

## 205. Über das Hydratwasser von in Salzlösungen gequollenen Cellulosen<sup>1)</sup>

von Ernst Geiger und Horst Nobs

(25. VIII. 61)

VALKO<sup>2)</sup> diskutiert den Begriff «nicht lösendes Wasser» (Hydratwasser) in Fasern wie folgt: «Im Gleichgewicht mit einer wässrigen Lösung enthält das Quellungswasser je Mengeneinheit weniger von dem gelösten Körper als jene. Da die Menge des gesamten Quellungswassers im allgemeinen unbestimmt ist, drückt man das Ergebnis des Verteilungsgleichgewichtes so aus, dass man einer bestimmten Menge von Quellungswasser gar keine lösenden Eigenschaften zuschreibt und den anderen Anteil als genau so lösend betrachtet wie das freie Wasser. Das nicht lösende Wasser berechnet man unter der Voraussetzung, dass der quellende Körper die gelöste sog. Bezugsubstanz nicht bindet.»

Die Bestimmung wird so ausgeführt, dass man die Fasern (Ramie, Baumwolle, Regeneratcellulose etc.) in Salzlösungen bestimmter Konzentration 4–48 Std. quellen lässt. Die gequollenen Fasern werden kontinuierlich bei steigendem Druck gepresst. Von jeder gepressten Probe bestimmt man das Gewicht, den Salz- und den Cellulosegehalt. Der Wassergehalt wird aus der Differenz zur Einwaage berechnet. Ferner bestimmt man die Endkonzentration der Tauchlösung. Presst man getauchte Celluloseproben verschieden stark ab und analysiert diese wie oben angegeben, so zeigt sich beim Eintragen der auf die Cellulose bezogenen Werte für Salz und für Wasser in ein Koordinatensystem, dass diese Werte auf einer Geraden liegen, wenn das Salz von der Cellulose nicht gebunden wird. Man kann dann das Hydratwasser beim Salzgehalt Null durch lineare Extrapolation bestimmen. Diese Methode wurde unter anderem von CHAMPETIER<sup>3)</sup>, TANKARD<sup>4)</sup>, BLOCH<sup>5)</sup>, KOBLITZ & KIESSIG<sup>6)</sup> angewandt.

Stimmt die vorhin gemachte Voraussetzung, dass der quellende Körper die Bezugsubstanz nicht bindet, so muss die Konzentration der abgepressten Lösung vom Pressdruck unabhängig und stets gleich der Endkonzentration der Tauchlösung sein. Das bedeutet, dass für die Berechnung des Hydratwassers die Bestimmung des Cellulose-, des Wasser- und des Salzgehaltes einer Probe sowie der Endkonzentration der Tauchlösung genügt.

Die Extrapolation selbst lässt sich nicht vermeiden, weil es nicht möglich ist, das Material bis zum Salzgehalt 0 abzupressen. Beide Extrapolationsmethoden müssen innerhalb der Fehlergrenzen zum gleichen Resultat führen. Die Identität der Resultate

<sup>1)</sup> Auszugsweise von E. GEIGER auf der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- & Papierchemiker und Ing. in Garmisch-Partenkirchen (29. 6. 60) vorgetragen. Papier 14, 646 (1960).

<sup>2)</sup> E. VALKO, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung, Springer-Verlag, Berlin 1937, p. 109.

<sup>3)</sup> G. CHAMPETIER, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 192, 1594 (1931); 195, 280 (1932).

<sup>4)</sup> J. TANKARD, J. Textile Inst. 28, 263 (1937).

<sup>5)</sup> B. BLOCH, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 247, 1601 (1958).

<sup>6)</sup> W. KOBLITZ & H. KIESSIG, Papier 14, 179 (1960).

tate beider Methoden wird durch folgende Berechnung für eine in 5-proz. NaCl-Lösung gequollene Regeneratcellulose gezeigt.

Trägt man die durch die verschiedenen Pressungen erhaltenen fünf Wertepaare (Tab. 1) ein, bekommt man die in Fig. 1 gezeigte Gerade.

Tabelle 1. Zusammensetzung des Pressgutes

$H_2O/C_6H_{10}O_5$	8,50	7,30	3,80	2,76	1,90
$NaCl/C_6H_{10}O_5$	0,129	0,110	0,054	0,036	0,022

Als Extrapolationswert erhält man rund 0,5  $H_2O/C_6H_{10}O_5$ .

Die abgepresste Lösungsmenge entsprach für 1 Mol  $C_6H_{10}O_5$  8 Molen  $H_2O = 144$  g  $H_2O$  und 0,129 Mol  $NaCl = 7,54$  g  $NaCl$ .

Daraus errechnet sich die Konzentration der abgepressten Lösung zu 4,97%  $NaCl$ . Die Analyse der Lösung nach dem Tauchen ergab 5,00%  $NaCl$ . Betrachten wir nun die Zusammensetzung der Presskuchen bei einem Pressdruck von 35 und 350  $kg/cm^2$ :

35  $kg/cm^2$ : 3,9390 g Cellulose, 0,0764 g  $NaCl$ , 1,6643 g  $H_2O$   
 350  $kg/cm^2$ : 3,2922 g Cellulose, 0,0431 g  $NaCl$ , 1,0097 g  $H_2O$

Zusammensetzung der Lösung nach dem Quellen: 5,00%  $NaCl$  und 95,00%  $H_2O$ .  
 Nach der Extrapolationsformel:

$$\left( g H_2O - \frac{\% H_2O \cdot g NaCl}{\% NaCl} \right) \frac{162}{g Cell \cdot 18} = H_2O/C_6H_{10}O_5$$

erhält man für 35  $kg/cm^2$  0,49  $H_2O/C_6H_{10}O_5$   
 und für 350  $kg/cm^2$  0,52  $H_2O/C_6H_{10}O_5$

Beide Methoden ergeben also die gleichen Resultate.

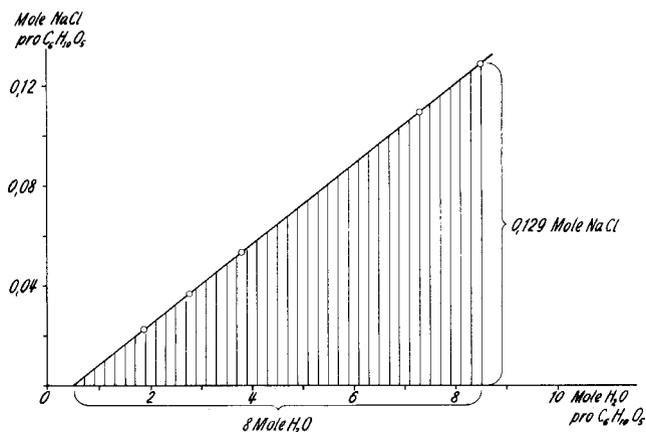


Fig. 1. Stufenweise Abpressung einer in 5-proz. NaCl-Lösung gequollenen Regeneratcellulose

Bis jetzt wurde immer von einem Hydratwassergehalt gesprochen. Bei Lösungen von bestimmten Salzen und Säuren zeigt die Extrapolation aber eine Aufnahme der Bezugs substanz. Wir haben also zwischen drei Fällen zu unterscheiden.

a) Die Salz- oder Säurekonzentration der Gesamtlösung auf der Faser steigt bei fortschreitender Pressung an. Die Extrapolationsgerade schneidet die Ordinate.

b) Die Salz- oder Säurekonzentration der Gesamtlösung auf der Faser bleibt bei fortschreitender Pressung konstant, die Extrapolationsgerade geht durch den Koordinaten-Nullpunkt.

c) Die Salz- bzw. Säurekonzentration der Gesamtlösung auf der Faser sinkt bei fortschreitender Pressung. Die Extrapolationsgerade schneidet die Abszisse.

Fall a) wurde für diverse Säuren ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ ) gefunden, Fall b) und Fall c) für Salzlösungen. MATTHES<sup>7)</sup> wies bereits darauf hin, dass einige Substanzen wie Harnstoff und ähnliche zu Fall a) gehören können.

Die früher gemachten Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf Natriumthiosulfat-Lösungen verschiedener Konzentrationen. Aus den Resultaten wurde geschlossen, dass Wasser mit nativer Cellulose das Hydrat  $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  und mit Regenerat- und mercerisierter Cellulose des Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet. Zu anderen Resultaten kommen BLOCH<sup>5)</sup> sowie KOBLITZ & KIESSIG<sup>6)</sup>. So fand BLOCH beim Quellen von nativer Baumwolle in  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ -Lösungen  $2\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . KOBLITZ & KIESSIG erhielten beim Quellen von Regeneratcellulose in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen ca.  $2,3 \text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

Bilden Cellulosen in Salzlösungen definierte Hydrate, so müssen diese Hydrate für praktisch alle Salzlösungen konstant sein. Wäre dies nicht der Fall, würden wir bei der Extrapolation jeweils nur einen bestimmten, für *ein* Salz gültigen Zustand definieren, aus dem keine Gesetzmässigkeit abgeleitet werden kann.

Da die Ansichten über den Hydratwasserwert weit auseinandergehen, untersuchten wir nochmals das Verhalten von Cellulosen in verschiedenen Elektrolytlösungen.

Wir liessen getrocknete Cellulose in Salzlösungen verschiedener Konzentrationen quellen, wie es im experimentellen Teil ausführlich beschrieben ist. Mit jedem Ansatz wurden 5 Pressungen unter verschiedenem Druck durchgeführt. Die Pressproben wurden auf den Gehalt an Cellulose, Salz und Wasser untersucht. Jeder Ansatz lieferte 5 Wertepaare  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  und  $\text{Salz}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , aus denen der Schnittpunkt mit der  $x$ - bzw.  $y$ -Achse rechnerisch extrapoliert wurde. Die durch Extrapolation ermittelten Werte sind in Tab. 2 eingetragen.

Die erhaltenen Resultate lassen auf keine definierten Hydrate schliessen. Der Hydratwassergehalt ist vor allem vom Elektrolyten und dessen Konzentration abhängig.

Die Extrapolation liefert je nach der Bezugs substanz teils Aufnahme von freiem Wasser, teils Aufnahme von Bezugs substanz. Die Bezugs substanz-Aufnahme wurde in der Tab. 2 immer als negatives Wasser berechnet, d. h. es wurde auf die negative  $x$ -Achse extrapoliert. Allgemein kann festgestellt werden, dass aus verdünnten Lösungen grössere Mengen Hydratwasser gefunden werden als aus konzentrierten. Dabei kann es vorkommen, dass der Wasserwert bei steigender Konzentration der Tauchlösung negativ wird, also Bezugs substanz adsorbiert wird.

Bei  $\text{CdSO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen erwies sich eine lineare Extrapolation als unmöglich, da die Presspunkte nicht auf einer Geraden liegen.

Um einen besseren Überblick über die Konzentrationsabhängigkeit der Wasser- bzw. der Salzaufnahme zu gewinnen, liessen wir Regeneratcellulose bzw. Baumwolle

<sup>7)</sup> Kolloid-Z. 708, 92 (1944).

Tabelle 2. *Extrapolierte Hydratwasser-Werte für verschiedene Elektrolyte*

Ausgangsmaterial	Elektrolyt	Endkonzentr. Tauchlösg. in %	Konz. der Lösung in % auf der Faser nach der Pressung			Molverhältnis $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5}$
			1.	3.	5.	
Verbandswatte . .	HCl	16,55	16,39	17,43	17,58	-0,16
Kond. Baumwolle .	HCl	16,77	17,35	17,20	17,22	0,0
Baumwolle getr. .	LiCl	21,69	23,06	22,72	24,14	-0,14
Baumwolle getr. .	KCl	22,97	23,75	24,41	24,74	-0,2
Baumwolle getr. .	KCl	0,76	2,10	1,85	1,53	0,29
Baumwolle getr. .	MgCl <sub>2</sub>	15,29	14,40	14,95	15,81	-0,15
Lintersflocken . .	NH <sub>4</sub> Cl	23,67	23,94	24,67	25,88	-0,16
Lintersflocken . .	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,40	20,44	18,47	16,48	0,4
Lintersflocken . .	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,25	23,77	22,84	19,16	0,4
Regeneratcellulose	MgCl <sub>2</sub>	34,58	26,39	25,36	20,48	0,68
	MgCl <sub>2</sub>	4,80	4,29	4,01	3,84	0,25
	MgCl <sub>2</sub>	19,59	19,81	20,39	20,57	-0,2
	NaCl	5,00	4,66	4,39	3,55	0,50
	NaCl	15,25	15,01	14,96	14,51	0,0
	ZnSO <sub>4</sub>	22,65	15,21	12,24	12,66	0,79
	MgSO <sub>4</sub>	20,35	13,62	10,90	10,65	0,81
	CdCl <sub>2</sub>	4,92	4,53	4,08	4,70	0,22
	SrCl <sub>2</sub>	4,37	3,92	3,90	3,71	0,37
	MnCl <sub>2</sub>	24,75	24,61	25,08	26,09	-0,11
	NH <sub>4</sub> CNS	24,81	26,82	28,48	31,85	-0,73
	NH <sub>4</sub> J	26,04	28,25	30,26	33,39	-0,76
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26,07	26,10	26,81	-	-0,1
	CH <sub>3</sub> COOH	10,41	9,06	8,69	7,57	0,48
	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,65	2,76	1,97	1,60	1,24
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,52	6,59	6,58	6,71	0,11
	NiSO <sub>4</sub>	-	15,11	12,48	11,07	1,09
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,82	4,75	4,64	3,33	0,62
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22,92	22,70	22,66	23,60	-0,1
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43,39	44,01	44,13	45,86	-0,3
	Pyridin	9,81	8,56	-	7,47	0,16
	Pyridin	50,55	30,79	25,41	22,19	0,98
	ZnCl <sub>2</sub>	20,01	20,23	20,98	22,62	-0,40
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,85	3,83	3,16	2,44	1,0
	CaCl <sub>2</sub>	5,06	4,54	4,05	3,76	0,6
	CaCl <sub>2</sub>	30,96	31,69	34,66	36,62	-1,1
	CaCl <sub>2</sub>	39,92	35,31	32,83	27,13	0,6
	CdSO <sub>4</sub>	10,06	6,63	6,34	8,02	nicht extrapolierbar
	CdSO <sub>4</sub>	24,93	17,66	15,42	19,15	„
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,13	11,52	8,95	6,83	„

in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, CaCl<sub>2</sub>-, CdSO<sub>4</sub>-, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und NaCl-Lösungen steigender Konzentrationen quellen (s. Fig. 2-6).

Je nach der verwendeten Lösung haben wir folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Alle Presspunkte liegen auf einer Geraden. Bei der Extrapolation erhält man für alle Konzentrationen ungefähr den gleichen Wasserwert. Wir finden wie TANKARD<sup>4)</sup> ungefähr  $\frac{1}{2}$  Mol H<sub>2</sub>O beim Quellen von Baumwolle in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösungen. Fig. 2.

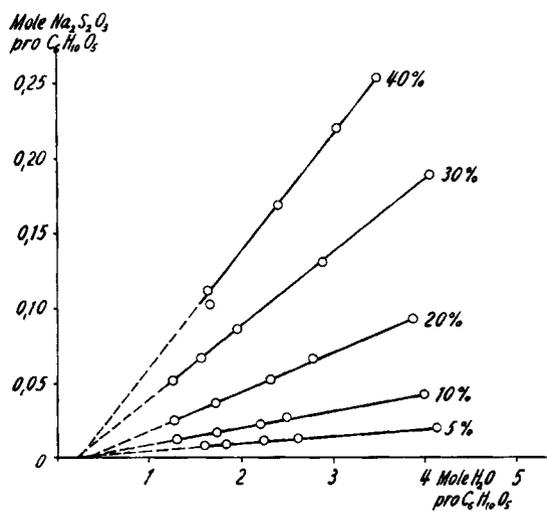


Fig. 2. *Baumwolle-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-Gleichgewicht.*

2. Alle Presspunkte liegen auf einer Geraden. Der durch Extrapolation ermittelte Wasserwert nimmt mit steigender Konzentration erst ab, dann wieder zu. Beim Quellen von Regeneratcellulose in  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen, Fig. 3, fällt der extrapolierte Wasserwert bei 5–15-proz. Lösungen von 0,5 auf 0. Bei 15–36-proz. Lösungen wird Salz adsorbiert, der extrapolierte Wasserwert sinkt auf  $-1,2$ . Bei 36–42-proz. Lösungen steigt der Wasserwert sprunghaft auf 0,5 an.

Analog wie  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen verhalten sich  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen.

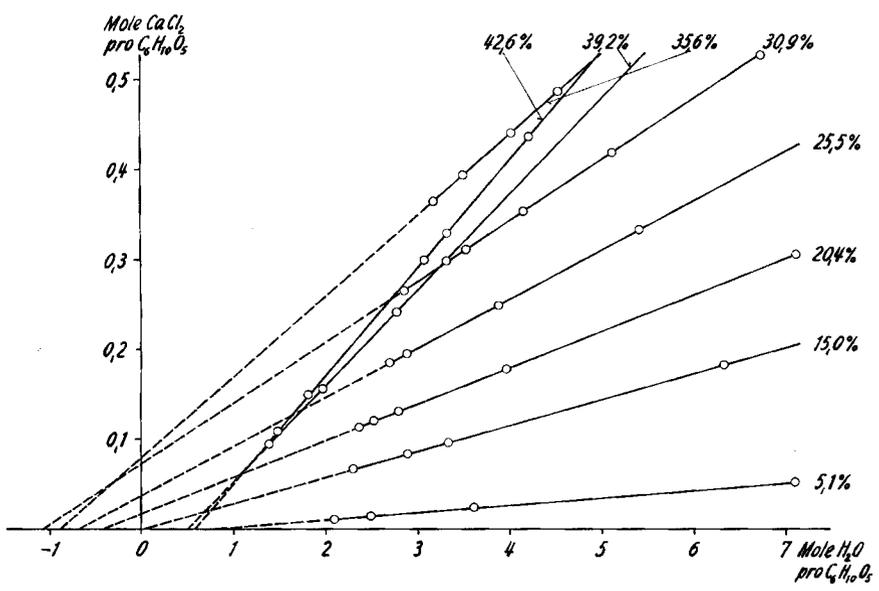


Fig. 3. *Regeneratcellulose-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gleichgewicht.*

3. Die Presspunkte liegen nicht auf einer Geraden. Die lineare Extrapolation ist nicht möglich. Dieser Fall tritt beim Quellen von Regeneratcellulose in  $\text{CdSO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen ein. Fig. 4 und 5.

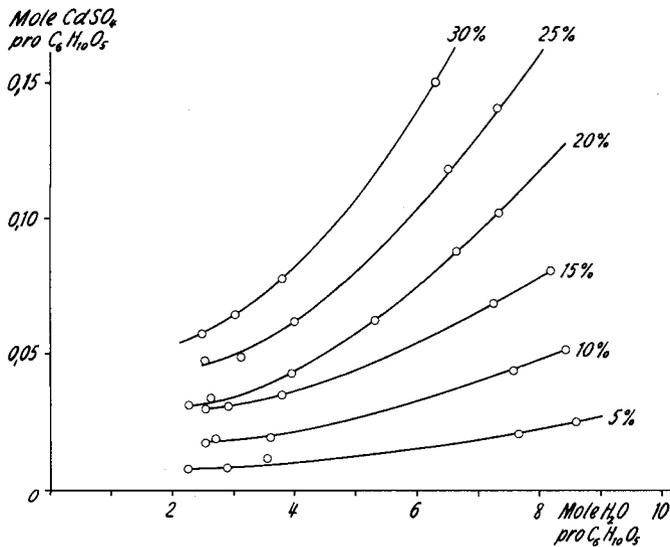


Fig. 4. Regeneratcellulose- $\text{CdSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gleichgewicht.

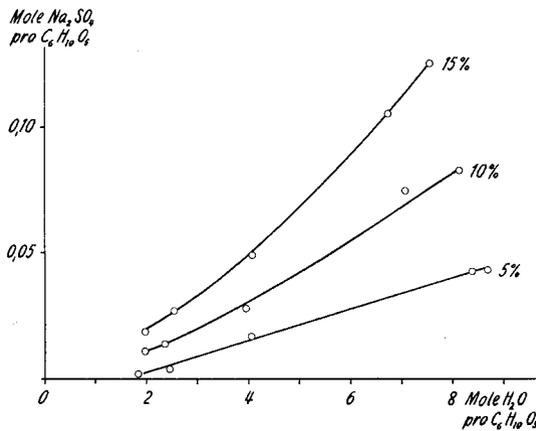


Fig. 5. Regeneratcellulose- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gleichgewicht.

4. Die Presspunkte liegen auf einer Geraden. Bei der Extrapolation erhält man bei steigender Konzentration abnehmende Wasserwerte. Beim Quellen von Regeneratcellulose in  $\text{NaCl}$ -Lösungen wird aus 15-proz. Lösungen Salz adsorbiert. Fig. 6.

Nicht lineare Abhängigkeit ist gleichbedeutend mit einer fortschreitenden Konzentrationsänderung der abgepressten Lösung. Wie wir eingangs schon erwähnt haben, ist die Konzentration der abgepressten Lösung gleich der Endkonzentration der

Tauchlösung, wenn alle Presspunkte auf einer Geraden liegen. Zur Kontrolle pressten wir in  $\text{CaCl}_2$ -,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{CdSO}_4$ -Lösungen getauchte Regeneratcellulose verschieden stark ab und untersuchten die Konzentration der abgepressten Lösungen. Tabelle 3.

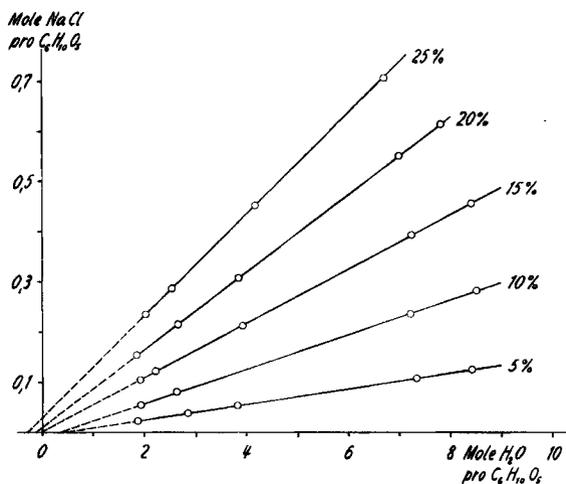


Fig. 6. Regeneratcellulose- $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gleichgewicht.

Tabelle 3. Abpressversuche mit Regeneratcellulose, getaucht in verschiedene Salzlösungen

Lösung	Konzentr. nach Tauchen, in %	Konzentr. der Presslösung in % bei .. $\text{kg/cm}^2$				
		zentrif.	177	350	700	1060
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	14,34	14,29		13,11		12,02
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	14,34	14,29		13,15		12,02
$\text{CdSO}_4$	25,38	25,30		22,89		23,04
$\text{CdSO}_4$	25,57	25,68	24,03			22,44
$\text{CaCl}_2$	31,73	31,62	31,39		31,31	31,46

Bei  $\text{CdSO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen können wir feststellen, dass die Konzentration der abgepressten Lösung mit steigendem Pressdruck sinkt (s. auch Kurven Fig. 4 und 5). Bei Calciumchlorid ist die Konzentrationsabnahme unbedeutend. Aus den vorliegenden Resultaten für  $\text{CaCl}_2$  lässt sich nicht eindeutig schliessen, ob die Konzentration der abgepressten Lösung abnimmt oder nicht. Allein die Tatsache, dass es bei zwei Salzen gelungen ist, eine Konzentrationsabnahme aufzufinden, spricht dafür, dass sich andere Lösungen ähnlich verhalten könnten.

Aus dem vorhin Gesagten lässt sich ohne weiteres ableiten, dass die für Natriumthiosulfat-Lösungen gefundenen Extrapolationswerte nicht allgemein gültig sind. Auf definierte Hydrate kann nicht geschlossen werden, da sonst bei Verwendung anderer Salze gleiche Resultate erhalten werden müssen.

Nun lassen sich aber nach der ausführlich diskutierten Methode auch andere Auswertungen vornehmen. Trägt man die Zusammensetzung des Pressgutes in Funktion des Pressdruckes auf, so zeigt es sich, dass sich diese Zusammensetzung zwischen 350 und 1060  $\text{kg/cm}^2$  nicht mehr stark ändert. Fig. 7.

Nach Abpressen mit rund  $6000 \text{ kg/cm}^2$  erhält man die gleiche Zusammensetzung wie bei  $1060 \text{ kg/cm}^2$ . Das System bleibt also von diesem Druck an praktisch unverändert. In Fig. 7 fällt ferner auf, dass nur der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt des gepressten Materials konzentrationsabhängig ist, während der Wassergehalt von  $350 \text{ kg/cm}^2$  an bei den verschiedenen Konzentrationen konstant bleibt. Wenn dieser Wassergehalt unabhängig vom verwendeten Elektrolyten und dessen Konzentration ist, so haben wir hier ein relatives Mass für das *unter festgelegten Bedingungen* in der Cellulose verbleibende Wasser. Im folgenden soll diese Wassermenge als «Restwasser» bezeichnet werden.

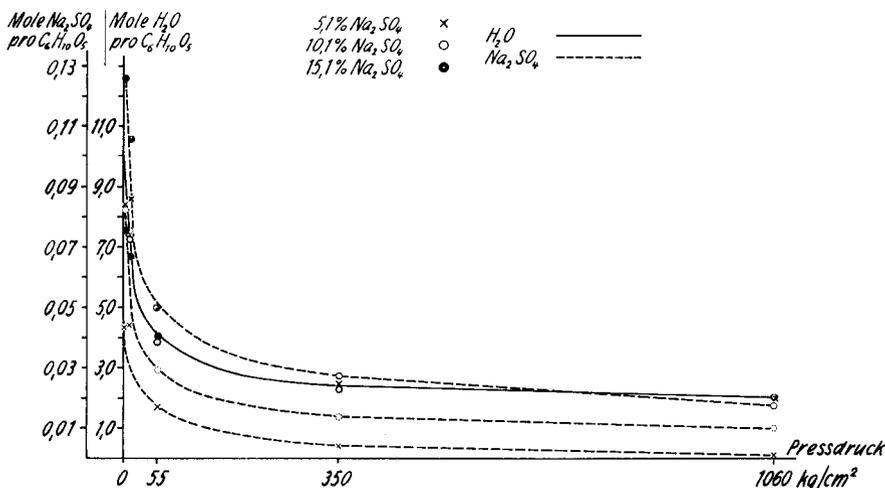


Fig. 7. Zusammensetzung des Pressgutes von in Natriumsulfatlösungen gequollener Regeneratcellulose.

Zuerst untersuchten wir auf Grund dieser Überlegungen das beim Abpressen auf  $1060 \text{ kg/cm}^2$  neben dem Salz in der Cellulose zurückbleibende Wasser für sehr verschiedene Elektrolytlösungen. Tab. 4.

Sämtliche Elektrolytlösungen zeigen das gleiche Bild. Während die abgepresste Regeneratcellulose im Mittel 2,1 Mole Restwasser pro Mol  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  enthält, bleiben bei nativer Baumwolle 1,1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  zurück. Der Restwassergehalt von Baumwolle zur Regeneratcellulose verhält sich also ungefähr wie 1:2.

Wir wiederholten diese Versuche mit Regeneratcellulose, amerikanischer Baumwolle und Linters mit  $\text{NaCl}$ -,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen. Fig. 8–10.

Der Pressdruck beträgt wieder  $1060 \text{ kg/cm}^2$ .

Die Lösungen dieser drei Elektrolyte zeigen annähernd das gleiche Bild. Der Restwassergehalt ist unabhängig von den verwendeten Elektrolyten und deren Konzentration.

Fasst man alle bisherigen Untersuchungen zusammen, so kann festgestellt werden, dass die Extrapolationsmethode, die unbedingt mit Salzlösungen arbeiten muss, da ja auf den Salzgehalt Null extrapoliert wird, alle nur denkbaren Resultate liefert. Diese Methode gibt keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen definierter Hydrate.

Tabelle 4. Restwassergehalt nach dem Abpressen auf 1060 kg/cm<sup>2</sup>, der in verschiedenen Elektrolyten getauchten Cellulosen

Ausgangsmaterial	Elektrolyt	Endkonzentr. Tauchlösung %	H <sub>2</sub> O/C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> nach dem Pressen bei 1060 kg/cm <sup>2</sup>
Verbandswatte . . . . .	HCl	16,6	1,1
Linters getrocknet . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	13,0	1,0
Linters getrocknet . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	23,7	1,0
Linters konditioniert	NH <sub>4</sub> Cl	18,7	1,2
Linters konditioniert	NH <sub>4</sub> Cl	23,7	1,1
Linters getrocknet . . . . .	LiCl	21,7	1,1
Amer. Baumwolle . . . . .	KCl	0,8	1,1
Amer. Baumwolle . . . . .	MgCl <sub>2</sub>	15,3	1,2
Amer. Baumwolle . . . . .	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,3	1,2
Amer. Baumwolle merc. . . . .	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,3	1,7
Amer. Baumwolle . . . . .	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,6	1,2
Amer. Baumwolle merc. . . . .	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,6	1,9
Ägyptische Baumwolle . . . . .	CaCl <sub>2</sub>	4,9	1,2
Regeneratcellulose	MnCl <sub>2</sub>	24,8	2,3
	NH <sub>4</sub> CNS	24,9	1,8
	NH <sub>4</sub> J	26,6	1,9
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26,1	2,3
	CH <sub>3</sub> COOH	10,4	2,0
	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,9	2,0
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,5	2,2
	NiSO <sub>4</sub>	20,0	2,2
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,8	2,4
	Pyridin	9,9	2,1
	Pyridin	50,8	2,0
	ZnCl <sub>2</sub>	20,1	2,0
	CdCl <sub>2</sub>	20,0	2,2
	ZnSO <sub>4</sub>	22,8	2,1
	MgSO <sub>4</sub>	20,2	2,2
	SrCl <sub>2</sub>	4,4	2,3
	SrCl <sub>2</sub>	11,9	2,3
	Dinatriumsalz der Äthylendiamin- tetraessigsäure (Komplexon III)	5,0	2,1
	Mittelwert für Regeneratcellulose:	2,1	H <sub>2</sub> O/C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
	Mittelwert für native Linters und Baumwolle:	1,1	H <sub>2</sub> O/C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>

Presst man nun die in Salzlösungen gequollene Cellulose auf einen konstanten Druck ab, erhält man für alle Salzlösungen den gleichen Restwassergehalt bei gleichem Cellulose-Ausgangsmaterial.

Das nach der zuletzt beschriebenen Methode zurückbleibende Wasser ist sicher vor allem von der Cellulosestruktur, der inneren Oberfläche, abhängig. Wir haben es hier nicht mit definierten Hydraten zu tun. Die Extrapolationsmethode liefert *im Prinzip* gleiche Resultate, wenn man ein beliebiges Salz bei *einer* Konzentration untersucht. Auch dann findet man das Zahlenverhältnis 1:2 für Baumwolle und

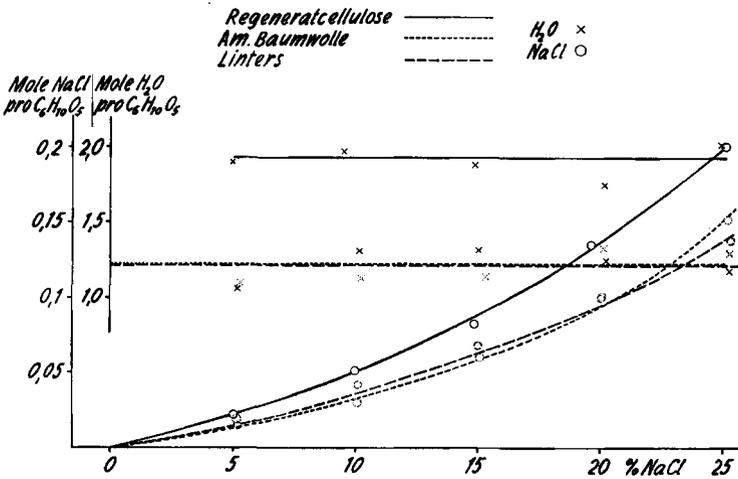


Fig. 8. Restwassergehalt des Pressgutes von in NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen gequollener Cellulose

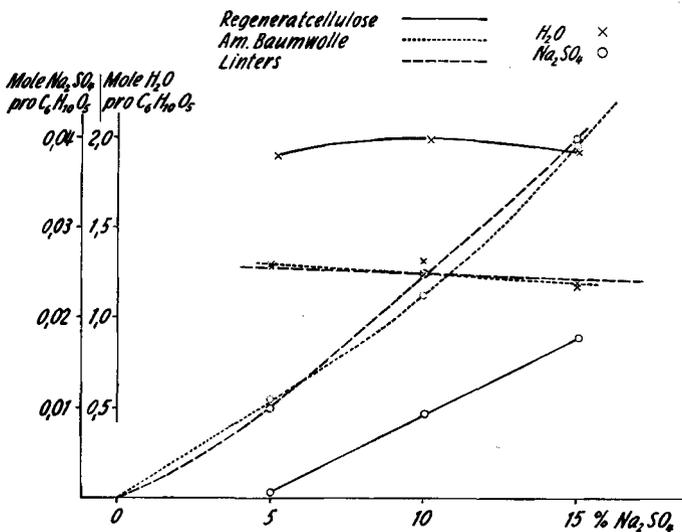


Fig. 9. Restwassergehalt des Pressgutes von in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen verschiedener Konzentrationen gequollener Cellulose

Regeneratcellulose. Die absoluten Zahlen sind jedoch nicht identisch. So ist es ohne weiteres verständlich, dass verschiedene Autoren, je nach der angewandten Methode wohl das Verhältnis 1:2 für Baumwolle und Regeneratcellulose fanden, nicht aber den gleichen absoluten Restwassergehalt. Einzelresultate, wie sie z. B. BLOCH<sup>5)</sup> liefert, sind nicht brauchbar, denn sie können nicht mit Resultaten verglichen werden, die nach andern Methoden erhalten wurden.

Glücklicher- oder unglücklicherwise ist nun Natriumthiosulfat der einzige der von uns untersuchten Elektrolyte, dessen Extrapolationswerte nur sehr wenig kon-

zentrationsabhängig sind. So ist es verständlich, dass einzelne Autoren bei dem bestechenden Zahlenverhältnis von 1:2 auf definierte Hydrate schlossen. Aus diesen Ausführungen geht nun hervor, dass eigentlich Salze für die Bestimmung des Restwassers überflüssig sind.

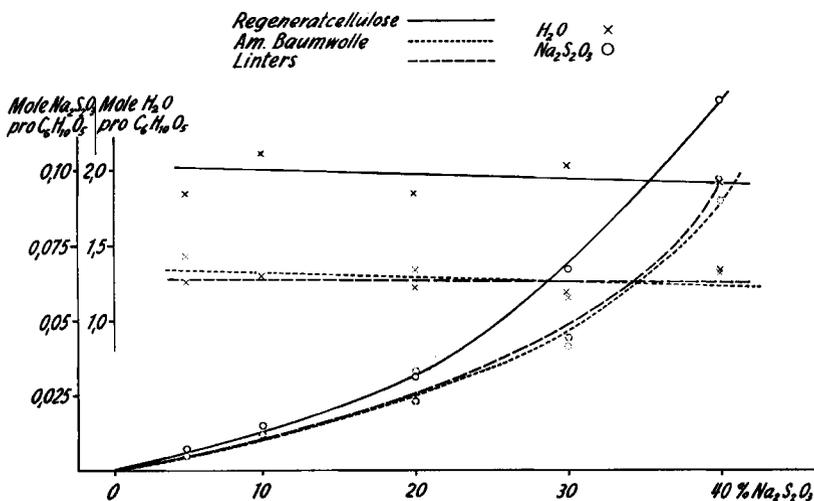


Fig. 10. Restwassergehalt des Pressgutes von in  $Na_2S_2O_3$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen gequollener Cellulose

LAUER<sup>8)</sup> et al. fanden nämlich dieses Zahlenverhältnis bei der Bestimmung der Sorptionswärme von Baumwolle und Hydratcellulose ebenfalls.

Konsequenterweise wurden nun noch in dest. Wasser gequollene Cellulosen auf einen konstanten Endwert von 1060 kg/cm<sup>2</sup> abgepresst.

Für Linters und amerikanische Baumwolle erhielten wir 1,1 bis 1,3  $H_2O/C_6H_{10}O_5$  und für Regeneratcellulose 1,8 bis 2,3 Mole. Auch hier ändert sich der Wassergehalt des Pressgutes bei Drucken zwischen 1060 kg/cm<sup>2</sup> bis 6000 kg/cm<sup>2</sup> nicht mehr. Hiermit ist nun ganz klar der Beweis erbracht, dass für die Bestimmung des Restwassers keine Salzlösungen verwendet werden müssen. Gleichzeitig wird klar, dass nach dieser Methode, wie auch nach allen anderen Methoden, die Salzlösungen unter genau definierten Bedingungen verwenden, nur verschiedene Cellulosearten unterschieden werden können und keine definierten Hydrate stipuliert werden dürfen. Die Bestimmung des Restwassergehaltes kann nur dann von Bedeutung sein, wenn man verschiedene Cellulosen untereinander vergleichen will. In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir gemäss den dargelegten Überlegungen weiter auf die Zusammensetzung der Alkalicellulosen eingehen.

**Experimentelles.** — 1. *Behandlung der Celluloseproben:* 5 Proben von 4–5 g Cellulosematerial wurden über Nacht bei 105° getrocknet. Die trockenen, gewogenen Proben wurden 20–30 Std. in je 200 g Elektrolytlösung unter öfterem Schütteln quellen und in Zentrifugenröhrchen mit einem perforierten PVC-Einsatz bis ca. 800 g zentrifugiert. Eine der zentrifugierten Proben wurde direkt ausgewaschen, die andern 10 Min. bei verschiedenen Drucken gepresst. Jede Probe wurde vor dem Pressen in ein feines Nylontuch eingepackt. Die Presse wurde oben und unten mit

<sup>8)</sup> K. LAUER, J. makromol. Chem. 7, 82 (1943).

Lintersblättern, zum Aufsaugen der abgepressten Lösung, ausgelegt. Die gepresste Probe wurde gewogen, mit der Pinzette aufgelockert und in einem G 1 Glasfiltertiegel mit 500 ml heissem dest. Wasser gewaschen. Die Cellulose wurde über Nacht bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten über  $P_2O_5$  gewogen.

2. *Titrationmethoden*: Die Waschlösung wurde im Messkolben bei 20° auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und der Salzgehalt in aliquoten Teilen entweder komplexometrisch<sup>9)</sup> oder potentiometrisch bestimmt.

3. *Berechnung*: Für die Berechnung der Mole  $H_2O$ /Mol  $C_6H_{10}O_5$  bzw. der Mole Salz/Mol  $C_6H_{10}O_5$  gelten folgende allgemeine Formeln:

$$(E - A - M \cdot F) \cdot 162/A \cdot 18 = H_2O/C_6H_{10}O_5$$

$$M \cdot F \cdot 162/A \cdot G = \text{Salz}/C_6H_{10}O_5$$

Es bedeuten:  $E$  = Einwaage der gepressten bzw. zentrifugierten Probe in g.

$A$  = Auswaage der trockenen, gewaschenen Cellulose in g.

$M$  = ml Titrationslösung für die gesamte Waschwassermenge.

$F$  = Äquivalentgewicht für die entsprechende Verbindung in g.

$G$  = Molekulargewicht des Salzes.

Zur Bestimmung des Restwassers in salzfreien Pressproben wurde 12 Std. bei 105° getrocknet.

Wir danken den Herren KARL JUTZI und MARTIN SCHLESINGER für die Mithilfe bei der Ausführung der praktischen Arbeiten.

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Der durch Extrapolation ermittelte sogenannte Hydratwassergehalt der Cellulose ist abhängig vom verwendeten Elektrolyten und dessen Konzentration. Es gilt die Regel, dass der Hydratwassergehalt bei steigender Elektrolytkonzentration abnimmt. Die Bestimmung des Hydratwassergehaltes liefert also keinen Beweis für die Bildung definierter Hydrate wie  $2C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$  oder  $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ .

2. Für den Restwassergehalt der nativen Baumwolle wurden im Mittel 1,1, für den von Regeneratcellulose  $2,1 H_2O/C_6H_{10}O_5$  gefunden. Daraus lässt sich nur das Verhältnis der Wasseraufnahme von Baumwolle zu derjenigen von Regeneratcellulose ableiten, nicht aber die Bildung definierter Hydrate.

Chem. Laboratorium der  
STECKBORN KUNSTSEIDE AG.

<sup>9)</sup> G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1955.