

### 307. Kurt Hess und Josef Gundermann: Über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Cellulosefasern (Bildung von Ammoniak-Cellulose I, Ammoniak-Cellulose II und Cellulose III).

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

(Eingegangen am 5. Juli 1937.)

#### 1) Einleitung.

Cellulosefasern reagieren in Berührung mit flüssigem Ammoniak unter Erhaltung der Faserstruktur bei völliger Veränderung des Gitterbaues. Nach den bisherigen Untersuchungen von K. Hess und C. Trogus<sup>1)</sup> sowie von A. J. Barry, F. C. Peterson und A. J. King<sup>2)</sup> zeigen die Fasern nach der Einwirkung von Ammoniak in Abhängigkeit von der weiteren Behandlung verschiedenartige Röntgendiagramme, deren Beziehungen zueinander bisher noch wenig übersichtlich sind. Zur weiteren Klärung der Verhältnisse war es notwendig, die Röntgenaufnahmen der Fasern direkt unter flüssigem Ammoniak durchzuführen, um die sich offenbar zwischen Ammoniak und Cellulose primär bildende Verbindung unter einwandfreien Bedingungen kennenzulernen und gegenüber Produkten sekundärer Umwandlung und weitergehender Zersetzung genügend sicher abzugrenzen.

Wir berichten im folgenden über derartige Versuche.

#### 2) Versuchsführung bei den Röntgenaufnahmen.

a) Versuche bei Raumtemperatur. Ein Keesom-Röhrchen der üblichen Abmessung ( $\varnothing \sim 1$  mm, Wandstärke  $\sim 0.01$  mm) wird mit einem passenden Bündel von Ramiefasern beschickt und an ein weiteres Zuleitungsrohr angeschmolzen. Nach dem Eintauchen des Röhrchens in ein Kältebad (etwa 78°, Aceton-Kohlensäure) wird wasserfreies Ammoniak so auf die Fasern kondensiert, daß das Röhrchen bis etwa  $\frac{3}{4}$  mit flüssigem Ammoniak gefüllt und das Faserbündel vollkommen damit bedeckt ist. Nach dem Abschmelzen des Keesom-Röhrchens an der weiteren Stelle wird auf Zimmertemperatur erwärmt, das Röhrchen in üblicher Weise auf die Blende der Faserkamera befestigt und mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung belichtet.

Zu der einfachen Versuchsanordnung bei der Präparierung des Röhrchens wurden wir durch die günstigen Ergebnisse angeregt, die sich bei der Prüfung derartiger Röhrchen auf Druckbeanspruchung ergeben hatten, und worüber an anderer Stelle weitere Einzelheiten mitgeteilt werden<sup>3)</sup>.

In Abbild. 2 ist ein in dieser Weise gewonnenes Faserdiagramm beispielsweise wiedergegeben. Die Versuche sind gut reproduzierbar. Ein Unterschied bei Verwendung von lufttrockenen Fasern und von bei 100° über P $_2$ O $_6$  getrockneten Fasern wurde nicht beobachtet.

b) Versuche bei tiefer Temperatur. Im Laufe der Untersuchung des Temperatureinflusses im System Cellulose-Ammoniak erwies es sich als notwendig, die Durchstrahlung der Fasern auch bei der Temperatur vorzunehmen, bei der das Ammoniak auf die Fasern kondensiert worden war, ohne daß zwischendurch dem System Gelegenheit gegeben war, sich auf höhere Temperatur zu erwärmen, weil nämlich, wie im folgenden näher ausgeführt wird, zwischen  $-20^\circ$  und  $-30^\circ$  eine Modifikationsänderung der primär gebildeten NH $_3$ -Cellulose eintritt, die, einmal erfolgt, nur schwierig und unvollständig

<sup>1)</sup> B. 68, 1986 [1935].

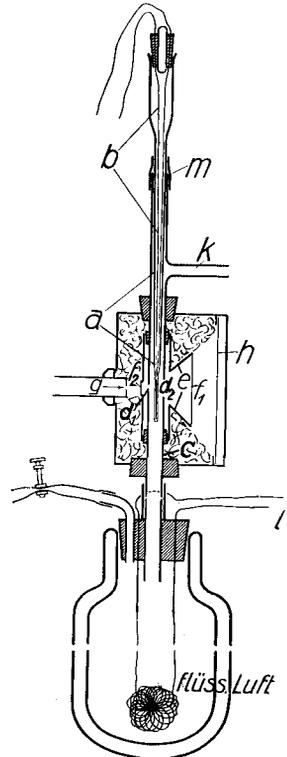
<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 58, 333 [1936].

<sup>3)</sup> Abhandl. in Vorbereitung.

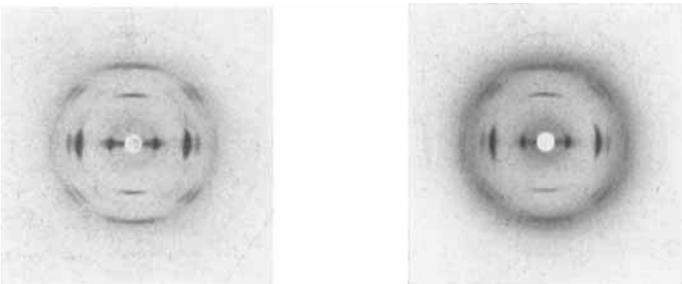
wieder rückwärts verläuft. Für derartige Aufnahmen bewährte sich die in Abbild. 1 wiedergegebene Anordnung. a: Keesom-Röhrchen mit weiterem Ansatz und Faserbündel; b: Thermoelement (Lötstelle ragt bis zum Faserbündel in das Keesom-Röhrchen); c: ~1 cm weites Kühlrohr, das am unteren Ende in ein Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft endigt; d<sub>1</sub> u. d<sub>2</sub>: Ein- und Austrittsfenster (offene Bohrungen) für die Röntgenstrahlen im Kühlrohr c; e: Schutzgehäuse gegen Luftfeuchtigkeit; f<sub>1</sub> u. f<sub>2</sub>: Fenster aus Acetatfolie (Dicke 0,025 mm); g: Primärstrahlblende; h: ebener Röntgenfilm; i: elektrische Heizung für das Kühlbad.

Die Temperierung des Präparates erfolgt durch einen kalten Luftstrom, der durch die elektrische Heizung i aus der flüssigen Luft erzeugt und reguliert wird. Die Kühlluft tritt bei k aus. Durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn am Rohr k läßt sich der Luftstrom an der Austrittsstelle beliebig drosseln und so in dem gekühlten Raum ein regulierbarer Überdruck erzeugen, der bei evtl. Undichtigkeiten des Schutzgehäuses einem Eindringen feuchter Außenluft entgegenwirkt. Durch senkrechte Verschiebung des Keesom-Röhrchens a mit dem Thermoelement b mit Hilfe des Gummischlauchverschlusses m wird festgestellt, daß in dem kritischen Teil des Kühlrohres c (d. h. in der Nähe der Fenster d<sub>1</sub> und d<sub>2</sub>) die Temperatur praktisch konstant ist. Durch Regulieren der Heizung i läßt sich jede gewünschte Temperatur einstellen und bei entsprechender Kontrolle mit beliebiger Genauigkeit stundenlang konstant halten. Unter den angegebenen Verhältnissen genügte 1 l flüssige Luft, um eine Temperatur von -50° 6—7 Stdn. konstant zu halten.

Bei der Durchführung der Versuche ist es aus dem oben angegebenen Grund notwendig, zuerst die Kühlung auf die gewünschte Temperatur einzustellen und erst dann Ammoniak auf die Fasern zu kondensieren, und zwar so langsam, daß die gewählte Temperatur durch die freiwerdende Kondensationswärme des Ammoniaks nicht überschritten wird (während der Kondensation dauernd die Temperatur durch das Thermoelement kontrollieren!). Etwa eine halbe Stunde nach beendeter Kondensation wird mit der Röntgenaufnahme begonnen, Belichtungszeit 6—12 Stdn.



Abbild. 1. Faserkamera für Röntgenaufnahmen bei tiefen Temperaturen.

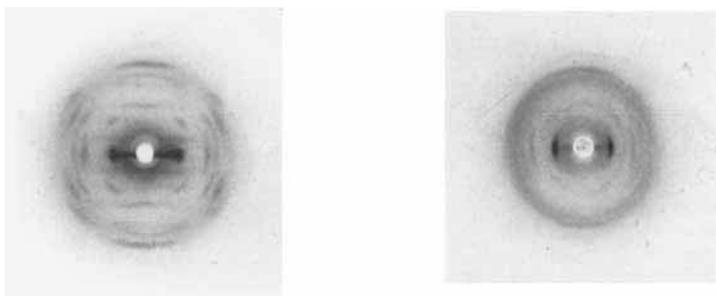


Abbild. 2. Röntgen-Faserdiagramm von NH<sub>3</sub>-Cell I;  
 a) aus natürlicher Ramiefaser (6 Stdn. belichtet)      b) aus mercerisierter Ramie (18 Stdn. belichtet)

In Abbild. 3 ist das Röntgendiagramm des Systems bei einer Temperatur unter  $-40^{\circ}$  wiedergegeben.

Die beschriebene Versuchsanordnung ermöglicht es auch, das flüssige Ammoniak bei der tiefen Reaktionstemperatur von der Faser abzupumpen und dann das Reaktionsprodukt bei derselben Temperatur zu durchstrahlen.

Die für die Aufklärung der Zusammenhänge notwendigen Röntgenaufnahmen der Abbauprodukte bei Raumtemperatur wurden mit den gewöhnlichen Faserkameras in der üblichen Weise durchgeführt.



Abbild. 3. Röntgen-Faserdiagramm von  $\text{NH}_3$ -Cell II;  
 a) aus natürlicher Ramiefaser (12 Stdn. belichtet)      b) aus mercerisierter Ramie (3 Stdn. belichtet)

### 3) Versuchsergebnisse.

#### a) Bildung von $\text{NH}_3$ -Cell I und $\text{NH}_3$ -Cell II.

Die röntgenographische Untersuchung hat ergeben, daß natürliche Cellulose-Fasern (Ramie) in Berührung mit flüssigem Ammoniak zwei von der Temperatur abhängige Additionsverbindungen mit  $\text{NH}_3$  ergeben, die sich im Gitterbau völlig voneinander unterscheiden. Abbild. 2 zeigt das Diagramm der bei höherer Temperatur beständigen Form ( $\text{NH}_3$ -Cell I, Vermessungsergebnis in Tab. 1) und Abbild. 3 das Diagramm der bei tiefer Temperatur beständigen Form ( $\text{NH}_3$ -Cell II, Vermessung in Tab. 2).

Verbindung I besitzt eine Faserperiode von  $10.3 \text{ \AA}$ . Von einer Wiedergabe der Indizierungsversuche sei abgesehen, da die Verhältnisse trotz der sehr klaren Röntgendiagramme nicht eindeutig genug sind.

Verbindung II hat eine Faserperiode von  $15.2 \text{ \AA}$ . Die Verbindung läßt sich mit ziemlicher Sicherheit trigonal bzw. hexagonal indizieren<sup>4)</sup>, wobei sich die Gitterdimensionen der hexagonalen Zelle zu  $a = c = 14.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.20 \text{ \AA}$  (Faserachse),  $\beta = 60^{\circ}$  ergeben. Daraus berechnet sich ein EK-Volumen von  $2764 \text{ \AA}^3$ .

Bei einem angenommenen Verhältnis von  $6 \text{ NH}_3$  je  $1 \text{ C}_6$ , das angesichts der trigonalen Symmetrie und der recht häufig bei Ammoniakaten vorkommenden Koordinationszahl 6 nicht unwahrscheinlich ist, ergeben sich bei einer Dichte von 1.42 in der Zelle  $9 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_3)_6$ . Da auf Grund der Faserperiode von  $15.20 = 3 \times 5.06 \text{ \AA}$  sicher je 3  $\text{C}_6$ -Gruppen in Richtung der Faserachse hintereinander geschaltet sind, so erhält man bei  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, 6 \text{ NH}_3)_3$  für die Zahl  $n$  den Wert 3.

<sup>4)</sup> vergl. hierzu J. Gundermann, Ztschr. physik. Chem., im Druck; dort auch weitere Einzelheiten über die Gitterauswertung.

Tabelle 1.

Röntgen-Faserdiagramme von NH<sub>3</sub>-Cell I aus natürlicher Cellulose (Ramie) und Hydrat-cellulose (mercerisierte Ramie).

Interferenz	Intensität		d in Å	
	nat. Cell.	Hydratc.	nat. Cell.	Hydratc.
A <sub>1</sub> .....	s. st.	s. st.	10.52	10.52
A <sub>2</sub> .....	ss. st.	s. s. st.	4.61	4.60
A <sub>3</sub> .....	m.	m. st.	3.90	3.90
A <sub>4</sub> .....	s. s. sch.	m. st.—sch.	3.47	
A <sub>5</sub> .....	m. st.	s. sch.	3.12	3.14
A <sub>6</sub> .....	s. sch.	m. st.	2.52	2.53
A <sub>7</sub> .....	m. st.		2.34	2.35
I <sub>0</sub> .....	s. s. sch.		10.35	
I <sub>1</sub> .....	s. sch.	s. sch.	4.26	4.21
II <sub>0</sub> .....	m. st.	st.	5.16	5.18
II <sub>1</sub> .....	s. sch.	s. s. sch.	4.22	4.19
II <sub>2</sub> .....	m.	m. st.	3.51	3.53
II <sub>3</sub> .....	m.	m. st.—st.	3.28	3.28
II <sub>4</sub> .....	s. s. sch.		2.91	
III <sub>1</sub> .....	m. st.	m. st.—st.	3.35	3.35
III <sub>2</sub> .....	s. sch.		2.79	
III <sub>3</sub> .....	s. s. sch.		2.61	
IV <sub>0</sub> .....	sch.—m. st.	sch.	2.54	2.56
IV <sub>1</sub> .....	sch.	s. sch.	2.35	2.35
IV <sub>2</sub> .....	sch.—m. st.	s. sch.	2.26	2.28
IV <sub>3</sub> .....	sch.—m. st.	sch.	2.17	2.19
IV <sub>4</sub> .....	s. sch.		1.96	
		Faserperiode:	~ 10.3 Å	~ 10.3 Å

Tabelle 2.

Röntgen-Faserdiagramme von NH<sub>3</sub>-Cell II aus natürlicher Cellulose (Ramie) und Hydrat-cellulose (mercerisierte Ramie).

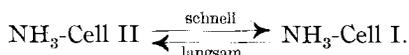
Interferenz	Intensität		d in Å		Indizierung orthohexagonal
	nat. Cell.	Hydratc.	nat. Cell.	Hydratc.	
A <sub>1</sub> .....	s. s. st.	s. s. st.	7.28	7.31	(200) (130)
A <sub>2</sub> .....	m. st.	m. st.	4.18	4.17	(060) (330)
A <sub>3</sub> .....	sch.	sch.	3.62	3.65	(400) (260)
A <sub>4</sub> .....	sch.		2.73		(190) (460) (530)
I <sub>1</sub> .....	sch.		6.57		(201) (131)
I <sub>2</sub> .....	s. sch.		4.02		(061) (331)
II <sub>1</sub> .....	m. st.	sch.	5.22	5.30	(202) (132)
II <sub>2</sub> .....	m. st.	sch.	3.66	3.66	(062) (332)
II <sub>3</sub> .....	m. st.	m. st.	3.25	3.27	(402) (262)
III <sub>0</sub> .....	m. st.	s. sch.	5.10	4.97	(003)
III <sub>1</sub> .....	m. st.	sch.	2.96	3.00	(403) (263)
IV <sub>1</sub> .....	s. sch.		3.33		(204) (134)
IV <sub>2</sub> .....	s. sch.		2.22		(194) (464) (534)
V <sub>1</sub> .....	s. st.	s. st.	2.95	2.97	(025) (115)
V <sub>2</sub> .....	sch.		2.47		(065) (335)
VI <sub>0</sub> .....	m. st.	m. st.—st.	2.53	2.54	(006)
		Faserperiode:	~ 15.20 Å	~ 15.2 Å	

b) Über die Umwandlung der beiden Formen von Ammoniak-Cellulose ineinander.

Temperatur: Der genaue Temperaturpunkt, bei dem die Umwandlung der beiden  $\text{NH}_3$ -Cellulosen ineinander erfolgt, läßt sich vorerst noch nicht angeben. Nach den bisherigen Versuchen dürfte er zwischen  $-20^\circ$  und  $-30^\circ$  liegen. Zur Bestimmung des Umwandlungspunktes wurden auch Erwärmungskurven zwischen  $-70^\circ$  und  $0^\circ$  aufgenommen, in denen aber bisher kein ausgeprägter Haltepunkt beobachtet werden konnte. Die Umwandlungswärme dürfte auf Grund der bisherigen Meßgenauigkeit unserer Versuchsanordnung unter 5 cal/g Cellulose liegen.

Reversibilität: Während sich die Umwandlung von  $\text{NH}_3$ -Cell II in  $\text{NH}_3$ -Cell I beim Überschreiten des Umwandlungspunktes mit sehr großer Geschwindigkeit vollständig vollzieht, ist der umgekehrte Vorgang auf Grund der Röntgenuntersuchung nur andeutungsweise zu erkennen.

Präparate von  $\text{NH}_3$ -Cell I, die nach der obigen Vorschrift im abgeschmolzenen Keesom-Röhrchen unter flüssigem Ammoniak erhalten waren, wurden vergleichsweise zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei  $-50^\circ$  und tiefer durchstrahlt. Dabei ergab sich in allen Fällen im wesentlichen das Röntgendiagramm der  $\text{NH}_3$ -Cell I. Bei den Tieftemperaturaufnahmen trat aber neben den unveränderten Interferenzen der Verbindung I die Hauptinterferenz  $A_1$  der Verbindung II zwar schwach, aber deutlich erkennbar auf. Man muß daraus folgern, daß die Umkehrung der Reaktion, wie zu erwarten, grundsätzlich möglich ist, sich jedoch nur sehr langsam vollzieht. Voraussichtlich wird die Umwandlung I  $\rightarrow$  II vollständiger, wenn die Präparate nur wenige Grade unterhalb des Umwandlungspunktes vor der Durchstrahlung längere Zeit getempert werden. Aus den bisherigen Versuchen geht jedenfalls schon sicher hervor, daß die Umwandlung der beiden Formen ineinander reversibel ist entsprechend:



Diese Umwandlung kann entweder als enantiotrope Polymorphie (gleiche chemische Zusammensetzung beider Verbindungen) oder als Umwandlung zweier Ammoniakate mit verschiedenem Ammoniakgehalt aufgefaßt werden, worüber sich vorerst noch keine weiteren Aussagen machen lassen.

Schnell und vollständig läßt sich  $\text{NH}_3$ -Cell I in  $\text{NH}_3$ -Cell II verwandeln, wenn man Verbindung I zunächst vollkommen von Ammoniak befreit und die Fasern dann unterhalb von  $-30^\circ$  wie angegeben erneut mit Ammoniak behandelt.

c) Über die Zersetzung der Ammoniak-Verbindungen und über die Bildung der Cellulose III.

Zersetzen durch Abpumpen des Ammoniaks: Genaue Dampfdruckkurven der beiden Verbindungen sind noch nicht bekannt. Versuche, das Ammoniak von Verbindung II innerhalb ihres Temperatur-Existenzgebietes abzupumpen, führten nicht zum Ziel. In der auf S. 1789 beschriebenen Weise wurde ein Präparat von  $\text{NH}_3$ -Cell II hergestellt und unterhalb von  $-40^\circ$  das Ammoniak unter Zwischenschalten einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle durch eine Hg-Diffusions-Pumpe abgepumpt (2 Stdn. bei  $10^{-4}$  mm Druck). Anschließend wurde bei derselben Temperatur durchstrahlt. Das erhaltene Röntgendiagramm entspricht dem der  $\text{NH}_3$ -

Cell II, nur sind die Interferenzen unschärfer geworden. Der Ammoniak-Zersetzungsdruck der Verbindung II ist demnach unterhalb  $-40^{\circ}$  kleiner als  $10^{-4}$  mm Hg.

Bei Raumtemperatur zerfällt die Ammoniak-Cellulose, die bei dieser Temperatur als Verbindung I vorliegt, vollständig. Dabei entstehen nicht ohne weiteres Zersetzungsprodukte mit reproduzierbarem Röntgendiagramm. Um eindeutige, reproduzierbare Verhältnisse zu bekommen, muß man Sorge tragen, daß die Entfernung des Ammoniaks bei Temperaturen erfolgt, die sicher oberhalb des Umwandlungspunktes  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  liegen. Zu dem Zweck werden Ramiefasern in flüssiges Ammoniak in einem verschließbaren Gefäß bei  $-78^{\circ}$  portionenweise eingetragen. Nach Verschließen des mit einem Thermoelement versehenen Gefäßes wird auf eine bestimmte Temperatur ( $-15^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$ ) erwärmt und dann durch den regulierbaren Verschuß das Ammoniak mit solcher Geschwindigkeit abgelassen, daß die eingestellte Temperatur bis zuletzt konstant bleibt. So wird vermieden, daß in dem System infolge Abkühlung durch die Verdunstungskälte der Umwandlungspunkt unterschritten wird. Bei dieser Arbeitsweise ergibt sich stets das in Abbild. 4 wiedergegebene Röntgendiagramm.

Tabelle 3.

Röntgen-Faserdiagramme von Cellulose III aus natürlicher Cellulose (Ramie) und Hydratcellulose (mercerisierte Ramie).

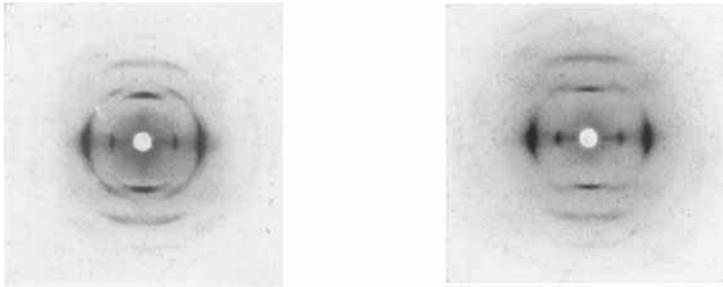
Interferenz	Intensität		d in Å	
	nat. Cell.	Hydratc.	nat. Cell.	Hydratc.
A <sub>1</sub> .....	st.	st.	7.73	7.78
A <sub>2</sub> .....	s. s. st.	s. s. st.	4.32	4.32
A <sub>3</sub> .....	s. sch.	m. st.	3.39	2.26
A <sub>4</sub> .....	m. st.		2.25	
I <sub>1</sub> .....	sch.	s. sch.	3.98	3.95
I <sub>2</sub> .....	sch.	sch.	3.23	2.42
I <sub>3</sub> .....	m. st.		2.46	
II <sub>0</sub> .....	s. st.	st.	5.22	5.17
II <sub>1</sub> .....	m. st.	m. st.	4.32	4.32
II <sub>2</sub> .....	sch.	sch.	3.38	3.42
II <sub>3</sub> .....	sch.	s. sch.	3.07	3.05
II <sub>4</sub> .....	s. sch.		2.84	
II <sub>5</sub> .....	s. sch.		2.27	
III <sub>0</sub> .....	m. st.	m. st.	3.42	3.42
III <sub>1</sub> .....	st.	m. st.	3.21	3.22
III <sub>2</sub> .....	m. st.—sch.	sch.	2.73	2.74
III <sub>3</sub> .....	m. st.	s. sch.	2.58	2.54
III <sub>4</sub> .....	m. st.—sch.		2.08	
IV <sub>0</sub> .....	m. st.—sch.	sch.	2.61	2.61
IV <sub>1</sub> .....	sch.	s. sch.	2.48	2.51
IV <sub>2</sub> .....	m. st.	m. st.	2.24	2.26
IV <sub>3</sub> .....	sch.		2.08	
V <sub>1</sub> .....		s. sch.		2.04
V <sub>2</sub> .....		s. sch.		1.90
Faserperiode:			~ 10.3 Å	~ 10.35 Å

Ähnlich gut ausgebildete Diagramme der ammoniakfreien Fasern werden ferner erhalten, wenn bei den auf Seite 1788 beschriebenen Präparaten das Keesom-Röhrchen an der Luft bei Raumtemperatur zertrümmert wird, wobei das Ammoniak so schnell verpufft, daß ebenfalls eine wesentliche Abkühlung der Fasern unter den Umwandlungspunkt vermieden wird.

Das in Abbild. 4 wiedergegebene Diagramm entspricht einer neuen Cellulosemodifikation, die wir zur Unterscheidung von natürlicher Cellulose (Cell I) und Hydratcellulose (Cell II) als Cell III<sup>5)</sup> bezeichnen. Vermessungsergebnisse in Tab. 3.

In erster Annäherung lassen sich alle Reflexe dieses Röntgendiagramms in ein rechtwinkliges Netz mit den Abmessungen  $a = 15.50 \text{ \AA}$ ,  $b$  (Faserachse)  $= 10.40 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.50 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  unterbringen. In Anbetracht der bekannten Unsicherheiten, die den Indizierungen von Faseraufnahmen anhaften, können die Werte nicht als endgültig betrachtet werden.

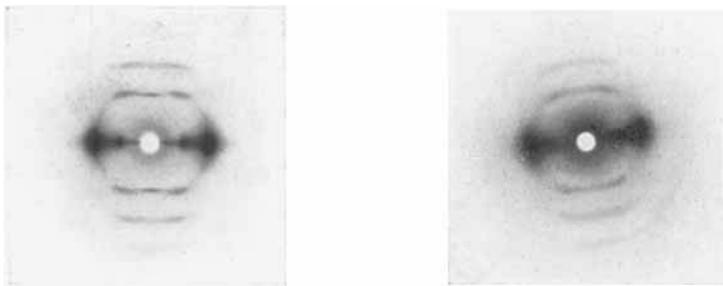
Hält man die oben angegebenen Bedingungen bei der Zersetzung der Ammoniak-Cellulose nicht ein, so ergeben sich Zersetzungsprodukte mit



Abbild. 4. Röntgen-Faserdiagramm von Cell III;

a) aus natürlicher Ramiefaser  
(6 Stdn. belichtet)

b) aus unter Spannung mercerisierter Faser  
(6 Stdn. belichtet)



Abbild. 5. Röntgen-Faserdiagramm eines Zersetzungsproduktes von Ammoniak-Cellulose aus natürlicher Faser, erhalten durch Abdunstenlassen des Ammoniaks im offenen Gefäß (Cell III gittergestört);

Abbild. 6. Röntgen-Faserdiagramm eines Zersetzungsproduktes von  $\text{NH}_3$ -Cellulose aus natürlicher Ramie, erhalten durch schnelles Abpumpen des Ammoniaks über  $\text{P}_2\text{O}_5$  (stark gittergestört).

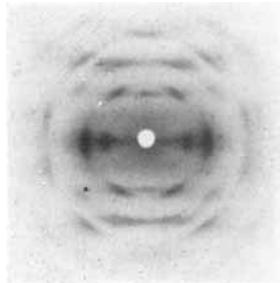
<sup>5)</sup> vergl. dazu die Ausführungen auf S. 1797.

wesentlich schlechter ausgebildeten Röntgendiagrammen. In Abbild. 5 ist beispielsweise das Röntgendiagramm eines Zersetzungsproduktes wiedergegeben, das durch Verdunsten des flüssigen Ammoniaks bei Atmosphärendruck an der Luft und anschließend mehrwöchiges Lagern der Faser an der Luft erhalten worden ist. Abbild. 6 zeigt das Diagramm eines Zersetzungsproduktes, das durch schnelles Eindringen der Fasern aus flüssigem Ammoniak in einen Exsiccator über  $P_2O_5$  und nachfolgendes Abpumpen mit einer Wasserstrahlpumpe (4 Stdn.) erhalten worden ist.

Aus dem Vergleich der Abbildungen 4, 5 und 6 kann man folgern, daß in Abbild. 5 das Röntgendiagramm einer stark gittergestörten Cell III vorliegt und in Abbild. 6 das Röntgendiagramm eines Präparates, bei dem die Gitterstörung einen solchen Umfang angenommen hat, daß eine Zuordnung der Interferenzen nicht mehr möglich ist.

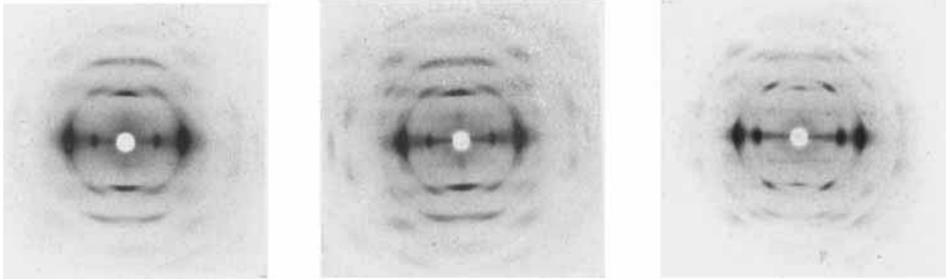
Zersetzung der Ammoniak-Verbindungen und der Cell III durch Wasser und wäßrige Lösungen: Bringt man eine in ein Keesom-Röhrchen unter flüssigem Ammoniak eingeschmolzene Faserprobe bei Raumtemperatur in eine große Menge Wasser oder verdünnte wäßrige Säure (z. B. Essigsäure) und zerstört das Röhrchen unter Wasser, so erhält man ein Zersetzungsprodukt, das nach dem Trocknen ein Mischdiagramm von natürlicher Cellulose (überwiegend) und Cell III (schwach aber deutlich erkennbar) liefert.

Eine völlige Rückbildung von natürlicher Cellulose beobachtet man, wenn die durch teilweises oder völliges Abdunsten des Ammoniaks erhaltenen Zersetzungsprodukte der Ammoniakverbindungen mit Wasser oder wäßrigen Lösungen von Säuren oder Laugen, namentlich bei höheren Temperaturen, behandelt werden. Diese Rückbildung erfolgt besonders leicht dann, wenn man dabei von den stark gittergestörten Präparaten (vergl. Abbild. 6) ausgeht. In Abbild. 7 ist das Röntgenbild eines derartigen Regenerates aus Fasern entsprechend Abbild. 6 nach 15-stdg. Behandeln mit kochendem Wasser bei Atmosphärendruck wiedergegeben.



Abbild. 7. Fasern entsprechend Abbild. 6 nach 15-stdg. Kochen mit Wasser. Weitgehende Rückbildung gut geordneter natürlicher Cellulose.

Umwandlung von Cell III in natürliche Cellulose: Geht man bei den Zersetzungsversuchen durch Wasser bei höherer Temperatur von Präparaten aus, die nach dem Röntgenbild nur gut geordnete Cellulose III enthalten, so tritt ebenfalls eine Umwandlung in natürliche Cellulose ein, aber nicht so leicht und vollständig wie im Falle der Verwendung der gittergestörten Präparate. Erst bei sehr hohen Temperaturen im Autoklaven (bis  $200^\circ$ ) gelingt es, gut geordnete Cell III weitgehend (aber nicht vollständig) in natürliche Cellulose zurückzuverwandeln (Abbild. 8a, 8b und 8c). Danach muß man annehmen, daß Cell III gegenüber natürlicher Cellulose eine instabile Modifikation ist.



Abbild. 8. Rückverwandlung von Cell III in natürliche Cellulose in Abhängigkeit von der Temperatur.

- a) Röntgen-Faserdiagramm des Ausgangsmaterials (Cell III);      b) die gleichen Fasern nach 50-stdg. Kochen mit Wasser unter Rückfluß (Cellulose III + wenig natürlicher Cellulose);      c) dieselben Fasern nach 16-stdg. Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° (nat. Cell + wenig Cell III).

d) Über das Verhalten von Hydratcellulose gegenüber flüssigem Ammoniak.

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Versuche mit natürlichen Cellulosefasern wurden vergleichsweise auch mit Hydratcellulose durchgeführt. Dabei wurde eine weitgehende Übereinstimmung im Verhalten beider Cellulosearten festgestellt, indem mercerisierte Ramiefasern, flüssigem Ammoniak unter den angegebenen Bedingungen ausgesetzt, Röntgen-diagramme zeigen, die keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den Versuchen mit natürlichen Fasern erkennen lassen. Auch das Zersetzungsprodukt Cell III aus mercerisierten Fasern weist nach Lage und Intensität der Interferenzen bis auf eine zunächst geringfügig erscheinende Unstimmigkeit (vergl. unten) keine Unterschiede gegenüber Cell III aus natürlichen Fasern auf (vergl. die Röntgendiagramme in Abbild. 2b, 3b und 4b sowie die Vermessungsergebnisse in den Tabellen 1, 2 und 3).

Auch bei den oben beschriebenen Versuchen zur Umwandlung von Cell III in natürliche Cellulose bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasser verhält sich Cell III aus mercerisierter Ramie ähnlich wie Cell III aus natürlichen Fasern, indem auch hier diese Behandlung von Cell III ausschließlich zur natürlichen und nicht zur Hydratcellulose zurückführt. Ein Unterschied gegenüber natürlicher Cellulose als Ausgangsmaterial besteht nur in der Hinsicht, daß die Umwandlung von Cell III aus Hydratcellulose unter denselben Bedingungen sich nicht so vollständig vollzieht. Unter den äußersten Bedingungen, die wir für diese Umwandlung bisher angewandt (etwa 10-stdg. Behandeln mit Wasser im Autoklaven bei etwa 200°), trat, nach dem Röntgenbild zu urteilen, eine Umwandlung bis zu etwa 50% ein, während Cellulose III aus natürlichen Fasern unter den gleichen Bedingungen schätzungsweise zu 80–90% in natürliche Cellulose übergeführt wird. Dieser quantitative Unterschied im Verhalten der Cell III aus den beiden verschiedenen Cellulosemodifikationen kann durchaus auf den verschiedenen Reinheitsgrad der natürlichen (weniger einheitlichen) gegenüber der Hydratcellulose, die erwiesenermaßen bei der Mercerisierung eine Reinigung erfährt, zurückgeführt werden.

Eine andere Erklärung hierfür könnte auch in den unten näher angegebenen geringfügigen Unterschieden in der Lage der  $I_4$ -Interferenz beider Cell III-Präparate liegen.

Weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse für die Rückverwandlung der beiden Cellulosearten aus den Ammoniakverbindungen, wenn die Zersetzung der Ammoniakcellulose aus mercerisierter Ramie nicht über die sauber ausgebildete Cell III erfolgt, sondern wie oben über die gittergestörten Abpumpprodukte führt. Wegen der Ähnlichkeit der Diagramme von Hydratcellulose und Cell III ist die Zuordnung von Röntgendiagrammen mit verschmierten Interferenzen zu einer der beiden Formen schwierig. Durch Nachbehandeln dieser Präparate mit Wasser bei  $180^\circ$  treten aber deutlich erkennbare Interferenzen von natürlicher Cellulose auf. Wie Kontrollversuche mit reiner Hydratcellulose ergeben, geht diese unter diesen Bedingungen nicht in natürliche Cellulose über, so daß gefolgert werden muß, daß auch in den gittergestörten Zersetzungsprodukten der Ammoniak-Cellulose aus Hydrat-Cellulose Cell III enthalten ist.

Daneben dürfte aber bei den schnellen Abpumpversuchen teilweise auch Hydratcellulose direkt zurückgebildet worden sein, wodurch ein qualitativer Unterschied solcher Präparate gegenüber denen aus natürlicher Cellulose gegeben ist. Eine Erklärung für diesen Unterschied könnte darin gesucht werden, daß die zugrunde liegenden Gitter der  $NH_3$ -Cell I aus natürlicher und mercerisierter Ramie trotz des praktisch völlig gleichen Röntgenbildes noch geringfügige Unterschiede aufweisen, die sich bei der erreichten Vermessungsgenauigkeit nicht erkennen lassen. Hierfür spräche die oben erwähnte geringe Unstimmigkeit in den Diagrammen von Cell III aus natürlicher und mercerisierter Faser, die darin besteht, daß die weit außen liegende noch ziemlich intensive Interferenz  $I_4$  bei Cell III aus natürlicher Cellulose einen etwas größeren Netzebenen-Abstand aufweist als bei Cell III aus Hydratcellulose ( $d_{I_4} = 2.26 \text{ \AA}$  für Hydratcellulose statt 2.30 bei natürlicher Cellulose).

Dieser Unterschied erscheint so geringfügig, daß man ihm zunächst keine größere Bedeutung beimessen möchte. Indessen zeigt der Vergleich mit der benachbarten ebenfalls noch ziemlich intensiven Interferenz  $A_3$  auf dem Äquator, daß dem in Frage stehenden Unterschied eine reelle Bedeutung zukommt. Es sei bemerkt, daß nach Hess und Trogus<sup>5a)</sup> auch bei den Röntgendiagrammen der Diamin-cellulosen aus natürlicher und mercerisierter Ramie ähnliche kleine Unterschiede bei sonst weitgehender Übereinstimmung auftreten, und daß auch hier die Rückverwandlung in die Kohlehydrate bei natürlicher Cellulose zu natürlicher, und bei mercerisierter Cellulose bevorzugt zu mercerisierter führt.

#### e) Vergleich der Versuchsergebnisse mit den bisher bekannten Beobachtungen.

Nachdem durch die Röntgenuntersuchung von Fasern unter flüssigem Ammoniak die einheitlichen Formen der  $NH_3$ -Cellulose und ihre Röntgendiagramme festgelegt worden sind, ergibt sich, daß alle bisher beschriebenen Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Cellulose teilweise zersetzte Präparate von  $NH_3$ -Cell I sind. Dies geht insbesondere aus den verschiedenen Werten des Netzebenen-Abstandes für den Reflex  $A_1$  hervor, dessen Lage, wie schon Hess und Trogus in ihrer vorläufigen Mitteilung angeben, sich mit dem Abdunstgrad des Ammoniaks in Richtung kleinerer Netzebenen-Abstände verschiebt. Das von Hess und Trogus in Abbild. 1 ihrer Abhandlung wiedergegebene Röntgendiagramm entspricht teilweise zersetzter  $NH_3$ -Cell I, so daß die für dieses Präparat vorläufig vorgeschlagene Bezeichnung „Cell III“ aufgegeben werden muß. Dagegen handelt es sich in Abbild. 2 dieser Mitteilung um ein schlecht ausgebildetes Röntgendiagramm der oben von uns als Cell III bezeichneten ammoniak-freien Verbindung. Ferner handelt es

<sup>5a)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **14**, 387 [1931].

sich in dem in Abbild. 3 wiedergegebenen Diagramm der Abhandlung Hess und Trogus um eine Überlagerung des Diagramms teilweise zersetzter  $\text{NH}_3$ -Cell I mit den Interferenzen der natürlichen Cellulose, die bei dem Eintragen des ammoniakhaltigen Präparates in die wäßrige Ammoniaklösung entstanden ist.

Auch das von Barry, Peterson und King für Ammoniak-Cellulose angegebene Diagramm, das im übrigen weitgehend mit dem von Hess und Trogus in Abbild. 1 angegebenen Diagramm übereinstimmt, entspricht nicht der reinen  $\text{NH}_3$ -Cell I, sondern ist ebenfalls ein schon teilweise zersetztes Produkt, wie sich aus dem Vergleich der Vermessungswerte der amerikanischen Autoren mit denen der Tab. 2 auf Seite 1791 der vorliegenden Mitteilung ergibt. Besonders groß ist der Unterschied zwischen den Netzebenen-Abständen des Reflexes  $A_1$  ( $d = 8.86 \text{ \AA}$ ), während bei der reinen Verbindung  $d = 10.6 \text{ \AA}$  ist.

Barry, Peterson und King haben auf Grund der Vermessung ihres Diagramms eine vollständige Indizierung durchgeführt und daraus weitgehende Schlußfolgerungen über Form und Größe des Elementarkörpers sowie über die räumliche Anordnung der Glucosegruppen gezogen. Sie haben weiterhin ein Schema für den Zusammenhang der Ammoniak-Cellulose mit den Ausgangsprodukten der natürlichen und mercerisierten Fasern gegeben. In dem von ihnen angegebenen Elementarkörper läßt sich der tatsächliche Netzebenen-Abstand für  $A_1$  von 10.6 überhaupt nicht unterbringen (der größtmögliche Netzebenen-Abstand ihres Elementarkörpers in der Äquatorzone beträgt  $8.86 \text{ \AA}$ ). Man erkennt an diesem Fall wieder, wie unsicher im allgemeinen derartige Auswertungen von einfachen Faserdiagrammen sind, und welchen Irrtümern man dabei ausgesetzt sein kann. Vergleicht man weiterhin das von Barry, Peterson und King für Cell II (nach unserer Bezeichnung Cell III, die wir aus dem Seite 1794 angegebenen Grund für zweckmäßiger halten) angegebene Vermessungsergebnis mit den Werten der Tab. 3, so gewinnt man den Eindruck, daß ihrer Vermessung ein Mischdiagramm von Cell III mit wahrscheinlich natürlicher Cellulose zugrunde gelegen hat. Die Autoren geben nämlich wesentlich mehr Interferenzen an, als wir auf unseren besten einheitlichen Diagrammen beobachten<sup>6)</sup>.

An sich ist von den Autoren aber richtig erkannt worden, daß bei der Zersetzung der  $\text{NH}_3$ -Cellulose eine  $\text{NH}_3$ -freie neue Modifikation der Cellulose entsteht, deren einheitliches Diagramm nunmehr vorliegt (Abbild. 3). Diese stellt jedoch keine unbedingt stabile Cellulose-Modifikation dar, wie Barry, Peterson und King auf Grund der Unveränderlichkeit des Diagramms beim Behandeln der Faser mit Wasser in der Kälte oder beim Trocknen bei  $105^\circ$  folgern. Vielmehr zeigen unsere oben beschriebenen Versuche der Behandlung mit Wasser bei hohen Temperaturen, daß es sich um eine gegenüber natürlicher Cellulose instabile Form handelt.

#### 4) Zusammenfassung.

Cellulose bildet in Berührung mit flüssigen  $\text{NH}_3$  zwei von der Temperatur abhängige Ammoniakate, die sich bei einer Temperatur zwischen  $-20^\circ$  und

<sup>6)</sup> Unverständlich erscheint, wieso zwei Interferenzen mit den Netzebenen-Abständen 4.31 und 4.29 getrennt vermessen und in ihrer Intensität als getrennte Reflexe abgeschätzt werden können. Selbst bei den besten Celluloseaufnahmen überlagern sich so nahe benachbarte Reflexe zu einem einheitlichen Intensitätsmaximum.

—30° reversibel ineinander umwandeln lassen. Die bei tiefer Temperatur beständige Form,  $\text{NH}_3$ -Cell II, besitzt eine Faserperiode von  $15.20 \text{ \AA} = 3 \times 5.07 \text{ \AA}$  und trigonale Symmetrie. Wahrscheinlich ist die Faserachse trigonale Schraubenachse. Die Dimensionen der gewöhnlich-hexagonalen Elementarzelle:

$$a = c = 14.50 \text{ \AA}, b = 14.20 \text{ \AA} \text{ (Faserachse)}, \beta = 60^\circ, \text{EK-Vol.} = 2764 \text{ \AA}^3.$$

Die wahrscheinliche Zusammensetzung der  $\text{NH}_3$ -Cell II ist  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_3)_6$ .

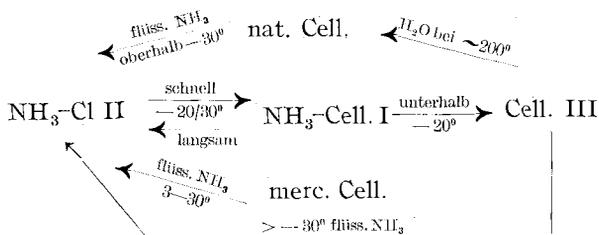
Die bei höherer Temperatur, beständige Form,  $\text{NH}_3$ -Cell I, besitzt die Faserperiode von  $10.30 = 2 \times 5.15 \text{ \AA}$ . Eine zuverlässige Indizierung ihres Röntgendiagrammes läßt sich bisher nicht angeben. Die von Barry, Peterson und King benutzte Indizierung ist irrtümlich.

Ob es sich bei  $\text{NH}_3$ -Cell I und  $\text{NH}_3$ -Cell II um zwei verschiedene Modifikationen bei gleicher chemischer Zusammensetzung (Enantiotropie) oder um zwei Ammoniakate mit verschiedenem  $\text{NH}_3$ -Gehalt handelt, läßt sich vorerst nicht entscheiden.

Bei der Zersetzung der Ammoniakate tritt eine neue Modifikation der Cellulose auf, die als Cell III bezeichnet wird. Ihr Röntgendiagramm ähnelt dem der Hydratcellulose und besitzt wie diese und natürliche Cellulose eine Faserperiode von  $10.3 \text{ \AA}$ . Sie wandelt sich im Gegensatz zu Hydratcellulose beim Behandeln mit Wasser bei hohen Temperaturen (etwa  $200^\circ$ ) weitgehend in natürliche Cellulose um. Sie stellt also eine gegenüber der natürlichen Cellulose instabile Modifikation dar.

Die beschriebenen Umsetzungen vollziehen sich bis auf kleine Unterschiede in gleicher Weise an natürlicher und mercerisierter Cellulosefaser. Dadurch ist auf dem Umwege über Cell III eine Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose möglich in einem Umfange, wie er bisher nicht beobachtet wurde.

Zusammenfassend ergibt sich für die gesamten Umsetzungen folgendes Schema:



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