Cellulose kine-

¹⁾ 161. Mittel.: H. Staudinger u. E. Husemann, B. **70**, 1451 [1937]; zugleich 24. Mittel. über Cellulose; 23. Mittel.: H. Staudinger u. E. Husemann, B. **70**, 1451 [1937]; 22. Mittel.: H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937]; 21. Mittel.: H. Staudinger, Svensk kem. Tidskr. **49**, 3 [1937].

²⁾ A. Girard, Compt. rend. Acad. Sciences **81**, 1105 [1875]; **89**, 170 [1879].

³⁾ vergl. O. Faust, Celluloseverbindungen, Verlag J. Springer, Berlin 1935, Bd. I, S. 109.

⁴⁾ A. Girard, l. c.; O. Hauser u. H. Herzfeld, Chem.-Ztg. **39**, 690 [1915]; H. Ost, A. **398**, 315 [1913]; G. Bumke u. R. Wolfenstein, B. **32**, 2493 [1899]; E. Knoevenagel u. H. Busch, Cellulosechem. **3**, 42 [1922]; K. Hess u. Mitarbb., A. **435**, 108 [1924]; P. Karrer u. Th. Lieser, Cellulosechem. **7**, 1 [1926]; K. Hess, Die Chemie der Cellulose, Leipzig, **1928**, S. 439, 468.

⁵⁾ K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. J. Sakurada, B. **64**, 408 [1931].

⁶⁾ H. Staudinger, K. Frey, R. Signer, W. Starck u. G. Widmer, B. **63**, 2308 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger, Naturwiss. **1934**, 797; H. Staudinger, Zellstoff-Faser **1936**, 153; H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932), im folgenden als „Buch“ zitiert.

⁷⁾ C. G. Schwalbe u. W. Schulz, B. **43**, 913 [1910]; R. Willstätter u. L. Zechmeister, B. **46**, 2401 [1913]; K. Andress, Ztschr. physik. Chem. **136**, 279 [1928].

⁸⁾ K. Freudenberg, B. **62**, 383 [1929]; K. Freudenberg u. G. Blomquist, B. **68**, 2070 [1935]; K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Kürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. **63**, 1510 [1930]; W. Kuhn, B. **63**, 1503 [1930].

tisch zu verfolgen durch Bestimmung des Molekulargewichts nach der Endgruppenmethode von M. Bergmann und H. Machemer⁹⁾. Dieses Verfahren erlaubt nur den Abbau von relativ niedermolekularen Produkten genau zu untersuchen, da es bei höhermolekularen versagt¹⁰⁾. Weiter hat sich A. af Ekenstam¹¹⁾ mit dieser Frage beschäftigt und die Kinetik des Abbaues in Schwefelsäure und Phosphorsäure an der zeitlichen Änderung der spezif. Viscosität der Lösung verfolgt, indem er die Molekulargewichte nach dem Viscositätsgesetz ermittelte. Ekenstams Methode eignet sich besonders für die Untersuchung hochmolekularer, also hemi-, meso- und eukolloider Produkte, da Änderungen in der Molekülgröße starke Änderungen in der spezif. Viscosität zur Folge haben. Den Abbau kann man durch die Abnahme des Polymerisationsgrades nach verschieden langer Säurebehandlung beschreiben. Einen besseren Überblick über die Art des Abbaues erhält man, wenn man nach Freudenberg und Ekenstam die nach einer bestimmten Zeit gesprengten Bindungen nach

$$\frac{\text{Polymerisationsgrad } t_0 - 1}{\text{Polymerisationsgrad } t - 1} - 1$$

berechnet. Die Anzahl der in der Zeiteinheit gesprengten Bindungen ist bei hochmolekularen Produkten nach den genannten Autoren proportional den jeweils vorhandenen Bindungen, also dem Polymerisationsgrad zur Zeit t . Durch Umrechnung erhalten sie dann eine Formel, in der wir das Molekulargewicht durch den Polymerisationsgrad ersetzt haben:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{1 - \frac{1}{\text{Polg. } t_0}}{1 - \frac{1}{\text{Polg. } t}}$$

Diese Formel hat sich nach K. Freudenberg bei niedermolekularen und hemikolloiden Produkten bewährt. A. af Ekenstam findet gute Übereinstimmung bei Cellulosen vom Polymerisationsgrad von 50—1000, also bei hemi-, meso- und eukolloiden Produkten. Bei nativen Cellulosen erhält er dagegen höhere Konstanten und erklärt diese Abweichungen durch das Vorhandensein andersartiger, z. B. esterartiger Bindungen in ihnen; solche sind von uns schon früher auf Grund anderer Versuche angenommen worden¹²⁾. Das andersartige Verhalten der Cellulose kann auch auf die große Zerbrechlichkeit der sehr langen Fadenmoleküle zurückgeführt werden, auf die schon öfters hingewiesen wurde¹³⁾. Ob ein Bauunterschied zwischen nativen und umgefällten Cellulosen besteht, läßt sich heute noch nicht übersehen¹⁴⁾. Bewiesen ist lediglich, daß umgefällte hemi-, meso- und eukolloide Cellulosen das gleiche Bauprinzip haben, da sie die gleiche K_m -Konstante besitzen.

In den im folgenden beschriebenen Versuchen beschäftigen wir uns nicht mit dem glucosidischen Abbau von Cellulose in Lösung, sondern mit der Einwirkung von Säuren verschiedener Stärke auf feste native Cellulose. Dazu wurde eine Rohbaumwolle benutzt, die mit 2-proz. Natronlauge

⁹⁾ B. **63**, 316 [1930].

¹⁰⁾ Buch, S. 490.

¹¹⁾ B. **69**, 549, 553 [1936]; Dissertat. Lund 1936.

¹²⁾ H. Staudinger, Cellulosechem. **15**, 53 [1934].

¹³⁾ Buch, S. 154, 211.

¹⁴⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935]; H. Staudinger, B. **68**, 2357 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

unter Luftausschluß behandelt und dann mit Alkohol und Äther¹⁵⁾ 12 Stdn. extrahiert worden war. Danach hatte die Baumwolle einen Polymerisationsgrad von etwa 1650. Je 2 g dieses Produktes wurden mit 50 ccm Normal-säure¹⁶⁾ in gut verschlossenen Stöpselflaschen unter leichter und dauernder Bewegung im Thermostaten bei $53^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ behandelt. Nach 1, 6, 24, 120 und 1226 Stdn. wurden Proben entnommen, die mit kaltem destillierten Wasser säurefrei gewaschen wurden¹⁷⁾. Das Wasser wurde dann durch Aceton verdrängt und die Fasern anschließend im Hochvakuum getrocknet. Von den so erhaltenen abgebauten Cellulosen (Hydro-cellulosen) wurde durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens¹⁸⁾ der Polymerisationsgrad bestimmt. An einem Beispiel sei gezeigt, wie die Messungen ausgeführt und berechnet wurden.

Tabelle 1.

Abbau von gereinigter Rohbaumwolle mit 1-n. Salzsäure bei 53° .

Abbau- dauer in Stdn.	Konzentration in		Ausflußzeit von		η_r	$\left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}\right)$	Mol.-Gew. $K_m =$ $5 \cdot 10^{-4}$	Polym.- Grad	Polym.- Grad mittel
	%	c _{gm}	Lösungs- mittel	Lösung					
0	0.0188	0.00116	184.9	213.3	1.154	133	266000	1640	1710
	0.0158	0.000975	185.8	211.8	1.140	143	286000	1770	
1	0.0352	0.00217	182.3	208.1	1.140	64.5	129000	800	790
	0.0322	0.00199	185.1	208.3	1.125	63.0	126000	780	
6	0.0700	0.00432	185.1	213.3	1.152	35.4	71000	437	445
	0.0671	0.00414	184.8	212.4	1.151	36.5	73000	450	
24	0.0744	0.00459	182.5	201.1	1.099	21.5	43000	266	270
	0.0815	0.00503	184.3	204.3	1.110	21.9	44000	270	
120	0.0801	0.00494	183.1	195.3	1.066	13.3	27000	164	175
	0.116	0.00717	184.2	203.7	1.105	14.6	29000	181	
1226	0.126	0.00780	184.9	202.4	1.095	12.3	25000	151	150
	0.137	0.00847	184.9	204.3	1.105	12.4	25000	153	

Der Abbau der Baumwolle durch verschiedene Säuren ist in Tab. 2 und Fig. 1 wiedergegeben.

Nach Tab. 2 und Fig. 1 verläuft der Abbau mit starken Säuren rascher als mit schwachen Säuren, was nach allen früheren Untersuchungen zu er-

¹⁵⁾ vergl. die Vorschrift von A. B. Corey u. H. Le B. Gray, Ind. engin. Chem. **16**, 853, 1130 [1924].

¹⁶⁾ Schwefelsäure als 2-basisch, Borsäure und Phosphorsäure als 3-basisch gerechnet.

¹⁷⁾ Nach der Neutralreaktion der Fasern gegen Lackmus wurde noch 2 Stdn. weiter gewaschen, um die letzten Säurereste zu entfernen. Diese könnten bei der nachfolgenden scharfen Trocknung einen weiteren Abbau hervorrufen.

¹⁸⁾ vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 72 [1936]. Die Messungen wurden unter Licht- und Luftaus-schluß ausgeführt. Zugesezte Menge Cu_2Cl_2 war etwa 0.08 g/25 ccm. Als Viscosimeter ist eine von uns für diesen Zweck ausgebaute Sonderkonstruktion mit hängendem Niveau nach Ubbelohde benutzt worden. Die Apparatur wird demnächst beschrieben.

Tabelle 2.
Abbau von gereinigter Rohbaumwolle mit 1-n. Säuren bei 53°.

	Zeit in Stdn.	η_{sp} Cgm	Polym.-Grad	Polym.-Grad mittel	ge-sprengte Bin-dungen		Zeit in Stdn.	η_{sp} Cgm	Polym.-Grad	Polym.-Grad mittel	ge-sprengte Bin-dungen
Wasser	1	132	1630	1680	0.00	Amei-sen-säure	1	129	1590	1620	0.00
		140	1730					134	1650		
	6	126	1550	1640	0.00		6	127	1570	1570	0.05
		140	1730					127	1570		
	24	122	1510	1570	0.05		24	98.2	1210	1270	0.30
		132	1630					107	1320		
	120	127	1570	1650	0.00		120	71.8	890	900	0.85
		139	1720					73.6	908		
	1226	133	1640	1640	0.00		1226	31.7	391	395	3.20
		133	1640					32.3	399		
Bor-säure	1	126	1560	1600	0.05	Phos-phor-säure	1	115	1420	1480	0.10
		132	1630					122	1510		
	6	135	1660	1680	0.00		6	123	1520	1420	0.15
		137	1690					110	1350		
	24	128	1580	1660	0.00		24	117	1450	965	0.70
		133	1640					118	1460		
	120	142	1750	1770	-0.05		120	74.7	922	645	1.55
		143	1770					76.9	950		
	1226	106	1300	1390	0.20		1226	84.1	1030	255	5.45
		114	1410					50.4	620		
Na-bi-sulfit	1	129	1600	1670	0.00	Na-Bi-sulfat	1	105	1300	1330	0.25
		141	1740					111	1360		
	6	136	1670	1720	-0.05		6	72.1	890	905	0.80
		142	1760					74.5	920		
	24	135	1660	1690	-0.05		24	51.0	630	630	1.60
		136	1670					50.9	629		
	120	118	1460	1530	0.10		120	27.3	337	350	3.75
		126	1550					29.0	359		
	1226	129	1590	990	0.65		1226	13.8	170	175	8.45
		79.2	970					14.2	175		
Essig-säure	1	130	1610	1640	0.00	Schwe-fel-säure	1	103	1270	1230	0.35
		135	1670					96.8	1190		
	6	125	1550	1680	0.00		6	100	1230	700	1.35
		141	1740					53.3	658		
	24	142	1750	1580	0.05		24	60.1	740	445	2.70
		127	1570					34.2	420		
	120	131	1620	1140	0.45		120	37.0	457	245	5.70
		132	1640					36.5	451		
	1226	95.0	1170	670	1.40		1226	18.8	232	160	9.35
		89.0	1100					12.8	158		
	52.7	650				12.9	159				
	55.2	685									

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	Zeit in Stdn.	η_{sp} C _{gm}	Polym.- Grad	Polym.- Grad mittel	ge- sprengte Bin- dungen		Zeit in Stdn.	η_{sp} C _{gm}	Polym.- Grad	Polym.- Grad mittel	ge- sprengte Bin- dungen
Sal- peter- säure	1	65.7	810	825	1.00	Salz- säure	1	63.0	778	790	1.10
		68.3	840					64.5	796		
	6	37.6	463	480	2.45		6	35.4	437	445	2.70
		40.2	496					36.5	450		
	24	21.9	270	275	5.00		24	21.5	266	270	5.15
		22.6	279					21.9	270		
	120	13.4	166	175	8.45		120	13.3	164	175	8.45
		14.8	183					14.6	181		
	1226	12.0	148	155	9.60		1226	12.3	151	150	10.0
		12.6	156					12.4	153		

warten war¹⁹⁾. Das gilt besonders für die Salzsäure, deren faserschädigende Wirkung in der Technik besonders gefürchtet ist. Die Abbaugeschwindigkeit mit den verschiedenen Säuren ersieht man besonders deutlich aus Fig. 1, in der der Polymerisationsgrad logarithmisch gegen die Zeit in Stunden aufgetragen wurde²⁰⁾.

Man kann nun weiter entsprechend dem Vorgehen von K. Freudenberg, W. Kuhn und A. af Ekenstam die Zahl der glucosidischen Bindungen berechnen, die nach einer bestimmten Zeit gesprengt werden. Trägt man diese gegen die Zeit graphisch auf, so sieht man besonders deutlich, daß der Abbau in der ersten Zeit rasch vor sich geht und sich nachher außerordentlich verlangsamt. Auffallenderweise wird auch bei Einwirkung von starken Säuren die Zahl der gesprengten Bindungen der festen Cellulose selbst nach längerer Zeitdauer nicht wesentlich erhöht, so daß der Abbau mit z. B. 1-n. Salzsäure oder Salpetersäure bei 53° nach etwa

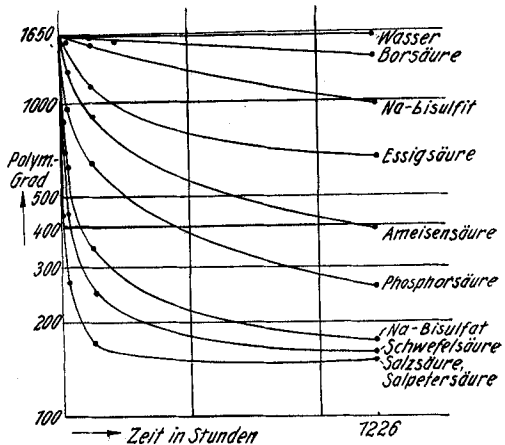


Fig. 1. Änderung des Polymerisationsgrades von Baumwolle beim Behandeln mit Normalsäuren nach verschiedenen Zeiten.

¹⁹⁾ vergl. C. G. Schwalbe u. W. Schulz, B. **43**, 913 [1910]; R. Willstätter u. L. Zechmeister, B. **46**, 2401 [1913]; K. Andress, Ztschr. physik. Chem. **136**, 279 [1928]; K. Freudenberg, B. **62**, 383 [1929]; K. Freudenberg u. G. Blomquist, B. **68**, 2070 [1935]; K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. **63**, 1510 [1930]; K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. **65**, 484 [1932]; A. af Ekenstam, B. **69**, 549 [1936]; **69**, 553 [1936]; Dissertat. Lund 1936.

²⁰⁾ Bei dieser Darstellung wurden Fehler bei der Bestimmung hoch- und niedermolekularer Produkte in gleicher Weise berücksichtigt.

120-stdg. Einwirken scheinbar zum Stehen kommt, also nachdem ein Polymerisationsgrad von 150—200 erreicht ist. Nach dieser Zeit sind nur etwa 10 Bindungen in der langen Kette der festen Cellulose gesprengt, während sie insgesamt 1650 besitzt.

Bei dieser Berechnung wird nur die Zahl der gesprengten Bindungen der festen Cellulose berechnet; dabei geht beim Behandeln mit starken Säuren ein Teil Cellulose in Lösung, und zwar bei 7-tägiger Einwirkung von 1-*n*. Salzsäure bei 53° etwa 3%, nach 20-tägiger Einwirkung 7%. Die in Figur 1 und 2 niedergelegten Beobachtungen sind vielleicht so zu deuten, daß Cellu-

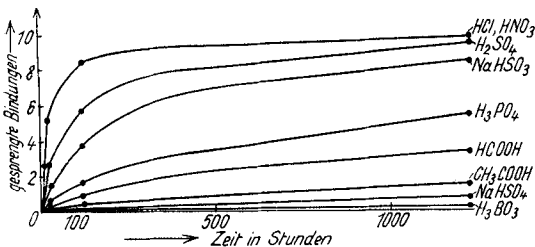


Fig. 2. Zahl der gesprengten glucosidischen Bindungen bei Einwirkung von Normalsäuren bei 53° nach verschiedenen Zeiten.

losemoleküle, die einen kleineren Polymerisationsgrad als 150 haben, beim längeren Behandeln mit Säure in Lösung gehen und dort weiter abgebaut werden.

Zu berücksichtigen ist weiter, daß durch die Viscositätsmessungen nicht das mittlere Molekulargewicht²¹⁾ der ungelösten Cellulose bestimmt wird, das zur Berechnung der Zahl der gesprengten Bindungen notwendig wäre,

und das durch osmotische Messungen bei polydispersen Substanzen ermittelt wird, sondern ein viscosimetrisches Molekulargewicht, das vom mittleren Molekulargewicht abweichen kann, falls stark polydisperse Gemische vorliegen²²⁾. Über die Frage, ob die Fadenmoleküle der Cellulose hauptsächlich in der Mitte gespalten werden²³⁾, oder ob die Spaltung an allen Bindungen der Kette gleich leicht erfolgt, können erst weitere Untersuchungen über die Polydispersität der bei der Spaltung gewonnenen Hydro-cellulosen entscheiden; im ersteren Fall müßten die Hydro-cellulosen weniger polydispers sein. Weiter ist noch der Abbau von umgefällter Cellulose mit Säuren zu untersuchen, um zu entscheiden, ob diese sich ebenso wie die native Cellulose verhält.

II) Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Baumwollfasern vom Polymerisationsgrad der Cellulose.

Beim Behandeln der nativen Cellulose der Baumwolle durch Säuren werden die Makromoleküle verkürzt, ihre Anordnung in der Faser dagegen wird nicht oder nicht wesentlich verändert. Die Hydro-cellulosen sind also eine polymerhomologe Reihe von Cellulosen, bei denen die Makromoleküle die gleiche Anordnung wie in der Baumwolle, aber verschiedene Länge haben. Eine solche Reihe ist zur Untersuchung des Zusammenhanges von Festig-

²¹⁾ W. Kern, B. **68**, 1439 [1935]; G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. (B) **32**, 27 [1936].

²²⁾ Die Polydispersität dieser Hydro-cellulosen ist noch zu untersuchen.

²³⁾ Diese Annahme wird z. B. von A. af Ekenstam gemacht, vergl. Dissertat. Lund 1936.

keitseigenschaften und Polymerisationsgrad besonders geeignet. Will man bei Kunstseiden verschiedenen Polymerisationsgrades derartige Zusammenhänge aufsuchen, so muß man berücksichtigen, daß auch die Anordnung der Makromoleküle je nach der Herstellungsart verschiedenartig sein kann, denn bekanntlich kann man aus derselben Spinnlösung Kunstseiden mit ganz verschiedenen Festigkeitseigenschaften erhalten. Beim Streckspinnverfahren z. B. werden infolge der Orientierung der Makromoleküle Kunstseiden mit besonderen Festigkeitseigenschaften gewonnen.

In der Literatur liegen schon Untersuchungen vor über den Zusammenhang der Festigkeitseigenschaften mit Säuren behandelter Baumwolle und der Viscosität ihrer Lösungen; wie Fig. 3 zeigt, wurde von D. A. Clibbens und B. P. Ridge²⁴⁾ festgestellt, daß die Festigkeit von mit Säure behandelter Baumwolle mit zunehmender Fluidität der 0.5-proz. Kupferammoniak-Lösung abnimmt. Da Cellulosen großer Fluidität geringen Polymerisationsgrad besitzen, so ergibt sich schon aus diesen Untersuchungen, daß die Festigkeit mit Abnahme des Polymerisationsgrades sinkt. Wie aus diesen und unseren Untersuchungen hervorgeht, beruht die faserschädigende Wirkung der Säuren auf einem Abbau der langen Cellulosemoleküle.

Dabei verändert sich das Aussehen der Fasern erst, wenn ein Polymerisationsgrad von 300 bis 400 erreicht ist; dann zerfallen die Fasern bei schwachem Schütteln in immer kürzere Bruchstücke. Die Festigkeit der zerfallenen Fasern unterhalb des Polymerisationsgrades von 250 konnte mit den zur Verfügung stehenden Apparaturen nicht mehr gemessen werden. Von den verschiedenen abgebauten Hydro-cellulosen von einem Polymerisationsgrad über 250 wurde die Reißlast und Bruchdehnung im Schopper-Apparat²⁵⁾, die Knickbruchfestigkeit in der von E. Franz²⁶⁾ angegebenen Apparatur gemessen. Die für die Festigkeitseigenschaften gefundenen Werte sind in Tab. 3 und den Figuren 4a, b und c wiedergegeben. Dabei ist in Fig. 4a die Knickfestigkeit im logarithmischen Maßstab aufgetragen.

Nach Tab. 3 und Fig. 4 bestehen Zusammenhänge zwischen den Festigkeitseigenschaften der durch Säure-Einwirkung mehr oder weniger geschädigten Baumwolle und den Polymerisationsgraden ihrer Cellulosen. Der Verlauf der Kurven in Fig. 4, ist einander ähnlich, wenn man die Reißfestigkeit, die Dehnung und den Logarithmus der unter den angegebenen Bedingungen gemessenen Knickbruchfestigkeitswerte mit dem Polymerisations-

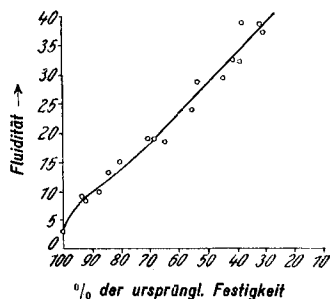


Fig. 3.

²⁴⁾ Journ. Text. Inst. **19**, T 389 [1928].

²⁵⁾ Die relative Luftfeuchtigkeit betrug hierbei etwa 90%.

²⁶⁾ E. Franz u. H. J. Henning, *Melliand Textilber.* **17**, 121 [1936]. Die Knickfestigkeit der Einzelfaser ein und desselben Fasermaterials unterscheidet sich häufig um Zehnerpotenzen, denn Faserschädigungen setzen die Knickfestigkeit stark herab. Zur Beurteilung der Faser wurden deshalb nur die höchsten Werte von 10 bzw. 20 Messungen herangezogen. Zur Messung wurde in jede Klemme eine Einzelfaser eingespannt. Anhängergewicht 0.5 g, Knickwinkel 180°, Knickzahl pro Min. etwa 200.

Tabelle 3.

Änderung von Knickbruchfestigkeit, Reißblast und Dehnung bei abnehmendem Polymerisationsgrad der Cellulose von mit 1-n. Säuren behandelter Baumwolle.

Baumwolle behandelt mit: (Zahl = Stdn.)	Polym.- Grad	Lücken- zahl ×10 ⁴	Knick- bruch- festigkeit	log Knick- bruch- festigkeit	Reißblast pro 2.4 den	Dehnung in %	Reißblast/log Knickbruch- festigkeit	Dehnung/log Knickbruch- festigkeit
Wasser 1	1650	6.07	6000	3.8	5.2	5.7	1.36	1.50
Wasser 6	1650	6.07	8500	3.9	4.7	6.2	1.21	1.59
Wasser 24	1650	6.07	7500	3.8	4.8	5.9	1.26	1.55
Wasser 120	1650	6.07	10500	4.0	5.3	5.5	1.32	1.38
Wasser 1226	1650	6.07	12000	4.1	4.8	6.1	1.17	1.49
Borsäure 1	1650	6.07	14000	4.2	4.4	5.5	1.05	1.31
Borsäure 6	1650	6.07	6000	3.8	4.3	5.3	1.13	1.39
Borsäure 24	1650	6.07	10000	4.0	5.1	4.4	1.27	1.10
Borsäure 120	1650	6.07	10500	4.0	4.6	6.2	1.15	1.55
Na-Bisulfit 1	1650	6.07	6000	3.8	5.3	6.1	1.39	1.60
Na-Bisulfit 6	1650	6.07	10000	4.0	4.2	6.2	1.05	1.55
Na-Bisulfit 24	1650	6.07	8000	3.9	4.3	5.8	1.10	1.48
Essigsäure 1	1650	6.07	9500	4.0	4.4	6.3	1.10	1.57
Essigsäure 6	1650	6.07	7000	3.8	4.2	5.2	1.10	1.37
Ameisensäure 1	1620	6.18	7000	3.8	4.7	4.9	1.24	1.29
Essigsäure 24	1580	6.33	8000	3.9	4.2	5.0	1.08	1.28
Ameisensäure 6	1570	6.37	7000	3.8	4.5	5.0	1.18	1.31
Na-Bisulfit 120	1530	6.54	8000	3.8	4.9	5.5	1.29	1.45
Phosphorsäure 1	1480	6.76	5000	3.7	5.0	4.9	1.35	1.32
Phosphorsäure 6	1420	7.05	9000	4.0	4.5	5.1	1.12	1.27
Borsäure 1226	1390	7.20	5500	3.7	3.7	4.8	1.00	1.30
Na-Bisulfat 1	1330	7.33	8500	3.9	4.2	5.0	1.08	1.28
Ameisensäure 24	1270	7.87	5500	3.7	4.1	5.0	1.11	1.35
Schwefelsäure 1	1230	8.14	7000	3.8	3.9	4.6	1.03	1.21
Essigsäure 120	1140	8.78	8000	3.9	4.3	4.6	1.10	1.18
Na-Bisulfit 1226	990	10.1	6500	3.8	4.4	5.0	1.16	1.32
Phosphorsäure 24	965	10.3	6500	3.8	3.9	4.5	1.03	1.18
Na-Bisulfat 6	905	11.1	5500	3.7	3.9	4.6	1.05	1.25
Ameisensäure 120	900	11.1	6000	3.8	4.1	5.2	1.08	1.37
Salpetersäure 1	825	12.1	7000	3.8	3.5	5.2	0.92	1.37
Salzsäure 1	790	12.7	5500	3.7	3.5	4.8	0.95	1.30
Schwefelsäure 6	700	14.3	4000	3.6	3.2	4.8	0.89	1.33
Essigsäure 1226	670	15.0	3500	3.5	3.0	4.8	0.86	1.37
Phosphorsäure 120	645	15.5	950	3.0	3.1	4.0	1.03	1.33
Na-Bisulfat 24	630	15.9	1450	3.2	2.8	4.2	0.88	1.31
Salpetersäure 6	480	20.8	120	2.1	2.3	3.3	1.10	1.57
Salzsäure 6	445	22.5	110	2.0	1.8	3.0	0.90	1.50
Schwefelsäure 24	445	22.5	200	2.3	1.4	3.2	0.61	1.39
Ameisensäure 1226	395	25.3	100	2.0	2.6	2.8	1.30	1.40
Na-Bisulfat 120	350	28.8	14	1.1	1.2	2.3	1.09	2.09
Salpetersäure 24	275	36.4	3	0.5	0.5	1.0	1.00	2.00
Salzsäure 24	270	37.4	2	0.3	0.4	0.8	1.33	2.66
Phosphorsäure 1226	260	38.9	2	0.3	< 0.5	< 1	—	—
Schwefelsäure 120	245	40.7	1	0.0	< 0.5	< 1	—	—
Salpetersäure 120	175	57.2	< 1	—	< 0.5	< 1	—	—
Na-Bisulfat 1226	175	57.8	< 1	—	< 0.5	< 1	—	—
Salzsäure 120	175	57.8	< 1	—	< 0.5	< 1	—	—
Schwefelsäure 1226	160	63.0	< 1	—	< 0.5	< 1	—	—
Salpetersäure 1226	155	65.4	< 1	—	< 0.5	< 1	—	—
Salzsäure 1226	150	65.8	< 1	—	< 0.5	< 1	—	—

Verhältnis: Mittel

11

14

grad vergleicht. Diese Feststellung gilt nur für die nach dem beschriebenen Verfahren abgebauten Baumwollen; nur bei diesen Hydro-cellulosen laufen die Faserschädigungen, also die Verminderung der mechanischen Eigenschaften, mit dem Abbau der Fadenmoleküle parallel.

Aus den Messungen geht hervor, daß die Reißfestigkeit und Dehnung der abgebauten Fasern sich weniger rasch verringert als die Knickbruchfestigkeit; wird z. B. eine Cellulose vom Polymerisationsgrad 700 auf 250 abgebaut,

so verändert sich die Knickbruchfestigkeit im Verhältnis von etwa 5000:1, die Reißfestigkeit wie etwa 8:1, die Dehnung wie 6:1. Auch die meisten Kupfer- und Viscoseseiden, deren Cellulose einen Polymerisationsgrad von 350—500 besitzt, unterscheiden sich in der Reißfestigkeit und Dehnung nur wenig von den natürlichen Faser-cellulosen, die einen Polymerisationsgrad von über 2000 besitzen²⁷⁾. Dagegen ist die Knickbruchfestigkeit der Kunstfasern wesentlich geringer²⁸⁾.

Aus dem Kurvenverlauf der Fig. 4 erkennt man, daß die verschiedenen Festigkeitseigenschaften sich nicht proportional, sondern nur funktionell mit dem Polymerisationsgrad ändern. Man ersieht weiter, daß Baumwolle beim Abbau bis zu einem Polymerisationsgrad von 700—800 keine wesentliche Einbuße der Festigkeitseigenschaften erfährt; diese nehmen erst rasch ab, wenn der Polymerisationsgrad unter 600 sinkt.

Auch bei Kunstfasern erhält man nach den bisherigen Versuchen ähnliche Ergebnisse; danach ist es, um Kunstfasern mit brauchbaren Festigkeitseigenschaften zu erhalten, nicht notwendig, daß diese den gleichen hohen Polymerisationsgrad wie die Naturfasern besitzen; denn die Reißfestigkeit und Bruchdehnung der Kunstseiden, die einen Polymerisationsgrad von 500 und mehr besitzen, sind von denjenigen der Baumwolle wenig verschieden. Einzig die Knickbruchfestigkeit erfährt bei Erhöhung des Polymerisationsgrades eine wesentliche Verbesserung. Diese Feststellung ist für die Kunstseidenindustrie von Interesse, da die Herstellung von sehr hochmolekularen Kunstseiden mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist²⁹⁾.

Nach den vorstehenden Untersuchungen sind also die Festigkeitseigenschaften der natürlichen und künstlichen Fasern eine makromolekulare Eigen-

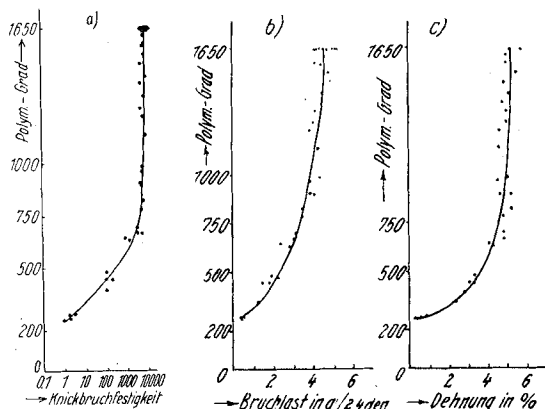


Fig. 4. Festigkeit und Polymerisationsgrad bei Baumwolle.]

²⁷⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. 526, 72 [1936].

²⁸⁾ Die Knickbruchfestigkeit wird auch von dem Querschnitt der Faser beeinflusst.

²⁹⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. 526, 72 [1936]; H. Staudinger, Mel- liand Textilber. 18, 53 [1937].

schaft; sie sind durch die Länge der Makromoleküle, weiter aber auch durch deren Anordnung in der festen Cellulose bedingt²⁹⁾. Man kann dieses Ergebnis so deuten, daß für die Verminderung der Festigkeitseigenschaften die Zahl der Lücken zwischen den Fadenmolekülen in der Faserlängsrichtung verantwortlich ist. Die „Lückenzahl“ einer Faser ist aber umso größer, je kürzer die Makromoleküle sind, sie ist umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad. Es ist von Interesse, auch die Zusammenhänge zwischen Lückenzahl und Festigkeitseigenschaften bei den polymerhomologen Hydro-cellulosen zu untersuchen. Trägt man Reißfestigkeit, Dehnung und Logarithmus der Knickbruchfestigkeit graphisch gegen die „Lückenzahl“ auf, so nehmen nach folgenden Kurven die Festigkeitseigenschaften etwa proportional mit der Lückenzahl ab. Man sieht aus der graphischen Darstellung weiter, daß bei der Lückenzahl 0, also bei einer Cellulose mit unendlich langen Ketten, die Festigkeit der Baumwolle nicht wesentlich höher wäre als die der untersuchten vom Polymerisationsgrad 1650.

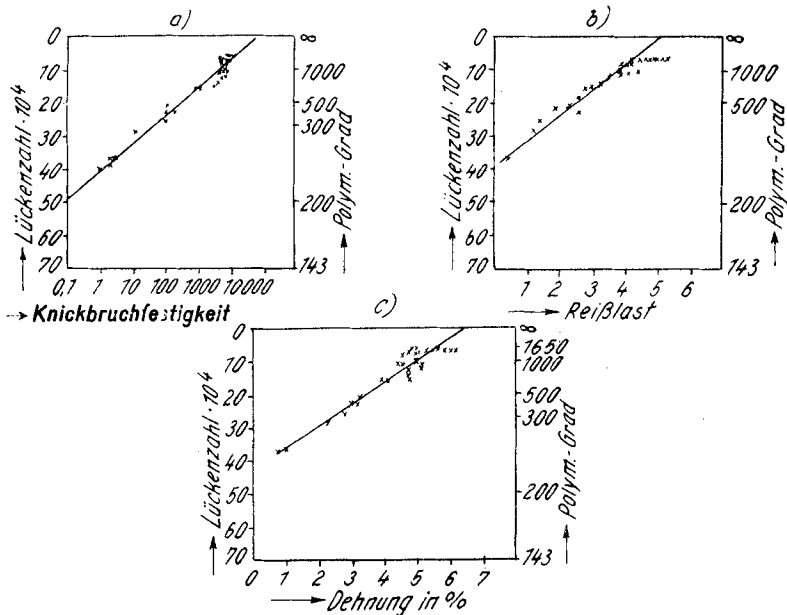


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Knickbruchfestigkeit, Reißlast und Dehnung.

III) Über den makromolekularen Bau der Kolloidteilchen der Cellulose in alkalischer Lösung.

In früheren Arbeiten wurde durch Untersuchung der Viscosität von Cellulose-Lösungen in Schweizers Reagens bei verschiedener Konzentration und Temperatur nachgewiesen, daß in diesem Lösungsmittel die Cellulose makromolekular und nicht micellar gelöst ist³⁰⁾. Diese Feststellung wurde weiter dadurch gestützt, daß Cellulosen in polymeranaloge Celluloseacetate und letztere wieder in die Ausgangscellulosen übergeführt werden

³⁰⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930].

konnten³¹⁾. Trotz dieser Ergebnisse wird auch in der neuesten Literatur vielfach die Auffassung vertreten, daß die Cellulosepartikelchen in Lösungen von Kupferammoniak oder Natronlauge Micellen und nicht Makromoleküle seien³²⁾. So sagt z. B. Th. Lieser in einer kürzlich erschienenen Arbeit³³⁾:

„In Zusammenfassung der in dieser Experimentaluntersuchung gemachten Feststellungen sei als wesentlichste die hervorgehoben, daß die Cellulose in Viscose und Kupferoxydammoniak micellare Lösungen, in organischen Basen und anorganischen Säuren Lösungen mit noch nicht sicher entscheidbarem Charakter bildet.“

Diese Ansicht wird von dem Autor damit begründet, daß Cellulose nicht die gleiche Zahl Kupfer- bzw. Xanthogenatgruppen je Grundmolekül bindet wie Glucose selbst. Nach seiner Auffassung sind die Glucosereste der Cellulose, die sich nicht an der Umsetzung beteiligen, im Innern der Micelle gelagert. Diese Beobachtungen tragen aber zu den obigen Ergebnissen, zu denen Th. Lieser leider keine Stellung nimmt, nichts Neues bei; denn hochmolekulare Stoffe zeigen häufig ein anderes Verhalten als entsprechend gebaute niedermolekulare.

Durch die oben angeführten Untersuchungen ist der makromolekulare Bau der Kolloidteilchen von Cellulose in Schweizers Reagens bewiesen. Über den Lösungszustand der Cellulose in Alkalilaugen ist dagegen noch wenig bekannt. Schon früher wurden von H. Scholz³⁴⁾ Lösungen von stark abgebauten Cellulosen vom Polymerisationsgrad 1—10 in Schweizers Reagens und Natronlauge untersucht und festgestellt, daß die spezif. Viskosität gleichprozentiger Lösungen in beiden Lösungsmitteln ungefähr dieselbe ist; daraus wurde geschlossen, daß in beiden Lösungsmitteln die abgebaute Cellulose molekular gelöst ist, wie das für solche niedermolekularen Stoffe ohne weiteres zu erwarten ist. Höhermolekulare Cellulosen wurden damals nicht untersucht. Aus den Arbeiten von S. M. Neale³⁵⁾, G. Davidson³⁶⁾ und anderen Forschern³⁷⁾ geht hervor, daß auch solche Cellulosen von Natronlauge und Lithionlauge bei geeigneter Konzentration und bei tiefer Temperatur gelöst werden. Bei tiefer Temperatur ist die Löslichkeit der Cellulose weit größer als bei höherer, wohl deshalb, weil bei tiefer Temperatur die Salze beständiger sind, während sie bei höherer Temperatur hydrolysiert werden. So lassen sich in 2.5-n., also 10-proz. Natronlauge noch Cellulosen vom Polymerisationsgrad 300 in der Kälte lösen. Weit besser als Natronlauge löst eine 8-proz. Lithiumhydroxyd-Lösung, in der noch Cellulosen vom Polymerisationsgrad 470 in Lösung gebracht werden können³⁸⁾.

³¹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, l. c. Buch, S. 475; H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

³²⁾ vergl. z. B. Mc Bain, Ind. engin. Chem. **28**, 470 [1936]; Nature **1935**, 1033.

³³⁾ A. **528**, 291 [1937].

³⁴⁾ Buch, S. 492.

³⁵⁾ Journ. Text. Inst. **20**, T 373 [1929]; Shirely Inst. **8**, 87 [1929]; Journ. Text. Inst. **21**, T 225 [1936].

³⁶⁾ Shirely Inst. **13**, 1 [1934]; Journ. Text. Inst. **25**, T 174 [1934]; **27**, T 112 [1936].

³⁷⁾ B. Birtwell, D. A. Clibbens u. A. Geake, Journ. Text. Inst. **19**, T 349 [1928].

³⁸⁾ Es ist weiter im hiesigen Institut von J. Jurisch beobachtet worden, daß in Natronlauge umgefällte Cellulosen vom Polymerisationsgrad über 1000 noch löslich sind, falls diese nicht vorher getrocknet werden. Vergl. auch Th. Lieser, A. **528**, 279 [1937].

Tabelle 4.

Vergleich der Viscosität von hemi- und meso-kolloiden Hydro-cellulosen in Schweizer-Lösung, 2.8-n. Natronlauge und 2.5-n. Lithionlauge.

Art der Cellulose	Schweizers Reagens			NaOH	LiOH	Verhältnis der η_{sp}/c_{gm} -Werte η_{sp}/c_{gm} in Schweizers Reagens = 1	
	Mol.-Gew. $K_m =$ $5 \cdot 10^{-4}$	Polym.- Grad	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	NaOH	LiOH
Cellulose aus Cellulose- acetat durch Verseifen	12400	77	6.2	7.3	7.1	1.20	1.12
	13200	82	6.6	7.7	7.1		
	12400	77	6.2	7.9			
Hydro-cellulose aus Roh- baumwolle mit 15-proz. H_2SO_4 abgebaut	24400	150	12.2	15.4	17.0	1.17	1.29
	28400	175	14.2		17.2		
Hydro-cellulose aus Watte mit 15-proz. H_2SO_4 abgebaut	33400	205	16.7	16.1	14.6	1.00	0.91
	33600	205	16.8	17.2	15.6		
Hydro-cellulose aus Watte mit 14-proz. H_2SO_4 abgebaut	39000	240	19.5	20.6	20.4	1.07	1.04
				21.1			
Hydro-cellulose aus Watte mit 95-proz. Ameisensäure abge- baut	37600	230	18.8	23.8	23.0	1.20	1.16
	41800	260	20.9				
Hydro-cellulose aus Watte mit Eisessig ab- gebaut	43200	265	21.6	26.8	27.2	1.22	1.23
	47200	290	23.6	28.2	28.4		
Hydro-cellulose aus Watte mit 8-proz. H_2SO_4 abgebaut	52400	325	26.2	25.0	28.0	0.96	1.07
Hydro-cellulose aus Watte mit 3-proz. H_2SO_4 abgebaut	77600	475	38.8	unlös.	45.2	—	1.16

Es wurde die spezif. Viscosität von Lösungen von Hydro-cellulosen, also von mit Säuren abgebauten Baumwollen vom Polymerisationsgrad 80—470 in Schweizers Reagens, 2.8-n. Natronlauge, und 2.5-n. Lithionlauge gemessen. Die Fehler bei diesen Messungen sind in der Regel erheblich, da nicht nur die Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens, sondern auch die in Natronlauge und Lithiumlauge außerordentlich sauerstoff- und lichtempfindlich sind. Solche Messungen müssen deshalb unter Ausschluß von Luft und Licht ausgeführt werden. In Alkalien sind die höhermolekularen, besonders die umgefällten und scharf getrockneten Hydro-cellulosen nur schwer in Lösung zu bringen. Leichter als beim Stehenlassen und Schütteln kann man Lösung erreichen, wenn man die in einem Meßkölbchen befindlichen Hydro-cellulosen bis zum Ausfrieren der Lauge abkühlt. Durch mehrmaliges Ausfrieren und Wiederauftauen geht die Cellulose allmählich in Lösung. Bei hochmolekularen Produkten vom Polymerisationsgrad 200—500

muß diese Operation bis 50-mal wiederholt werden³⁹⁾. Der Polymerisationsgrad der Cellulose wird durch dieses Ausfrieren nicht geändert, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten. Die Viscosität der Lösung wurde in einem Ost-Ostwaldschen Überlaufviscosimeter unter Licht- und Luftausschluß bestimmt. Vergleicht man nun die Viscosität gleichkonzentrierter Cellulose-Lösungen, so zeigt sich, daß für Produkte bestimmten Polymerisationsgrades das Verhältnis der Viscositäten in allen drei Lösungsmitteln annähernd dasselbe ist.

In der Regel ist sie in Natron- und Lithionlauge gleich hoch, und zwar etwa 10—20% höher als in Schweizers Reagens. Diese Untersuchungen beweisen, daß der Lösungszustand der Cellulosen mindestens bis zum Polymerisationsgrad 470 in allen drei Lösungsmitteln der gleiche ist, und da die Cellulose in Schweizers Reagens molekular gelöst ist, muß dieses auch in den Alkalilaugen der Fall sein. Man kann nun weiter auch aus diesen Messungen die K_m -Konstante für Cellulose in Natronlauge errechnen. Diese muß sich zu der bekannten K_m -Konstante für Cellulose in Schweizers Reagens verhalten wie die spezif. Viscositäten gleichprozentiger Lösungen. Da die K_m -Konstante der Cellulose in Schweizer-Lösung $5.0 \cdot 10^{-4}$ ist⁴⁰⁾, ergibt sich für Cellulose in Lauge⁴¹⁾ eine K_m -Konstante von etwa $5.5 \cdot 10^{-4}$.

274. H. Staudinger und G. V. Schulz: Über hochpolymere Verbindungen, 165. Mitteil.¹⁾: Osmotische Messungen an Celliten in Eisessig.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 23. Juni 1937.)

Seit einiger Zeit veröffentlichen Hess und Ulmann²⁾ für Cellulose-Derivate Molekulargewichte, die sie mit Hilfe der Methode der isothermen Destillation bestimmen. Danach sollen Cellite in sehr verdünnten Eisessig-Lösungen (etwa 0.05 bis 0.2%) bis zu $(C_6)_2$ -Einheiten aufgespalten sein. Bei Erhöhung der Konzentration sollen sich diese Einheiten zusammenlagern, und zwar im Verhältnis ganzer Vielfacher von $(C_6)_2$. Während schon diese Behauptungen mit allen sonstigen Erfahrungen auf dem Cellulosegebiet in Widerspruch stehen, erscheint die von Hess und Ulmann vertretene Annahme, daß der Übergang des einen in den nächsthöheren Assoziationszustand nicht innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches, sondern jeweils bei einer ganz bestimmten Konzentration erfolgen soll, völlig unverständlich.

³⁹⁾ Die Lösungen sind häufig anfänglich trüb und werden durch das Abkühlen und Auftauen allmählich klar.

⁴⁰⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

⁴¹⁾ Über das abweichende Verhalten einiger Kunstseiden wird an anderer Stelle berichtet.

¹⁾ 164. Mitteil.: E. Sauter, Ztschr. physik. Chem. [B] im Druck. Zugleich 25. Mitteil. über Cellulose; 24. Mitteil. vergl. H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1565 [1937].

²⁾ vergl. etwa M. Ulmann u. K. Hess, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934]; **68**, 134 [1935]; ferner M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe, Dresden und Leipzig, 1936.