

### 39. Die Strömungsdoppelbrechung reifender Viskose

von R. Signer und W. Meyer.

(6. II. 45.)

„Wie bei der Reife der Alkalicellulose, so verlaufen auch bei der Reife der Viskose chemische und kolloidchemische Vorgänge nebeneinander, so dass auch hier die Verhältnisse recht unübersichtlich sind<sup>1)</sup>.“

Die Strömungsdoppelbrechung von Lösungen hochmolekularer Stoffe gibt Anhaltspunkte über die durchschnittliche Form und Grösse der dispergierten Teilchen<sup>2)</sup>. Ferner lässt sich auch ihre Gleichheit oder Ungleichheit, also die Polydispersität, erkennen<sup>3)</sup>. Nachdem man die Faktoren erfasst hatte, welche die Strömungsdoppelbrechung einer kolloiden Lösung beeinflussen, war es angezeigt, die neue Methode auch zur weiteren Abklärung bisher unübersichtlicher Verhältnisse, wie etwa der Viskosereifung, heranzuziehen. Im folgenden wird über derartige Versuche kurz berichtet<sup>4)</sup>.

Mit den apparativen Mitteln des Laboratoriums wurden an stark gebleichter, also beträchtlich abgebauter Cellulose (Verbandwatte) folgende Operationen vorgenommen:

1. Herstellung der Alkalicellulose mit einem Überschuss an 18,5-proz. Natronlauge.
2. Abpressen des Natronlaugeüberschusses, so dass auf 10 g Watte 30,7 g feuchte Alkalicellulose vorlagen.
3. Intensives Zerzupfen (Zerfasern) der Alkalicellulose.
4. Sulfidieren (mit 6,5 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff auf 10 g Watte) unter dauerndem Bewegen während ca. 6 Stunden.
5. Entfernen des Schwefelkohlenstoffüberschusses durch Evakuieren.
6. Auflösen des Xanthogenates in Natronlauge unter dauerndem Bewegen während ca. 10 Stunden.
7. Filtrieren.

Die Konzentration des Cellulosexanthogenates in der so hergestellten Lösung wurde wesentlich niedriger gewählt, als dies bei den technischen Viskosen üblich ist. Sie betrug 0,48 g Cellulose und 8 g Natriumhydroxyd auf 100 cm<sup>3</sup>. Hiefür waren zwei Gründe vorhanden. Einmal gestattete die vorhandene Strömungsdoppelbrechungsapparatur nicht, Lösungen der beträchtlichen Zähigkeit und Farbtiefe der an Cellulose 7—8-proz. Viskosen zu untersuchen. Ferner war in Analogie zu den Erfahrungen von *Staudinger* bei der Unter-

<sup>1)</sup> Zitat aus Dr. *Kurt Götze*, *Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskose-Verfahren*, Julius Springer, Berlin, 1940. Vgl. ferner *J. J. Stöckly*, Über den Lösungszustand der Viskose, *Koll. Z.* **105**, 190 (1943). Diese Abhandlung beginnt folgendermassen: „Unter allen Stadien der Herstellung von Viskosegebilden sind die Vorgänge des Sulfidierens, Auflörens, Wiederausfällens und insbesondere auch der Lösungszustand selbst noch am allerwenigsten aufgeklärt.“

<sup>2)</sup> Vgl. die zahlreichen experimentellen Arbeiten an synthetischen Hochpolymeren, an Cellulosederivaten, an Proteinen, Thymonucleinsäuren, Virusarten und anorganischen Kolloiden sowie die theoretischen Betrachtungen von *Boeder*, *Sadron*, *Kuhn*, *Björnstähl* und *Snellmann*.

<sup>3)</sup> Vgl. *Ch. Sadron*, *J. Phys. Rad.* [7] **9**, 381 (1938) und *Ch. Sadron* und *H. Mosimann*, *J. Phys. Rad.* [7] **9**, 384 (1938).

<sup>4)</sup> Eine ausführliche Darstellung findet sich in der Diss. von *W. Meyer*, Bern 1943.

suchung der Viskosität zu erwarten, dass die kolloidchemischen Veränderungen an sehr verdünnten Lösungen deutlicher zu erkennen seien als an konzentrierten. Natürlich dürfen die hiebei gemachten Beobachtungen nicht ohne weiteres auf konzentrierte Lösungen übertragen werden. Für eine entsprechende Untersuchung der technischen Viskosen wäre eine Strömungsküvette mit geringerer Schichtdicke und stärkerem mechanischem Antrieb zu konstruieren.

Etwa 1 Liter der Lösung wurde bei  $20^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$  aufbewahrt, wobei in kurzen Zeitintervallen kleine Proben entnommen und untersucht wurden. Um den Reifungsprozess so weitgehend als möglich in die chemischen und kolloidchemischen Faktoren zerlegen zu können, wurden neben den strömungsoptischen Messungen laufend noch verschiedene andere Bestimmungen ausgeführt. Sämtliche Resultate sind in der Fig. 1 eingetragen.

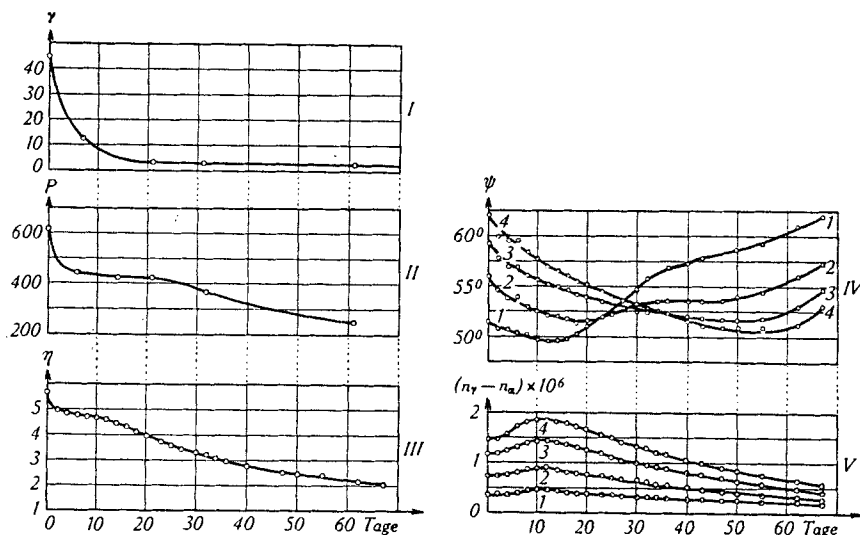


Fig. 1.

Eigenschaften der Viskoselösung während der Reifung.

I Zahl der Xanthogenatgruppen ( $\gamma$ -Wert).

II Polymerisationsgrad.

III Viskosität.

IV Orientierungswinkel

Kurve 1 beim Strömungsgradienten 3020

„ 2 „ „ „ 6750

„ 3 „ „ „ 11370

„ 4 „ „ „ 15650

V Doppelbrechung

Kurve 1 beim Strömungsgradienten 3020

„ 2 „ „ „ 6750

„ 3 „ „ „ 11370

„ 4 „ „ „ 15650

Das Diagramm I zeigt den zeitlichen Abfall des Gehaltes an Di-thiocarbonatgruppen. Die Bestimmung erfolgte nach *Fink, Stahn* und *Matthes*<sup>1)</sup> durch Umsatz der gelösten Cellulosexanthogenatmolekeln mit Diäthyl-chloracetamid, Isolierung des stickstoffhaltigen Cellulose-

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. 47, 602 (1934).

derivates und Bestimmung des Stickstoffs. Die Methode musste für das vorliegende Problem geringfügig erweitert werden, um auch die Xanthogenatgruppen in sehr stark hydrolysierten, schwefelarmen Molekeln erfassen zu können<sup>1</sup>). Im Diagramm I sind die Ergebnisse unter Verwendung der anschaulichen „ $\gamma$ -Werte“ (Anzahl Xanthogenatgruppen auf 100 Glucosereste in der Cellulosemolekel) eingetragen. In Übereinstimmung mit vielen früheren Beobachtungen an technischen Viskosen fällt auch bei der vorliegenden verdünnten Lösung der  $\gamma$ -Wert anfänglich am stärksten und später immer langsamer ab. Zu Beginn der Reifung hat ungefähr jeder zweite Glucoserest, nach 10 Tagen ca. jeder zehnte, nach 30 Tagen ca. jeder dreissigste und nach 60 Tagen ca. jeder fünfunddreissigste Glucoserest noch eine Dithiocarbonatgruppe ( $\gamma$ -Werte unmittelbar nach der Auflösung des Xanthogenates 44,6, nach 7 Tagen 12,3, nach 21 Tagen 3,2, nach 31 Tagen 3,5, nach 61 Tagen 2,7). Die verdünnte Viskose unterscheidet sich aber von den technischen durch ihre lange Haltbarkeit. Auch nach 60 und sogar nach 130 Tagen war weder eine Abscheidung von Cellulose noch die Erstarrung zu einem Gel zu beobachten, während bei den technischen Viskosen, insbesondere bei einer Reiftemperatur von 20° die Gelbildung viel früher eintritt, etwa nach 5 bis 10 Tagen<sup>2</sup>).

Das Diagramm II gibt Aufschluss über die durchschnittliche Kettenlänge der Cellulosemolekeln in verschiedenen Stadien des Reifungsvorganges.

Kleine Mengen der Viskose wurden hiezu unter Kühlung und kräftigem Rühren mit 0,5-n. Salzsäure versetzt bis das pH 3,5 erreicht war. Die ausfallende Cellulose wurde zentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Alkohol und Aceton gewaschen und getrocknet. Die Cellulose wurde nach bekannten Verfahren nitriert, die Nitrocellulose in verdünnter Lösung viskosimetriert und aus dem  $\eta_{sp}/c$ -Wert verdünnter Lösungen der Polymerisationsgrade bestimmt<sup>3</sup>). Er ergaben sich folgende  $\eta_{sp}/c$ -Werte der Nitrate: sofort nach Herstellung der Xanthogenatlösung 196, nach 7 Tagen 139, nach 15 Tagen 135, nach 22 Tagen 135, nach 33 Tagen 116. Die Konzentration  $c$  im  $\eta_{sp}/c$ -Wert ist hiebei in Grundmolekeln gemessen. Dies sind 285 g. (Durchschnittliche Zahl der Nitrogruppen pro Glucoserest 2,76, entsprechend einem Stickstoffgehalt der Nitrocellulosen von 13,5%.) Die Polymerisationsgrade wurden aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten unter Verwendung der Messungen von *Mosimann* mit der Ultrazentrifuge<sup>4</sup>) bestimmt. Benützt man die  $K_m$ -Konstante nach *Staudinger*<sup>5</sup>), so fallen die Polymerisationsgrade um einige Prozent anders aus. Für die folgenden Betrachtungen sind die absoluten Werte der Polymerisationsgrade von geringerer Bedeutung als ihr zeitlicher Gang, so dass an dieser Stelle auf die Umrechnungsarten der Viskositäten in Polymerisationsgrade nicht näher eingegangen wird<sup>6</sup>).

<sup>1</sup>) Diss. *W. Meyer*, Bern 1943, S. 40 und 41.

<sup>2</sup>) Vgl. *K. Götz*, Kunstseide und Zellwolle, Julius Springer, Berlin 1940, 12. Kapitel.

<sup>3</sup>) Vgl. *Berl* und *Lange*, Cellulosech. **7**, 145 (1926); *Staudinger*, Die hochmolekularen org. Verbindungen, Julius Springer, Berlin 1932; *Mosimann*, Helv. **25**, 61 (1943).

<sup>4</sup>) Helv. **26**, 61 (1943).

<sup>5</sup>) In der Gleichung  $Z\eta = K_m \cdot P$  ist  $K_m$  8,2 für hydrolytisch abgebaute, 10,2 für oxydativ abgebaute Cellulosen. Vgl. *J. makromol. Ch.* [3] **1**, 148 (1944).

<sup>6</sup>) Vgl. hiezu die Arbeit von *G. V. Schulz*, *J. makromol. Ch.* [3] **1**, 146 (1944).

Das Diagramm II zeigt, dass die Cellulosexanthogenatmolekeln in den ersten 5 Tagen stark abgebaut werden. Der mittlere Polymerisationsgrad sinkt um ca. 30 %, offenbar durch oxydativen Abbau der Kettenmolekeln. Hiefür ist evtl. der Sauerstoff verantwortlich zu machen, der in dem flüssigen System am Anfang gelöst vorhanden war. In der folgenden Zeitspanne von etwa 20 Tagen ist der Abbau unmerklich, um noch später neu einzusetzen und langsam weiterzugehen (wahrscheinlich auf Grund von Sauerstoff, der aus der überstehenden Luft in die Lösung nachdiffundiert). *Lottermoser* und *Wultsch* haben den durchschnittlichen Polymerisationsgrad reifender Viskose mit hoher Cellulosekonzentration mit einer analogen Methodik untersucht<sup>1)</sup>.

Diagramm III zeigt die Änderung der relativen Viskosität<sup>2)</sup> der Cellulosexanthogenatlösung im Verlauf der Reifung. In den ersten 5—6 Tagen sinkt die Zähigkeit der Lösung besonders stark. Dieser Abfall ist ohne Zweifel auf die Verminderung der Kettenlänge durch Oxydation zurückzuführen, die bei der Diskussion des Diagramms II besprochen wurde. Vom 5. Tag ab fällt die Viskosität langsam weiter ab, trotzdem der Polymerisationsgrad praktisch konstant bleibt. Es müssen also hier noch andere Faktoren im Spiel sein. Über diese gibt die Strömungsdoppelbrechung Aufschluss (Diagramme IV und V).

Die Viskoselösung zeigt wie viele Dispersionen von Kettenmolekeln den Effekt der Strömungsdoppelbrechung. Jedes Volumteilchen  $v$  der Lösung (vgl. Fig. 2), die sich in dem engen ringförmigen Raum zwischen dem ruhenden Zylinder  $Z_1$  und dem rotierenden

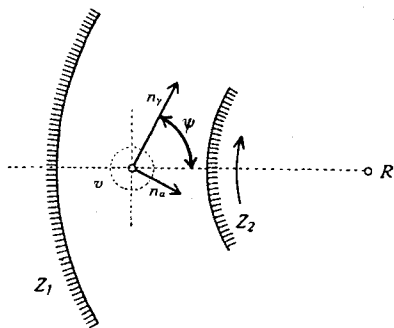


Fig. 2.

Strömungsdoppelbrechung einer kolloiden Lösung.

<sup>1)</sup> Koll. Z. **83**, 189 (1938). Diese Autoren fanden in den ersten 32 Stunden eine konstante Kettenlänge, also ungefähr dasselbe Verhalten, wie es bei unserer verdünnten Viskose vom 5. Tage an über längere Zeit vorhanden war. Der Unterschied im Gang des Polymerisationsgrades zu Beginn der Reifung kann auf verschiedener Vorreife der Alkalicellulose, auf verschiedenem Anfangspolymerisationsgrad und vor allem auf dem stark verschiedenen Cellulosegehalt der Lösungen beruhen.

<sup>2)</sup> Bezogen auf die Viskosität von Natronlauge mit 8 g Natriumhydroxyd auf 100 cm<sup>3</sup> als Einheit.

Zylinder  $Z_2$  befindet, nimmt unter dem Einfluss der Scherkraft die optischen Eigenschaften eines einachsigen Krystals an. Seine optische Achse liegt parallel zur Rotationsachse  $R$  des bewegten Zylinders. Die Strömungsdoppelbrechung ist charakterisiert durch die Differenz der Hauptbrechungsindizes  $n_\gamma - n_\alpha$  und durch den Winkel  $\psi$ , den  $n_\gamma$  mit der Radialrichtung der Zylinder bildet. Sowohl die Stärke der Doppelbrechung, gemessen durch  $(n_\gamma - n_\alpha)$ , als der Orientierungswinkel  $\psi$  sind von der Scherkraft oder dem dazu meist proportionalen Strömungsgradienten abhängig.

Das Diagramm IV der Fig. 1 zeigt die Orientierungswinkel  $\psi$ , die an der reifenden Viskose bei den Strömungsgradienten 3020 (Kurve 1), 6750 (Kurve 2), 11370 (Kurve 3) und 15650 (Kurve 4) beobachtet wurden. Die gleichen Werte sind in der Fig. 3 nochmals enthalten. Auf der Abszissenachse sind hier die Gradienten, auf der Ordinatenachse die Orientierungswinkel eingetragen. Die vier in irgendeinem Zeitpunkt der Reife gemessenen  $\psi$ -Werte sind durch eine Kurve verbunden.

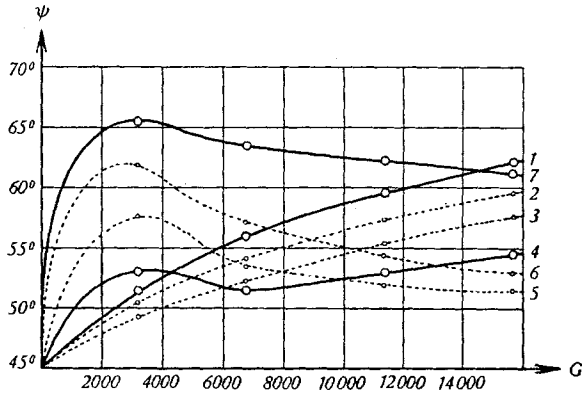


Fig. 3.

Orientierungswinkel als Funktion der Strömungsgradienten.

Kurve 1	zu Beginn der Reifung
„ 2	nach 4 Tagen
„ 3	„ 12 „
„ 4	„ 25 „
„ 5	„ 40 „
„ 6	„ 67 „
„ 7	„ 132 „

Kurve 1 der Fig. 3 zeigt die Orientierungswinkel zu Beginn der Reife. Es ist ein Kurvenzug, wie er bei Lösungen von Kettenmolekeln des mittleren Molekulargewichts der Größenordnung  $10^5$  und bei mässiger Polydispersität immer wieder gefunden wird<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Form und Grösse der gelösten Molekeln von Cellulose und Cellulosederivaten (darunter auch Cellulosexanthogenate) wurde in jüngster Zeit von *N. Gralén* durch Messungen der Diffusions- und Sedimentationsgeschwindigkeit sowie des Sedimentationsgleichgewichts ermittelt (Diss. Upsala 1944). Abschnitt 17 der Zusammenfassung lautet: "The shape of the molecules has been determined by sedimentation and diffusion experi-

Kurve 2 der Fig. 3 zeigt den Orientierungswinkel nach 4 Tagen. Er liegt tiefer, die Molekeln sind schwerer orientierbar, offenbar weil sie durch den oxydativen Abbau verkürzt (vgl. Diagramm II der Fig. 1) und durch Hydrolyse der Dithiocarbonatreste (vgl. Diagramm I der Fig. 1) in der Masse pro Glucoseeinheit verkleinert wurden. In den folgenden 8 Tagen senkt sich die Orientierungswinkelkurve weiter (vgl. Diagramm IV der Fig. 1 und Kurve 3 der Fig. 3). In diesem Zeitintervall (vom 4. bis 12. Tag) bleibt die Kettenlänge praktisch konstant, so dass für die Erschwerung der Orientierung nur der weitere Massenverlust der Glucosereste durch fortgesetzte Abspaltung von Dithiocarbonatgruppen verantwortlich zu machen ist. Vom 12. Tag ab biegt sich die Orientierungswinkelkurve des niedrigsten Gradienten (Kurve 1 im Diagramm IV der Fig. 1) in auffallender Weise nach oben. Hierdurch ändert sich der Charakter der Kurven in Fig. 3 grundsätzlich. Es entsteht immer ausgeprägter der Kurventyp für Lösungen mit zwei in der Masse stark verschiedenen Teilchensorten<sup>1)</sup>. Die Fig. 3 zeigt in den Kurven 4, 5, 6 und 7 den Orientierungswinkel für den 25., 40., 67. und 132. Tag der Reifung. Nachdem die Dithiocarbonatgruppen weitgehend abgespalten sind, beginnen sich die Cellulosemolekeln zu grossen Aggregaten zusammenzulagern. Diese müssen grössenordnungsmässig mindestens 10, eventuell mehr als 100 Glukoseketten umfassen, wie aus dem steilen Anstieg der Orientierungswinkelkurve bei kleinen Gradienten erschlossen werden kann. Auch nach 132 Tagen sind noch längst nicht alle Molekeln zu den Aggregaten vereinigt, was daran zu sehen ist, dass der Orientierungswinkel nicht asymptotisch gegen 90° ansteigt, sondern nach dem Erreichen von etwa 65° wieder nach unten umbiegt (Kurve 7 der Fig. 3).

Diagramm V der Fig. 1 zeigt die Stärke der Doppelbrechung ( $n_y - n_x$ ) der Viskoselösung im Verlauf der Reifung bei den Strömungsgradienten 3020 (Kurve 1), 6750 (Kurve 2), 11370 (Kurve 3) und 15650 (Kurve 4). Die Bildung der Aggregate vom 12. Tage ab zeigt sich in einem allmählichen Abfall der optischen Anisotropie. Eine Inversion der Kurven tritt nicht auf, in Übereinstimmung mit

ments. The molecules of cellulose and cellulose derivatives are filamentous, and consist of simple glucose chains without branching. The results indicate that the molecules are slightly folded or undulated.”

Diese Untersuchung bestätigt die von dem einen von uns seit längerer Zeit auf Grund von Strömungsdoppelbrechungsmessungen vertretene Auffassung, wonach die Fadenmolekeln in der ruhenden Lösung nicht geknäuel, sondern vorwiegend gestreckt vorliegen. (Vgl. *R. Signer*, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 296 (1936)). Dort wurde auch schon versucht, eine Erklärung für die Entknäuelung in der ruhenden Lösung zu geben.

<sup>1)</sup> Vgl. *Ch. Sadron*, *J. Phys. Rad.* [7] **9**, 381 (1938): Biréfringence dynamique des colloïdes. Influence de la dispersité; *Ch. Sadron* und *H. Mosimann*, *J. Phys. Rad.* [7] **9**, 384 (1938): Biréfringence dynamique des colloïdes. Etude expérimentale de quelques systèmes polydispersés; *Feitknecht*, *Signer*, *Berger*, *Koll. Z.* **101**, 12 (1942): Über kolloides Nickelhydroxyd; *Snellmann* und *Björnståhl*, *Koll. Beih.* **52**, 403 (1941): Einige Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung.

der Theorie der Strömungsdoppelbrechung zweikomponentiger Lösungen.

In den ersten 13 Tagen der Reifung nimmt die Doppelbrechung bei jedem Gradienten zu, trotzdem der Orientierungsgrad durch oxydativen Kettenabbau und Abspaltung der Dithiocarbonatgruppen verringert wird. Dies ist nur verständlich, wenn die Eigenanisotropie des Einzelteilchens stark ansteigt, was sich folgendermassen experimentell leicht beweisen lässt.

Eine Ramiefaser wird wie bei der Herstellung des Cellulosexanthogenates mit 18,5-proz. Natronlauge behandelt, der Laugeüberschuss abgepresst und die Faser in gestrecktem Zustand Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt. Sie verwandelt sich hiebei unter Erhaltung der Faserform und Faserstruktur in etwa 6 Stunden in Cellulosexanthogenat, ohne ihren Querschnitt merklich zu vergrößern. Die Doppelbrechung der Faser sinkt von 0,0107 auf 0,0034. Die Xanthogenatmolekeln haben also im Faserverband eine viel geringere optische Anisotropie als die Alkalicellulose oder die Cellulose selbst.

Hieraus ergibt sich, dass beim Abspalten der Dithiocarbonatgruppen von den gelösten Xanthogenatmolekeln auch ihre Eigenanisotropie stark zunimmt und somit die Strömungsdoppelbrechung der Lösung bei konstantem Gradienten steigen muss. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Der Anstieg der Strömungsdoppelbrechungswerte ( $n_{\gamma} - n_{\alpha}$ ) während der Reife lässt sich sogar in noch feineren Einzelheiten deuten. Die Abspaltung der Dithiocarbonatgruppen ist zu Beginn am stärksten, wie aus dem Diagramm I der Fig. 1 zu ersehen ist. Danach müsste der Doppelbrechungsanstieg gleich zu Beginn der Reifung am steilsten sein, was mit der Beobachtung (Diagramm V der Fig. 1) nicht übereinstimmt. Die Erklärung liegt in der Kettenverkürzung durch Oxydation, die ja ebenfalls zu Beginn der Reifung am intensivsten verläuft (Diagramm II der Fig. 1). Der Doppelbrechungsabfall durch Kettenverkürzung und der Doppelbrechungsanstieg durch Hydrolyse der Dithiocarbonatgruppen wirken sich also im Beginn der Reife entgegen, ja sie kompensieren sich in den ersten 2—3 Tagen nahezu, so dass die beobachtete Strömungsdoppelbrechung in dieser Zeitspanne fast konstant bleibt. Diese Verhältnisse sind in Fig. 4 für den Strömungsgradienten 6750 noch etwas quantitativ ausgewertet. Die Kurve 1 stellt die beobachtete Doppelbrechung dar. Aus dem Diagramm II der Fig. 1 entnehmen wir, dass der oxydative Abbau nach etwa 4 Tagen beendet ist. Der  $\gamma$ -Wert ist in diesem Zeitpunkt 20. Er sinkt in weiteren 8 Tagen um 13,5 Einheiten, nämlich auf 6,5, während die Doppelbrechung um  $0,168 \times 10^{-6}$  zunimmt, nämlich von  $0,749 \times 10^{-6}$  auf  $0,917 \times 10^{-6}$ . Dieser Anstieg ist allein auf die Abspaltung von Dithiocarbonatgruppen zurückzuführen, da die Kettenlänge in diesem Zeitintervall ja praktisch konstant ist.  $\gamma$ -Wert und Eigendoppelbrechung der Molekeln stehen ohne Zweifel in einer nahezu linearen Beziehung. Deshalb kann man ungefähr berechnen,

wie gross die Strömungsdoppelbrechung der Viskose am Anfang bei dem  $\gamma$ -Wert 44,5 gewesen wäre, sofern die Molekeln schon zu Beginn der Reifung den gleichen niedrigen Polymerisationsgrad von 450 wie nach 4 Tagen aufgewiesen hätten. Man hat vom Doppelbrechungswert des 4. Tages den Betrag  $(n_\gamma - n_x) = 0,306 \times 10^{-6}$  abziehen, der sich nach der Proportion  $(0,917 - 0,749) \times 10^{-6} : (20,0 - 6,5) = x : (44,6 - 20,0)$  berechnet. Die Werte  $0,917 - 0,749 = 0,168$  und  $x$  sind in Fig. 4 durch kräftige Linienstücke eingetragen. Kurve 2 der Fig. 4 stellt also ungefähr den Gang der Strömungsdoppelbrechung einer Viskose dar, die schon am Anfang den Durchschnittspolymerisationsgrad ca. 450 aufwies und bei der Reifung keine Kettenverkürzung durchmachen würde. Die Kurve 3 wäre ungefähr zu erwarten, wenn der Anfangspolymerisationsgrad ca. 610 erhalten bliebe.

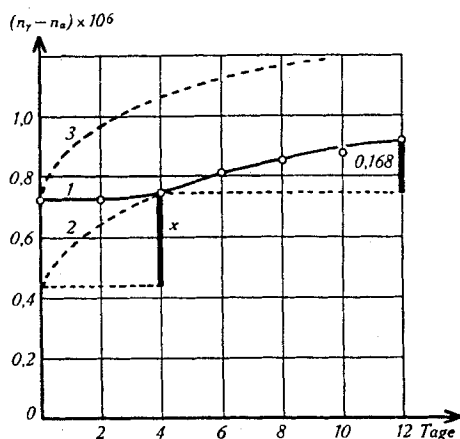


Fig. 4.

Doppelbrechungskurven beim Strömungsgradienten 6750.

Kurve 1 beobachtet; Polymerisationsgrad von 610—450 abfallend.

„ 2 berechnet; „ konstant = 450.

„ 3 „ „ „ = 610.

Die Art der Aggregation der Cellulosemolekeln nach weitgehender Abspaltung der Dithiocarbonatgruppen, wie sie durch die Strömungsdoppelbrechung erfasst werden kann, ist sehr stark abhängig von der Temperatur der Lösung, der Konzentration der Viskose an Cellulose, der Kettenlänge der Cellulosemolekeln und anderen Faktoren. Orientierende Versuche hierüber finden sich in der Dissertation von W. Meyer<sup>1)</sup>.

Universität Bern, Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie.

<sup>1)</sup> Diss. W. Meyer, Bern 1943, S. 45—65.