

Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau

## Zur Kenntnis der Cellulosefasern

### 1. Mitteilung: Die Systeme Faser-Wasser

Von **K. Lauer, R. Döderlein, C. Jäckel** und **O. Wilde**

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1943)

#### I. Einleitung

Die Cellulosefasern sind nach allgemeiner Annahme aus Makromolekülen, Krystalliten, Fibrillen und Lamellen aufgebaute Gebilde, über deren inneren Bau die Diskussion in vollem Fluß ist. Letzten Endes laufen alle Versuche, sich ein Bild vom Aufbau der Cellulosefaser zu machen, darauf hinaus, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Fasern aus diesem Bild heraus zu verstehen und für den Techniker vor allem die gewonnenen Erkenntnisse für die Fasererzeugung auszuwerten.

Betrachtet man in Tab. 1 die Gegenüberstellung der Eigenschaften von nativer Cellulose, wie sie in den gewachsenen Spinnfasern — also z. B. Baumwolle oder Ramie — vorliegt, und nativer Cellulose, wie man sie bei schonender Isolierung aus Hölzern oder einjährigen Pflanzen erhalten kann, so ergeben sich in bezug auf die Molekülgröße keine grundsätzlichen Unterschiede. Der morphologische Aufbau dieser beiden Fasertypen scheint nach den neuesten Untersuchungen von W. Schramek<sup>1)</sup> verschieden zu sein, wobei aber in prinzipieller Übereinstimmung eine Parallellagerung von Fibrillen zur Faserachse in beiden Fällen zu beobachten ist. Man wird also grundsätzlich sowohl die gewachsene Cellulosefaser als auch die im Zellstoff erhaltene Cellulosefaser einander gleichsetzen dürfen.

Wenn man die Baumwollfaser oder die Zellstofffaser einerseits und die Hydratcellulosefaser andererseits einander in ihren Eigenschaften gegenüberstellt, dann erkennt man als hervorstechende Unterschiede vor allem diejenigen Erscheinungen, die im oder am System Faser-Wasser auftreten. Aus Erfahrung wissen wir, daß für die Gebrauchstüchtigkeit der natürlichen und synthetischen Cellulosefasern die Naßfestigkeit sowie der Quellwert eine maßgebliche Rolle spielen, nicht um ihrer selbst willen, sondern wegen der Veränderungen der verschiedensten Eigenschaften, vor allem der Festigkeit und Elastizität, die im System Faser-Wasser auftreten. Von größter Bedeutung ist in diesem Zusammenhang auch, daß der Herstellungsprozeß der Hydratcellulosefasern im System Faser-Wasser erfolgt und daher wesentliche Vorgänge des Fällungs- und Verstreckungsprozesses von den zugehörigen Erscheinungen beeinflußt werden müssen.

<sup>1)</sup> Cellulosechemie 19, 94 (1941); Mschr. Textil-Ind. 57, 310 (1942).

Tabelle 1

	Baumwolle Ramie	Holzfaser, Stroh- und Schilffaser	Viscosefaser
Durchschnittspolymerisationsgrade . . . .	2000—3000	2000	200—600
Doppelbrechung . . . . .	0,047—0,071	—	0,021—0,024
% Orientierungsgrad aus Dichroismus . .	60—82	—	41—62
Sorptionsverhältnis . . . . .	1,0	1,0—1,15	1,75—2,04
Intermediäre (integrale) Quellungswärme cal/g Cellulose . . . . .	10,16—11,4	12,7—13,9	20,8
Differentielle Quellungswärme/Mol H <sub>2</sub> O . .	3,7 Kcal	—	3,57
Differentielle Quellungswärme-Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	1,65—1,84	—	3,57
Nichtlösendes Wasser Mol H <sub>2</sub> O/Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0,46—0,56	0,5—0,7	0,95—1,144
Rel. Naßfestigkeit in % . . . . .	110—120	100—110	45—65
Bruchdehnung % trocken . . . . .	2,3—12,5	—	7,8—25,8
Bruchdehnung % naß . . . . .	2,3—13,2	—	13,0—42,8
Youngsches Dehnungsmodul 10 <sup>10</sup> dyn/cm <sup>2</sup> 0,66 rF/20° . . . . .	5,4—6,1	—	3,9
Elektrokinetisches Potential mV . . . . .	— 38	—	— 2,6 bis — 6,4
Quellwert % . . . . .	40	60	80—120
Rel. Schlingenfestigkeit % . . . . .	60	—	30—45
Cu-Zahl . . . . .	0,01	3,8	0,8—1,2
Methylenblauzahl . . . . .	1—1,3	2,2	1,4—2,4
Reißlänge trocken . . . . .	≈ 35 Rkm	≈ 25 Rkm	bis 35 Rkm
Reißlänge naß . . . . .	≈ 35 Rkm	≈ 25 Rkm	bis 22 Rkm
Röntgendaten . . . . .	a— 8,25 b—10,30 c— 7,84 Δ—84°	wie Baum- wollcellulose	a— 8,14 b—10,30 c— 9,14 Δ—62°

Die Eigenschaften der Cellulosefasern, die sich als Reißfestigkeit in trockenem und nassem Zustande, als Elastizität, Schlingenfestigkeit und Knickbruchfestigkeit äußern und die auch vor allem bei topochemischen Umsetzungen eine Rolle spielen müssen, sind es, die vom übermolekularen Faserbau bestimmt werden. Daß hier Oberflächenerscheinungen an inneren Oberflächen eine entscheidende Bedeutung zukommt, dürfte außer Frage stehen. Es schien daher notwendig, die Frage der inneren Oberfläche von Fasern neuerlich zu bearbeiten.

Da die Größe der inneren Oberflächen nach den bisherigen Untersuchungen<sup>2)</sup> kaum Zusammenhänge mit anderen Fasereigenschaften erkennen läßt, schien es wichtig, die Untersuchung auf die aktive innere Oberfläche auszudehnen, denn nur diese wird bei Veränderungen Unterschiede chemischer und mechanischer Art erkennen lassen.

<sup>2)</sup> Paneth u. Radu, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1220 (1924); K. Hess u. C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) 15, 221 (1931); C. Trogus bei M. Ludtke, Liebigs Ann. Chem. 466, 46 (1928); K. Hess u. W. Cramberg, Kolloid-Z. 97, 87 (1941); I. Hengstenberg u. Mark, Z. Kristallogr. 69, 271 (1929); E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen, Berlin 1937, S. 58; K. H. Meyer u. H. Mark, Aufbau der Hochpolymeren 1930, S. 125.

## II. Die Sorptionswärme

Als Unterschied zwischen Cellulose und Hydratcellulose werden ganz allgemein die Erscheinungen beim Quellen der beiden Fasertypen angesehen. Wenn man eine absolut trockene Faser mit Wasser in Berührung bringt, erfolgt eine Wasseraufnahme, die nicht ohne weiteres rückgängig gemacht werden kann. Die Wasseraufnahme durch die verschiedenen Cellulosefasern geht für jede Type nach einem spezifischen Isothermenpaar vor sich. Die diesbezüglichen Erscheinungen sind allgemein bekannt<sup>3)</sup>. Parallel mit dieser Wasseraufnahme ist eine Wärmetönung zu beobachten, die sogenannte Sorptionswärme. Die Sorptionswärme ist im physikalischen Sinne identisch mit der Mischungswärme zweier Flüssigkeiten bzw. mit der Hydratationswärme der Systeme:



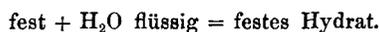
Zum Lösen der Bindung zweier Hydroxylgruppen, die durch van der Waalsche Kräfte zusammengehalten werden, ist theoretisch eine Energie von etwa 8 Kcal/Mol notwendig<sup>5)</sup>. Dieser Energiebedarf errechnet sich aus den Verdampfungswärmen, Mischungswärmen bzw. Lösungswärmen zahlreicher Verbindungen praktisch ohne Unterschied für Wasser und Alkohole. So gibt die folgende Tab. 2 die Mischungswärmen für verschiedene Alkohole mit hydroxylhaltigen und -freien Verbindungen wieder.

Tabelle 2

	Kcal/Mol Hydroxyl- verbindung		Kcal/Mol Hydr- oxylverbindung	
H <sub>2</sub> O-Benzol . . .	8016		H <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . .	3280
H <sub>2</sub> O-Hexan . . .	9352	} = 3452 } = 3642	H <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub> OH . . .	3440
CH <sub>3</sub> OH-Hexan . .	5900		CH <sub>3</sub> OH-i-Propanol	5,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-Hexan . .	5710		CH <sub>3</sub> OH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH .	15,5

Während demnach die Verdünnungswärmen in nicht-polaren Lösungsmitteln, gefunden für H<sub>2</sub>O bei unendlicher Verdünnung, etwa 8—9 Kcal/Mol betragen, findet man für die Alkohole 5,5—6,0 Kcal/Mol. Die Differenz, deren Ursache wohl in dem Vorhandensein von zwei gleichwertigen OH-Bindungen im H<sub>2</sub>O begründet ist, beträgt etwa 3,5 Kcal/Mol. Die Mischungswärme von Wasser mit Äthanol beträgt 3,28 Kcal/Mol H<sub>2</sub>O, die Mischungswärme von Wasser mit Methanol 3,44 Kcal/Mol. Der Mittelwert ist 3,54 Kcal.

Bei den Sorptionserscheinungen an Cellulose bzw. Hydratcellulose handelt es sich aber in der uns interessierenden ersten Stufe nicht um eine Lösung, sondern um das System:



<sup>3)</sup> E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredlung, Berlin 1937, S. 78.

<sup>4)</sup> E. Valkó, a. a. O. S. 99.

<sup>5)</sup> K. L. Wolf, H. Pahlke u. K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28, 1 (1935); 36, 237 (1937).

Im Schrifttum<sup>6)</sup> findet man nun die Hydrationswärmen der Systeme:

Zucker kristallisiert + H<sub>2</sub>O flüssig = Zuckerhydrat fest.

Tabelle 3

		Kcal/Mol H <sub>2</sub> O			Kcal/Mol H <sub>2</sub> O
$\beta$ -Glucose .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	3,53	Milchzucker	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub> · H <sub>2</sub> O	6,20
Glykogen .	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	3,28	Stärke. . .	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> · H <sub>2</sub> O	7,10
Raffinose .	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	3,44	Rhamnose .	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> C <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	6,77
$\alpha$ -Glucose .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	6,80			

Man erkennt auch in den Energiewerten einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Zucker. Diese unterscheiden sich dadurch voneinander, daß in den  $\alpha$ -Formen zwei OH-Gruppen in cis-, in den  $\beta$ -Formen in trans-Stellung angeordnet sind. Die Cellulose ist eine  $\beta$ -Form. Es ist nun bemerkenswert, daß bei der Hydratation der  $\beta$ -Zucker, deren Konfiguration den normalen Alkoholen entspricht, wieder eine Differenz von im Mittelwert 3,4 Kcal/Mol erscheint.

Das bei der Einwirkung von Wasser auf Cellulose eine positive Wärmetönung auftritt, war bekannt<sup>7)</sup>.

Wir haben nun eine Reihe von Zellstoffen und Fasern zur Messung der Sorptionswärme herangezogen; die folgende Tab. 4 gibt die Resultate wieder, zusammen mit dem Schrifttum entnommenen Werten.

Tabelle 4

	Kcal/Mol H <sub>2</sub> O	Kcal/Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>		Kcal/Mol H <sub>2</sub> O	Kcal/Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
Baumwolle <sup>8)</sup> . .	—	1,68	Zellstoff <sup>9)</sup> . . . . .	—	2,25
Baumwolle <sup>9)</sup> . .	3,71	1,65	Zellstoff Fichte . . . . .	3,56	1,79
Baumwolle <sup>10)</sup> . .	—	1,78	Zellstoff Kiefer . . . . .	3,39	1,86
Baumwolle ägypt.	3,56	1,75	Zellstoff Schirmbaum .	—	2,10
Baumwolle amerik.	3,62	1,60	Zellstoff Esparto . . . . .	—	1,92
Filtrierpapier <sup>11)</sup> .	—	1,73	Zellstoff Arundo donax	—	1,65
Filtrierpapier <sup>8)</sup> .	—	1,56	Zellstoff Phragmites .	—	1,68
Filtrierpapier . .	3,46	1,65	Zellstoff Weizenstroh .	—	1,67
Zellstoff <sup>9)</sup> . . . .	—	2,06			

Die Zellstoffe hatten einen  $\alpha$ -Gehalt zwischen 88 und 89,5%.

<sup>6)</sup> Cereal Chem. 8, 457 (1931); Biochem. Z. 260, 448 (1933); J. Amer. chem. Soc. 30, 660 (1908); J. prakt. Chem. [2] 51, 102 (1895).

<sup>7)</sup> E. Valkó, a. a. O. S. 99.

<sup>8)</sup> E. Rosenbohm, Kolloidchem. Beih. 6, 177 (1914).

<sup>9)</sup> G. H. Argue u. O. Maass, Canad. J. Res. 10, 564 (1935).

<sup>10)</sup> A. R. Urquarth u. A. M. Williams, J. Textile Inst. 15, 138, 433, 559 (1924); 16, 155 (1925); 17, 38 (1926); S. A. Shorter, J. Textile Inst. 15, 328 (1924).

<sup>11)</sup> J. R. Katz, Trans. Faraday Soc. 29, 279 (1923); Kolloidchem. Beih. 9, 111 (1917); Erg. exakt. Naturwiss. 3, 372 (1924).

Zur Methodik sei bemerkt, daß 5 g gut getrocknetes Material auf einmal in 50 g destilliertem Wasser, das sich in einem Dewar-Gefäß befand, eingeführt wurden und mit einem Beckmann-Thermometer die Temperaturerhöhung bestimmt wurde. Die molare Sorptionswärme ergibt sich für  $C_6H_{10}O_5$  zu

$$S = \frac{t \cdot 150}{5} \cdot 162.$$

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß einmal die Entfernung der letzten Spuren Wasser verhältnismäßig leicht geht, und daß weiterhin die Werte bei Zellstoffen praktisch übereinstimmen, gleichgültig ob man grob zerkleinerte Blätter verwendet oder einen aufgeschlagenen Stoff, dessen Einzelfasern vor dem Trocknen isoliert wurden.

Die Wärmetönung tritt in wenigen Sekunden auf und erreicht sofort ihren Höchstwert, so daß die Messungen mit guter Übereinstimmung sogar ohne Verwendung eines Calorimeters ausgeführt werden können.

Die Tab. 5 gibt Versuche wieder, die zeigen, daß die Messung der Sorptionswärme nach unserer Technik in einfacher Weise ausgezeichnet übereinstimmende Werte ergibt, die auch gut mit den im Schrifttum enthaltenen übereinstimmen.

• Tabelle 5

Zellstoff Nr.	Kcal/Mol $C_6H_{10}O_5$	Behandlung
898	2,36	4 Stunden bei 105°
	2,40	2 Stunden bei 105° + 2 Stunden über $P_2O_5$ i. V.
	2,34	4 Stunden bei 105° + $P_2O_5$ über Nacht i. V.
	2,36	4 Stunden bei 105° + $P_2O_5$ über Nacht i. V. ohne Calorimeter
	2,43	aufgeschlagen und als Einzelfasern gemessen
	2,34	2 Stunden bei 105°
	= 2,37	

Die Übereinstimmung beträgt + 2,5 bzw. - 1,3%.

Ebenso gut ist die Genauigkeit bei den Messungen an Zellstoffen oder Kunstseiden, nämlich  $\pm 2\%$ . Bei Zellwollen ist es nicht einmal nötig, die üblichen Avivagen vor der Messung abzuziehen; man erhält in jedem Falle gut übereinstimmende Werte.

In der folgende Tab. 6 sind die Sorptionswärmen für Hydratcellulosefasern, und zwar Kunstseiden und Zellwollen zusammengestellt. Die Meßmethodik ist die oben beschriebene. Besondere Schwierigkeiten traten nicht auf. Man erkennt weitgehende Übereinstimmung der Werte ohne Rücksicht auf Titer der Faser, Herkunft des Zellstoffs und, was besonders bemerkenswert ist, auch formalisierte Fasern geben dieselben Sorptionswärmen, selbst wenn der Quellwert bei 40%, also dem der Baumwolle liegt.

Aus dieser und den folgenden Tab. 7 und 8 erkennt man die weitgehende Übereinstimmung für 3 Gruppen: erstens die gewachsenen Cellulosefasern und einen Teil der Zellstoffe, zweitens Zellstoffe und drittens die Viscose-Hydratcellulosefasern.

Tabelle 6

	Kcal/Mol $C_6H_{10}O_5$
Viscose-Kunstseide I . . .	3,19
Viscose-Kunstseide II. . .	3,49
Zellwolle aus Fichte 1,5 den.	3,55
Zellwolle aus Fichte 2,7 den.	3,46
Zellwolle aus Kiefer 1,3 den.	3,29
Zellwolle aus Kiefer 1,5 den.	3,39
Zellwolle aus Kiefer, hochfest . . . . .	3,28
Zellwolle aus Kiefer, hochfest, quellfest . . . . .	3,65
Zellwolle aus Kiefer, quellfest 40% QW. . . . .	3,26
Zellwolle aus Kiefer, quellfest 60% QW. . . . .	3,69
Zellwolle aus Kiefer, quellfest 80% QW. . . . .	3,46
Zellwolle aus Kiefer (Quell. 118%) . . . . .	3,52
Zellwolle aus Stroh I. . . .	3,28
Zellwolle aus Stroh II . . .	3,34
Zellwolle aus Schilf (phragmites) . . . . .	3,50
Mittelwert = 3,41 ( $\pm 8\%$ )	

Tabelle 7

	Kcal/Mol $C_6H_{10}O_5$
Ramie. . . . .	1,69
Baumwolle, ägypt. . . . .	1,75
Baumwolle, amerik. . . . .	1,60
Baumwolle (Mittelwert aus Lit.) . . . . .	1,70
Filterpapier (Mittelwert). . . . .	1,65
Zellstoff Stroh I . . . . .	1,67
Zellstoff Arundo donax . . . . .	1,65
Zellstoff Phragmites . . . . .	1,68
Zellstoff Fichte III . . . . .	1,79
	1,69 ( $\pm 5\%$ )
Tabelle 8	
Zellstoff Fichte I. . . . .	2,06
Zellstoff Fichte II . . . . .	2,25
Zellstoff Schirmbaum . . . . .	2,10
Zellstoff Esparto . . . . .	1,92
Zellstoff Kiefer . . . . .	2,16
Zellstoff Stroh II. . . . .	1,94
Zellstoff Stroh III . . . . .	2,15
Zellstoff Stroh IV . . . . .	2,28
	2,11 ( $\pm 10\%$ )

Auffallend ist, daß ein Teil der untersuchten Zellstoffe Sorptionswärmen ergab, die wesentlich über den an anderen Zellstoffen bzw. gewachsenen Fasern liegen. Röntgenaufnahmen\*) zeigten eindeutig, daß entsprechende Mengen Hydratcellulose, die beim Herstellungsprozeß hätten entstanden sein können, nicht vorhanden waren.

Zellstoffe enthalten mehr oder weniger große Mengen Hemicellulosen bzw. Holzgummi. Es lag daher nahe, daß diese Verunreinigungen Anlaß der zu hohen Sorptionswärmen sind. In Tab. 8a sind die Messungen an isolierter Hemicellulose bzw. an drei durch Behandeln mit NaOH von Hemicellulosen befreiten Zellstoffen wiedergegeben. Die Hemicellulose war durch Dialyse sorgfältig von anorganischen Salzen und wasserlöslichen Anteilen befreit und hatte einen DP. von 120.

Tabelle 8a

	Kcal/Mol $C_6H_{10}O_5$		Kcal/Mol $C_6H_{10}O_5$
Hemicellulose . . . . .	4,80	Zellstoff Fichte II . . . .	1,75 (2,25)
Zellstoff Fichte I. . . . .	1,86 (2,06)	Zellstoff Fichte III . . . .	1,80 (1,79)

In Klammern sind die an den unbehandelten Zellstoffen gemessenen Sorptionswärmen angegeben. Man erkennt, daß nur die zu hohe Werte zeigenden Zellstoffe durch die Behandlung eine Veränderung erleiden.

\*) Herr Dr. O. Kratky hatte die Liebenswürdigkeit, einige Kontrollaufnahmen zu machen, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Die Untersuchung wurde auf eine Reihe von Zellwollen des Handels ausgedehnt. In Tab. 8b erkennt man weitgehend übereinstimmende Sorptionswärmen für alle diese Fasern, unabhängig von ihrer Herstellungsweise. Besonders bemerkenswert ist, daß auch die nach dem Streckspinnverfahren gewonnenen Fasern sich nicht durch die Sorptionswärme unterscheiden.

Tabelle 8b

Fasertyp	Titer	Naß- festigkeit	Kcal/Mol $C_6H_{10}O_5$	Fasertyp	Titer	Naß- festigkeit	Kcal/Mol $C_6H_{10}O_5$
Vistra HB . .	1,43	11,5	3,38	Phrix JT . .	32,00	6,8	3,58
Vistra WW . .	2,66	10,8	3,46	Plavia . . .	1,68	10,6	3,52
Lanusa . . .	3,56	12,4	3,26	Zehlawo J . .	1,75	11,2	3,62
Flox . . . .	1,45	11,4	3,39	Cuprama . . .	1,42	12,1	3,38
Durafox . . .	1,26	18,1	3,78	Cuprama . . .	2,62	10,8	3,51
Phrix BF . . .	1,05	12,8	3,52	Agfa Dunovo	2,38	9,9	3,46
Phrix BR . . .	1,38	10,9	3,38	Schwarza Bl .	1,41	11,1	3,35
Phrix SBR . .	1,42	19,6	3,45				

Die bisherigen Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Solvatationswärme der Hydratcellulose ist etwa doppelt so groß wie die der Cellulose.
2. Die Solvatationswärme beider Cellulosen berechnet auf ein Mol Wasser beträgt etwa 3,40 Kcal.
3. Dieser Wert von 3,40 Kcal stimmt überein mit der Hydratationswärme/Mol Wasser bei der Bildung fester Zuckerhydrate aus krystallisierten  $\beta$ -Zuckern und flüssigem Wasser.
4. Der Wert von 3,4 Kcal/Mol Wasser stimmt überein mit der gefundenen Mischungswärme von Alkoholen mit Wasser.

Aus diesen Versuchsergebnissen ergibt sich von selbst die neue Fragestellung:

1. Ist dieses Verhältnis von 1:2 der Sorptionswärmen reell oder zufällig?
2. Wenn dieses Verhältnis reell ist, wie ist es mit dem Faserbau in Einklang zu bringen?

Da die gemessenen Wärmetönungen mit absoluter Sicherheit darauf schließen lassen, daß definierte Sorbate entstanden sind, die man wohl mit voller Berechtigung als Hydrate bezeichnen darf, so würden die Versuchsergebnisse darauf hindeuten, daß:

- a) an den inneren Oberflächen der Fasern Hydrate sich bilden können,
- b) in den Cellulosefasern bzw. in den Hydratcellulosefasern die aktiven Stellen in den inneren Oberflächen im Verhältnis 1:2 stehen.

Für die Bildung definierter Hydrate bei der Sorption an Fasern spricht die weitgehende Übereinstimmung der gefundenen Sorptionswärmen für die gewachsenen

Cellulosefasern und die synthetischen Hydratcellulosefasern mit den Hydrationswärmern der  $\beta$ -Zucker unter vergleichbaren Bedingungen. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß auch bei den niedermolekularen Zuckern das Sorptionsverhältnis nicht immer 1:1 beträgt, man also bei ihnen auch gleichsam von inter- bzw. intramicellaren Oberflächen sprechen kann. Auffallend ist auch, daß das spezifische Volumen des Sorptionswassers an Cellulose, wie es in der ersten Bindungssphäre auftritt, ebenso wie der berechnete Quellungsdruck bei einem Wassergehalt von 5–6%, also bei einem molaren Verhältnis von  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  einen scharfen Knick aufweist<sup>13)</sup>.

Gegen die Annahme, daß die Sorption unter Ausbildung eines molaren Hydrats erfolgt, spricht vor allem die Notwendigkeit der Annahme, daß in diesem Falle die Sorption intramicellar erfolgen müßte. Zwar finden verschiedene Beobachter bei der röntgenografischen Untersuchung gequollener Hydratcellulose eine geringe Zunahme der Gittergrößen<sup>14)</sup>, doch lehnt vor allem Sakurada I.<sup>14)</sup> diese Erklärung ab, da er in seiner Wassercellulose das Monohydrat als nachgewiesen annimmt.

Im folgenden soll untersucht werden, ob es möglich ist, das Sorptionswasser innerhalb der kristallinen Bereiche unterzubringen.

Der Unterschied im Aufbau der Cellulose und der Hydratcellulose liegt im Gitter. Die beiden Elementarkörper unterscheiden sich wie folgt:

Cellulose . . . . .	$a = 8,25$	$b = 10,30$	$c = 7,84$	$\alpha = 84^\circ$ ,
Hydratcellulose . . . . .	$a = 8,14$	$b = 10,30$	$c = 9,14$	$\alpha = 62^\circ$ .

In der Cellulose liegen die einzelnen Moleküle angenähert parallel, senkrecht auf der Grundfläche; in der Hydratcellulose sind die einzelnen Ketten etwas um ihre Längsachse verdreht<sup>15)</sup> oder wahrscheinlich vor allem die primären Alkoholgruppen<sup>16)</sup>. Die primären Alkoholgruppen sind es fraglos auch, die bei chemischen Umsetzungen bevorzugt sind<sup>17)</sup> (vgl. Abb. 1 u. 2).

Betrachtet man die räumliche Anordnung der Einzelmoleküle und Atome im Gitter sowie ihren Raumbedarf, d. h. ihre Wirkungsquerschnitte, dann ergibt sich für die Abstände in den Kristalliten als Raum, in dem sich einzelne Wassermoleküle bewegen können:

Cellulose . . . . .	1,12 Å,	4,1 Å,	5,4 Å,
Hydratcellulose . . . . .	4,4 Å,	4,5 Å,	— .

Die für die Solvatation in erster Linie in Frage kommenden Abstände sind 1,12 bzw. 4,4 Å. Der Durchmesser eines Wassermoleküls ist 2,7 Å. Man erkennt die

<sup>13)</sup> E. Filby u. O. Maass, *Canad. J. Res.* 7, 162 (1932); vgl. E. Valkó, a. a. O. S. 102 ff.

<sup>14)</sup> O. L. Sponsler u. W. H. Dore, *Colloid Symposium Monogr.* 4, 198 (1926); J. R. Katz, *Die Röntgenografie als Untersuchungsmethode*, Berlin 1934, S. 217.

<sup>14)</sup> J. Sakurada u. K. Hutino, *Kolloid-Z.* 77, 346 (1936); J. Sakurada u. S. Okamura, *Kolloid-Z.* 80, 199 (1937).

<sup>15)</sup> K. R. Andress, *Z. physik. Chem. (B)* 4, 190 (1929); K. H. Meyer u. H. Mark, *Z. physik. Chem. (B)* 2, 115 (1928).

<sup>16)</sup> O. L. Sponsler u. W. H. Dore, *J. Amer. chem. Soc.* 50, 1940 (1928); Sauter, *Z. physik. Chem. (B)* 37, 161 (1937).

<sup>17)</sup> F. Micheel, *Chemie d. Zucker*, Leipzig 1939, S. 34, 82, 120, 152; *J. Amer. chem. Soc.* 53, 4456 (1931); 56, 945 (1934); 54, 366 (1932); *Rec.* 56, 613 (1937); *Coll. Techn.* 3, 499 (1931); *Centralbl.* 1932, I, 2160; *Liebigs Ann. Chem.* 472, 217 (1929); *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58, 2593 (1925); 35, 836 (1902).

Schwierigkeit, ein Wassermolekül innerhalb eines Cellulose-Krystallits unterzubringen. In das Gefüge der Hydratcellulose kann Wasser hingegen ohne weiteres eintreten. Berücksichtigt man jedoch die Verhältnisse, wie sie bei der Solvatation auftreten<sup>19)</sup>, dann ist die Tatsache durch neueste Arbeiten sichergestellt, daß Wasser in der „Adhäsionsschicht“, in der sich das Sorptionswasser befindet, auf eine dichtere Packung zusammengedrückt ist, so daß der Wirkungsquerschnitt auf mindestens die Hälfte, d. i. 1,35 Å, sinkt. Nun wird ohne weiteres klar, daß auch bei nativer Cellulose noch intramicrocellare Sorption auftreten könnte.

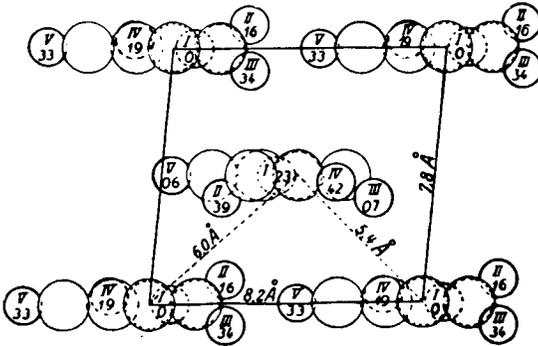


Abb. 1.  
Lage der Glucosereste im Gitter der nativen Cellulose. Ebene Projektion auf die  $a, c$ -Ebene (senkrecht zur Faserachse). Die römischen Ziffern bezeichnen die Sauerstoffatome (nach Andress)

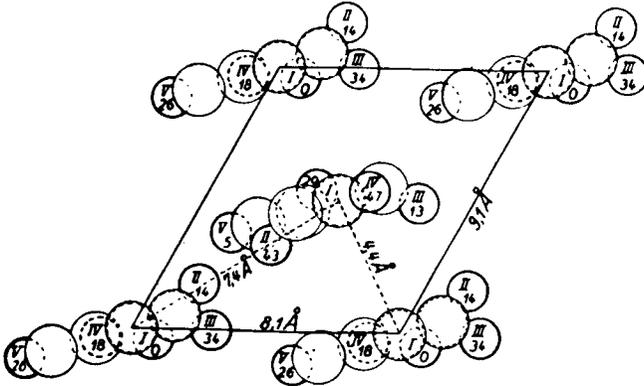


Abb. 2. Lage der Glucosereste im Gitter der mercerisierten Cellulose (nach Andress)

Mit der Kompression der Wassermoleküle bis nahezu zur Berührung der Wirkungsflächen ist aber auch ohne besondere Schwierigkeiten zu verstehen, daß Wasser im Zustand als Hydratationswasser keine lösende Wirkung mehr haben kann. Damit erklärt sich auch die Erscheinung des nichtlösenden Wassers bei der Quellung von Cellulose und Hydratcellulose.

Ergab sich so der Wirkungsquerschnitt des Hydratwassers zu 1,35 Å, so errechnet sich aus der experimentell ermittelten Dichte des Sorptionswassers zu 2,60 ein Wirkungsquerschnitt von 0,78 Å, eine weitere Bestätigung unserer Überlegungen.

<sup>19)</sup> Zusammenfassung und Literatur vgl. Kolloid-Z. 98, 34 (1942).

Hier sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es im Falle von Solvataion bzw. Adsorption nicht zugänglich ist, auftretende Dichteänderungen nur dem Sorbens oder dem Sorbierten zuzuteilen, sondern daß nur das ganze System als solches einen physikalischen Sinn hat. Wenn wir trotzdem für unsere Überlegungen diesen Fehler begehen, so deshalb, weil eine andere Möglichkeit der Berechnung fehlt und nur eine Größenordnung bestimmt werden soll. Wir halten daher die Betrachtungsweise für statthaft und genügend beweiskräftig.

Es könnte hier der Einwand erhoben werden, daß beim Eindringen von Sorptionswasser in den Krystallit sofort der Zutritt weiteren Wassers durch Sorption am nächstliegenden Hydroxyl blockiert würde. Man kann sich jedoch ohne Zwang vorstellen, daß in die innermicellaren Räume nicht Wasser, sondern z. B. Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen einwandern, die dann im Inneren der Micellen weiter diffundieren, bis alle aktiven Stellen besetzt sind.

Hier ist auch zu erwähnen, daß die Abstände nächstgelegener Atome zweier benachbarter Moleküle in Nebenvaleuzgittern — und um ein solches handelt es sich hier — zwischen 3 und 4,5 Å liegen, so daß selbst unter Berücksichtigung der verminderten Wirkungsquerschnitte eine intramicellare Sorption nicht möglich wäre.

Aus den bisher ermittelten Erscheinungen können die Vorgänge bei der Sorption nicht bewiesen werden. Es ist nicht ohne weiteres verständlich, weshalb bei der Sorption von Wasser an Cellulose bzw. an Hydratcellulose stets das Verhältnis 0,5:1,0 gefunden wird, ebenso daß Cellulose nur die halbe Menge „nichtlösendes“ Wasser bindet wie die Hydratcellulose. Für das Zustandekommen der krystallinen Bereiche in den Fasern sind ebenso wie für die Solvataion wohl in erster Linie die primären Hydroxylgruppen anzunehmen, deren bevorzugte Reaktionsfähigkeit bekannt ist. In Fasern, die in allen Bereichen krystallinen Bau aufweisen, müßten auch sekundäre Hydroxylgruppen für Solvataion in Frage kommen. Es ist nun außerordentlich bemerkenswert, daß bei diesen doch immerhin unübersichtlichen Verhältnissen stets die oben zusammengefaßten eindeutigen und übereinstimmenden Werte gefunden werden.

In einem ohne Dehnung hergestellten, sogenannten isotropen Cellulosefaden oder -film, in dem nach O. Kratky<sup>19)</sup> eine völlige Unordnung der Micellen angenommen werden kann, sollte die freie Oberfläche größer sein als in einer hochversteckten Faser. Selbst wenn die Makromoleküle nach Schramek auch im isotropen Faden weitgehend als Micellen vorliegen, wird die statistische Unordnung in ihm zu relativ großen inneren Hohlräumen führen.

Die Solvataion ist in Ursachen und Erscheinungen identisch mit der Adsorption. Heterogene Systeme (disperse oder difforme) erhöhen ihre Grenzflächenenergie, also auch ihre Adsorptionsfähigkeit mit steigendem Dispersitätsgrad. Es ist allerdings zu bedenken, daß Krystalle kolloider Dimensionen, im Gegensatz zu makroskopischen Krystallen, keine geregelt

<sup>19)</sup> O. Kratky, Z. angew. Chem. 53, 152 (1940).

raumgittermäßige Oberfläche aufweisen können<sup>20)</sup>. Es ist daher wohl vorstellbar, daß mit abnehmender Molekülgröße bzw. Micellgröße z. B. durch das häufigere Auftreten von reaktionsfähigen Endgruppen oder durch Störstellen in der Micelloberfläche eine gesteigerte Adsorptions- bzw. Solvatationsfähigkeit zu beachten ist.

Eine weitere Ursache für das unterschiedliche Sorptionsverhalten kann noch die bekannte Erscheinung sein, daß von polymorphen Modifikationen die bei der Untersuchungstemperatur weniger beständige Form stärker adsorbiert<sup>21)</sup>. Nun ist für die Hydratcellulose wahrscheinlich gemacht, daß sie bei 25° die etwas energieärmere Form der Cellulose ist, womit auch die Tatsache, daß bei der Regenerierung von Cellulosederivaten immer Hydratcellulose erhalten wird, erklärt ist. Immerhin können jedoch die Unterschiede in den Sorptionserscheinungen nicht aus diesem Grunde allein in der bekannten Größenordnung auftreten.

Die mercerisierte Baumwolle besitzt nach den bisherigen Beobachtungen die gewachsene Struktur und die kaum veränderte Molekülgröße der Baumwollfaser. Sie unterscheidet sich von dieser lediglich dadurch, daß sie auf Grund des Röntgenbefundes das Gitter der Hydratcellulose zeigt. In Tab. 9 sind die Sorptionswärmen mercerisierter Baumwollcellulosen zusammengestellt. Es ergab sich die überraschende Feststellung, daß die Sorptionswärme mit zunehmender Mercerisationsdauer ebenfalls zunimmt, daß also bei der Mercerisation die aktive innere Oberfläche der Fasern sich vergrößert bzw. aktive Gruppen in dieser Oberfläche freigelegt werden. Dies scheint nur möglich, wenn eine Auflösung von Bindungen innerhalb kristallisierter Bereiche erfolgt.

Tabelle 9

Mercerisiert wurde mit 20%-iger NaOH bei 20° je 1 Stunde, gewaschen,  
mit 2%-iger Essigsäure 1 Stunde digeriert, gewaschen, getrocknet.

Herkunft	Mercerisiert	Kcal/Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	DP.	Herkunft	Mercerisiert	Kcal/Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	DP.
amerik.	0-mal	1,76	2350	ägypt. II	24 Std.	2,36	2360
"	1 "	1,88	2300	russisch	0-mal	1,65	3020
"	2 "	1,98	2350	"	1 "	1,98	2950
"	4 "	2,40	2350	"	2 "	2,33	3000
ägypt. I	0 "	1,62	3050	"	3 "	2,50	2920
"	1 "	1,69	3050	"	4 "	2,63	2900
"	4 "	2,65	2960	"	6 "	2,70	2900
" II	1 "	1,95	2520				

Wir haben die Mercerisierung unter Zusatz von Hydrosulfit ausgeführt, um die Anwesenheit von Sauerstoff auszuschließen. Aus den in Tab. 9

<sup>20)</sup> A. Smekal, Ann. Physik 83, 1204 (1927).

<sup>21)</sup> L. Gurwitsch, Kolloid-Z. 32, 80 (1923).

enthaltenen Polymerisationsgraden ist zu erkennen, daß während der Mercerisierung kein Abbau der Cellulose eingetreten ist. Nach den Angaben von G. Centola<sup>22)</sup> bewirkt die Mercerisation eine Zunahme der amorphen Anteile, so daß die Zunahme der Sorptionswärme qualitativ ohne weiteres verständlich wird, da die innere Oberfläche zunimmt.

Wir haben weiter die Sorptionswärmen von Viscosefasern bestimmt, die als Xanthogenat verschieden stark verstreckt wurden. Tab. 10 zeigt

Tabelle 10

Reihe	Verstreckung in %	Festigkeit		Sorptionswärme Kcal/C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
		trocken	naß	
1	10	11,7	4,3	4,09
	20	12,3	5,2	3,49
	30	12,9	5,4	3,38
	40	13,2	5,5	—
	50	14,5	6,6	—
	60	16,1	7,9	3,76
	70	17,3	8,2	3,45
	90	19,0	9,8	3,18
2	10	12,4	5,8	3,92
	20	13,9	6,4	3,46
	30	17,3	7,5	3,52
	40	18,9	9,1	—
	50	20,4	10,1	3,55
	60	22,3	11,6	—
	70	22,1	11,5	3,48
	80	24,4	13,2	3,54
	90	25,3	14,4	3,53
3	10	12,2	6,4	3,46
	30	14,7	8,0	3,40
	60	16,3	8,9	3,35
	90	26,1	15,2	3,34
	120	28,5	16,6	3,48
4	10	15,4	8,6	3,59
	30	17,8	9,1	3,46
	50	21,4	11,5	3,28
	70	25,4	15,7	3,42
	90	20,7	11,9	3,28

Viscosefilm nicht verstreckt . . . . . 3,57

Viscosefilm einseitig verstreckt . . . . . 3,38

Viscosefilm allseitig verstreckt . . . . . 3,80

die gefundenen Werte, wobei besonders auffällt, daß in zwei der vier Versuchsreihen kein wesentlicher Unterschied in den Sorptionswärmen zu beobachten ist, während in den Versuchsreihen 1 und 2 dieser Unterschied deutlich auftritt. Trotzdem zeigen die Röntgenogramme in allen vier Versuchsreihen eine eindeutige Zunahme der Intensitäten. Es hat den

<sup>22)</sup> Bollet. Sci. d. Facolta di Chimica ind. Bologna. 1941, S. 1—6.

Anschein, als ob damit bewiesen wäre, daß die Sorption intermicellar erfolgt, und daß sich die Fasern der einzelnen Versuchsreihen dadurch

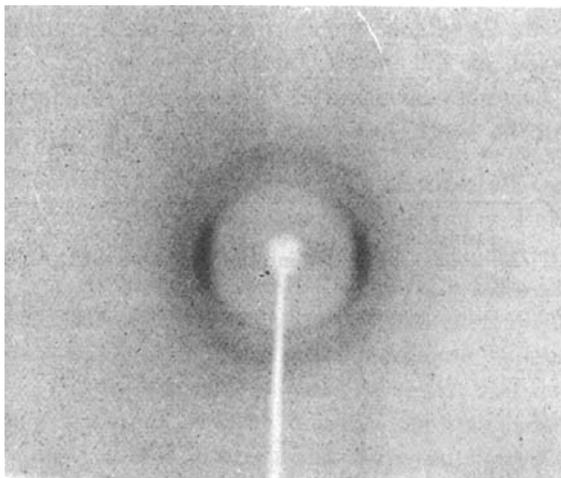


Abb. 3. Baumwolle 1 Stunde mercerisiert

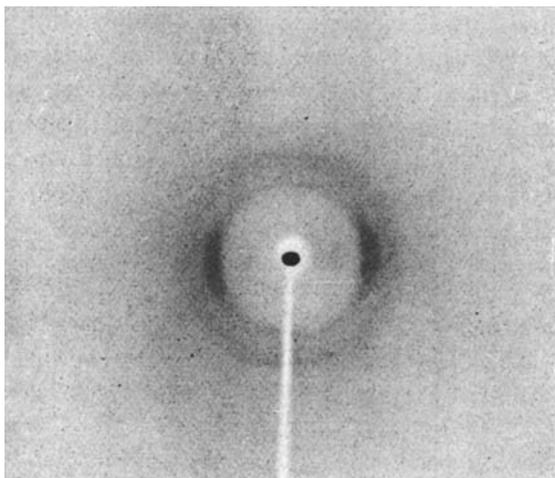


Abb. 4. Baumwolle 2-mal je 1 Stunde mercerisiert ohne Zwischentrocknung

voneinander unterscheiden, daß einmal durch die Verstreckung eine Zunahme der kristallinen Anteile bewirkt wird, womit sich auch die Sorptionswärme sinngemäß ändert und in anderen Fällen die Menge kristalliner Anteile durch die Koagulation bestimmt ist und die Verstreckung des Xanthatfadens keine Veränderung bzw. Zunahme der kristallinen Bereiche mehr bewirken kann. Wir können aus unseren bisherigen Versuchen nicht entscheiden, welche Bedingungen im einen oder anderen Falle einzuhalten sind, wir sind jedoch dabei, diese Fragen eingehend zu untersuchen.

Die ansteigenden Sorptionswärmen mit langdauernder bzw. mehrfach wiederholter Mercerisation sind insofern nicht verständlich, als bereits nach einstündiger Mercerisation das Röntgenogramm der Hydratcellulose vorhanden ist, ohne

daß Andeutungen von Resten des Cellulosedigrammes zu finden sind. Man sollte demnach die Sorptionswärme der Hydratcellulose erwarten.

Die Röntgenaufnahmen von einmal, zweimal und dreimal je 1 Stunde mercerisierten Baumwollen, sowie einer 24 Stunden mercerisierten Baum-

wolle zeigten zwar geringe quantitative Unterschiede, aus denen man schließen könnte, daß die Ausbildung des Hydratgitters einige Zeit beansprucht. Doch sind die Unterschiede nicht genügend groß, um zu dieser Frage eindeutig Stellung nehmen zu können. In keinem Falle aber auch nur eine Andeutung des Gitters der nativen Cellulose mehr zu erkennen. Die 4 Röntgenaufnahmen\*) (Abb. 3 bis 6) geben die Bilder der beschriebenen mercerisierten Baumwollen.

### III. Sorption an isotropen Fasern

Nachdem durch die Ergebnisse der in Tab. 10 zusammengefaßten Versuche anscheinend ein Einfluß des Verstreckungsgrades auf die Sorption zu beobachten war, wurde die Sorption an isotropen Fasern untersucht<sup>23)</sup>. Es wurde hierbei erwartet, daß die Sorptionswärme entweder ebenfalls etwa

3,4 Kcal/Mol  $C_6H_{10}O_5$  betragen würde, in welchem Falle ein Beweis für die intramicellare Sorption gegeben wäre,

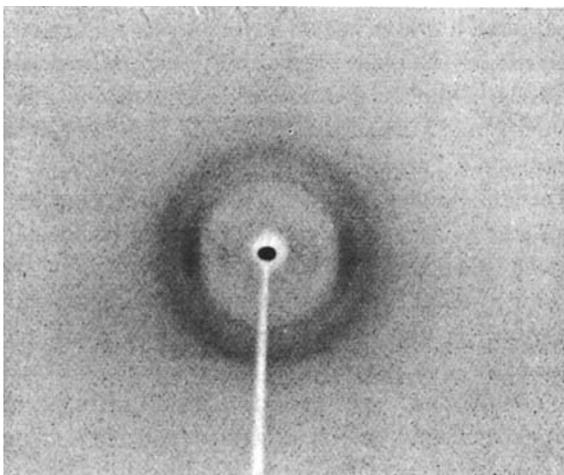


Abb. 5. Baumwolle 3-mal je 1 Stunde mercerisiert ohne Zwischenraum

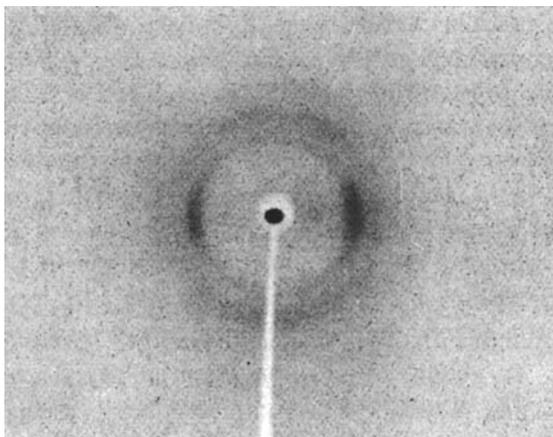


Abb. 6. Baumwolle 24 Stunden lang mercerisiert

\*) Die Aufnahmen wurden von Herrn Prof. Dr. O. Kratky, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem für uns ausgeführt. Wir möchten auch an dieser Stelle für die lebenswürdige Unterstützung unseren herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>23)</sup> Die Fasern wurden hergestellt nach P. H. Hermans u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 81, 300 (1937).

oder daß die Sorptionswärme wesentlich über 3,4 Kcal gefunden wird, entsprechend der größeren inneren Oberfläche isotroper Fasern. Zu unserer größten Überraschung wurde an einer isotropen Faser eine Sorptionswärme von 2,38 Kcal/Mol  $C_6H_{10}O_5$  gemessen. Wir haben weitere isotrope Fasern hergestellt und in jedem Falle Sorptionswärmen zwischen 2,38 und 2,66 Kcal gefunden. Es war hierbei nicht wesentlich, ob die Faser den bei isotropen Fasern üblichen großen Querschnitt hatte, oder einen wesentlich kleineren Querschnitt. Ebenso veränderten sich die Sorptionswärmen nicht, wenn die isotropen Fasern mit 1%-iger Natronlauge oder Essigsäure ausgekocht wurden. Aschebestimmungen an den Fasern ergaben Aschegehalte zwischen 0,4 und 0,7%, auch verhältnismäßig große Ascheanteile konnten demnach nicht die Ursache für die zu niedrige Sorptionswärme sein. Schwefel konnte nicht in nennenswerten Mengen in den Fasern nachgewiesen werden, so daß eine Blockierung von Hydroxylgruppen durch Zersetzungsprodukte des Xanthats nicht anzunehmen ist.

Trotzdem wir daraufhin die isotropen Fasern besonders sorgfältig trockneten und bei Parallelversuchen das Wasser durch Aceton bzw. Alkohol-Äther vor dem Trocknen verdrängten, veränderten sich die Sorptionswärmen nicht.

Wir haben eine isotrope Faser durch Spinnen in 65%-iger Schwefelsäure hergestellt. Diese Faser ist wesentlich heller gefärbt als die Hermanschen Fasern und gab nach dem Trocknen eine Sorptionswärme von durchschnittlich 3,4 Kcal/Mol  $C_6H_{10}O_5$ . Da die Herstellung dieser Faser sehr beschwerlich ist, weil beim Spinnen in die starke Säure Erwärmung auftritt und dadurch die Gefahr eines starken Abbaues besteht, haben wir in Säure von 60% gesponnen. Diese Faser gab eine Sorptionswärme von 3,08 Kcal.

Da durch die eigenartigen Erscheinungen bei mercerisierter Baumwolle bzw. isotropen Fasern festgestellt war, daß unter bestimmten Bedingungen das sonst bei natürlichen und künstlichen Cellulosefasern gefundene Verhältnis der Sorptionswärmen von 1:2 bzw. 170:3,4 Kcal/Mol  $C_6H_{10}O_5$  nicht auftritt, wurden die Sorptionswärmen gemessen an:

- a) Sauer abgebauten Baumwollen,
- b) Kupferfasern,
- c) Lilienfeld-Fasern,
- d) Schwinggemahlene Baumwoll-Linters,
- e) Schwinggemahlener Ramie,
- f) Schwinggemahlene Fichtenzellstoffen.

[Für die Überlassung der letzten drei Präparate danken wir auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Kurt Hess<sup>24)</sup>.]

<sup>24)</sup> K. Hess u. Mitarbeiter, Naturwiss. 27, 770 (1940); Z. physik. Chem. (B) 49, 644 (1941); Kolloid-Z. 98, 148 (1942).

- g) T-Cellulose aus f) durch Erhitzen mit Wasser auf 200°<sup>25)</sup>,  
 h) T-Cellulose aus Viscosefasern, durch Erhitzen in Glykol<sup>26)</sup>.

Die Tab. 11 gibt die erhaltenen Werte.

Tabelle 11

Bezeichnung	DP.	Kcal/Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Mol nichtl. H <sub>2</sub> O	Kcal/Mol H <sub>2</sub> O
<i>a</i> <sub>1</sub>	480	1,78	0,5	3,56
<i>a</i> <sub>2</sub>	760	1,64	0,5	3,28
<i>a</i> <sub>3</sub>	650	1,70	0,5	3,40
<i>b</i>	385	3,56	1,0	3,56
<i>c</i> <sub>1</sub>	380	3,34	1,0	3,34
<i>c</i> <sub>2</sub>	435	3,45	1,0	3,54
<i>d</i>	—	3,36	—	3,36
<i>e</i>	—	3,86	—	—
<i>f</i>	—	3,48	—	—
<i>g</i>	—	3,56	1,0	3,56
<i>h</i> <sub>1</sub>	270	3,52	—	—
<i>h</i> <sub>2</sub>	355	3,65	—	—
<i>h</i> <sub>3</sub>	480	3,39	1,0	3,39

Aus der Tabelle ersieht man, daß weder durch den Säureabbau natürlicher Fasern, noch durch Schwingmahlung irgendwelche Änderungen der Sorptionswärmen verursacht werden. Auch die Herstellung von Fasern nach dem Kupferverfahren oder nach Lilienfeld in stark sauren Spinnbädern verursacht keine Änderung der Sorptionswärme.

Bemerkenswert ist, daß die schwinggemahlene Fasern die gleiche Sorptionswärme zeigen wie die aus ihnen hergestellte T-Cellulose, und daß die gefundenen Sorptionswärmen der Sorptionswärme an Hydratcellulose entsprechen.

#### IV. Das System Faser-Wasser und der Verstreckungsvorgang

Wenn nach den Verfahren, bei denen in Bädern mit verschiedenen Salz- und Säuregehalt gesponnen wird, immer etwa die gleiche Menge krystalliner Anteile erhalten wird, die durch entsprechende Behandlung, z. B. Verstreckung dann nur noch orientiert werden können, dann ist zu verstehen, daß die relative Naßfestigkeit innerhalb enger Grenzen schwanken muß, da sie maßgeblich durch die Größe der inneren Oberfläche bestimmt sein muß, das ist das Verhältnis von krystallinen und amorphen Bereichen.

Die Tatsache, daß die Menge krystalliner Anteile in künstlichen Cellulosefasern in engen Grenzen schwankt trotz großer Unterschiede in den Koagulations- und Verstreckungsbedingungen, kann zweierlei Gründe haben. Einmal kann durch Aggre-

<sup>25)</sup> K. Hess u. H. Kiessig, Z. physik. Chem. (B) 49, 235 (1941).

<sup>26)</sup> K. H. Meyer u. N. P. Badenhuizen, Nature 140, 281 (1937); T. Kubo u. K. Kanamaru, Z. physik. Chem. (A) 182, 341 (1938).

gation in der Viscose oder durch „micellare Auflösung“ eine bestimmte Menge der Cellulosemoleküle bereits „vorkrystallisiert“ sein, die dann beim Koagulieren krystallisieren können, ohne daß die daneben vorhandenen Einzelmoleküle sich an der Krystallisation zu beteiligen vermögen. Die „micellare Auflösung“ wird von einem Teil der Celluloseforscher vertreten. Daß in den technischen Viscosen Molekülaggregate höherer Ordnung vorliegen, ist sicher, wenn man bedenkt, daß derartige Ordnungen bereits in nicht einmal besonders hoch konzentrierten Lösungen von Kohlenwasserstoffen auftreten<sup>27)</sup>. Immerhin ist bei der außerordentlich großen solvatisierenden Kraft von Wasser und der großen Zahl polarer Gruppen im Cellulosemolekül ein Nachweis für das Vorhandensein solcher Aggregate zu führen. In einer weiteren Mitteilung soll gezeigt werden, daß bei Polymerisationsgraden um 300 erst in Viscosen unterhalb 1% bisher keine Aggregate nachweisbar sind. Ohne in eine Diskussion einzutreten, kann für unsere Überlegungen festgestellt werden, daß in Viscose- bzw. Kupferlösungen technischer Konzentrationen Aggregate oder Micellen irgendwelcher Art vorliegen, die unter Berücksichtigung des Umstandes, daß auch die Polymerisationsgrade in derartigen Viscosen innerhalb enger Grenzen liegen, Ursache für übereinstimmende Mengen krystalliner Anteile sein können.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß energetische Gegebenheiten vorliegen. Um aus Einzelmolekülen einen Krystall aufzubauen, müssen die Gruppen, welche die Gitterkräfte liefern, miteinander in Wechselwirkung treten können. Aus Sorptionsmessungen wissen wir, daß für die Umsetzung Cellulose-Wasser auf ein Mol Wasser 3,4 Kcal entfallen, unter Berücksichtigung der Verhältnisse bei künstlichen Hydrat-cellulosefasern berechnet auf ein Mol Glucosereste. Damit aus einer molekular gelösten Viscose sich Cellulosekrystalle bilden können, muß also auf 162 g Cellulose eine desolvatisierende Kraft von mindestens 3,4 Kcal zur Einwirkung kommen. Je größer nun Molekülaggregate oder Schwärme in der Viscose sind, desto geringer wird der notwendige Aufwand.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß unter vergleichbaren Bedingungen innerhalb der Konzentrationsgrenzen von 4—10% Cellulose in der Viscose, Unterschiede in der Sorptionswärme ebensowenig beobachtet wurden, wie bei beträchtlichen Unterschieden in der Zusammensetzung der Viscosen und vor allem im Aufbau der Fällbäder, wie dies die Tab. 12—14 erkennen lassen.

Tabelle 12

Viscosefasern, gesponnen unter optimalen Bedingungen

Cellulose in %	DP.	Viscosität in Sek.	Verstreckung in %	Festigkeiten in Rkm		Dehnung		Relative Naßfestigkeit in %	Sorptionswärme Kcal/H <sub>2</sub> O
				trocken	naß	trocken	naß		
4,15	325	28	65	22,5	11,8	16,8	18,7	52,5	3,52
6,20	325	33	70	25,6	14,2	22,2	22,9	55,5	3,48
7,50	325	37	70	25,2	12,6	20,4	22,5	50,0	3,36
8,65	325	40	85	26,8	14,3	19,3	20,8	53,5	3,51
10,24	325	52	80	26,0	14,5	18,7	21,3	55,8	3,40

<sup>27)</sup> K. Lauer u. Mitarb., Ber. dtach. chem. Ges. **69**, 130, 851, 978, 986, 1061 (1936); vgl. auch G. Kortüm, Z. physik. Chem. **34**, 255 (1936).

Tabelle 13

Cellulose in %	NaOH in %	MV	DP.	Viscosität in Sek.	Festigkeiten		Dehnung		Relative Naßfestigk. in %	Sorptionswärme Kcal/H <sub>2</sub> O
					trocken	naß	trocken	naß		
8,20	8,14	1,00	350	42	24,3	12,6	22,4	24,3	51,8	3,33
8,14	6,08	0,75	350	38	25,6	13,2	17,6	19,8	51,5	3,48
8,20	4,15	0,50	350	35	23,6	12,8	19,4	19,6	54,3	3,64
6,50	8,17	1,25	350	40	22,7	11,3	20,6	24,7	49,8	3,45
6,50	6,12	1,00	350	42	20,9	10,7	15,9	18,9	51,2	3,24
6,24	4,32	0,70	350	40	21,8	12,0	20,2	22,6	55,0	3,37

Tabelle 14

Alle Versuche wurden mit Viscosen optimaler Eigenschaften für die Spinnbadkonzentration ausgeführt. PG aller Fasern 350. Temperatur des Spinnbades 45°

Spinnbad in %		Festigkeiten		Relative Naßfestigkeit in %	Sorptionswärme Kcal/H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	trocken	naß		
12,5	25,0	22,8	11,2	49,2	3,26
15,0	25,0	21,0	11,3	53,6	3,49
20,0	25,0	21,6	11,0	50,8	3,33
30,0	25,0	20,5	10,3	50,4	3,45
15,0	35,0	21,3	11,2	52,8	3,19
15,0	10,0	23,2	11,7	50,6	3,49

Damit aber ist wohl nachgewiesen, daß auch die koagulierende Wirkung aller dieser Bedingungen keinen nennenswerten Einfluß auf die Menge kristalliner Anteile und damit die Größe der inneren Oberflächen haben, daß also ihre Wirkung energetisch nicht sonderlich schwanken und damit ins Gewicht fallen kann. Dies ist auch durchaus begreiflich, denn alle Fällbäder, die in Frage kommen, desolvatisieren ja nicht zur trockenen Faser, sondern zum Gel.

Es bleibt somit zu untersuchen, welche sonstigen Faktoren die Menge an kristalliner Cellulose bestimmen können. Durch Koagulation und Verstreckung mußte für 162 g Faser eine Kraft von 3,4 Kcal zur Verfügung gestellt werden, wenn die Faser durch und durch kristallisieren sollte. Setzt man die koagulierende Kraft in ihrer desolvatisierenden Komponente gleich 0, was nach dem Vorhergesagten korrekt ist, dann muß die ganze Arbeit vom Verstreckungsvorgang geleistet werden, wobei es gleichgültig bleibt, ob die Verstreckung durch Zug oder Druck erfolgt.

Es ist schwer möglich, die Festigkeit einer frisch durchkoagulierten Xanthogenatfaser zu messen, da diese sehr gering ist. Ebenso ist es schwierig und ungenau, die Arbeit beim Verstrecken einer Faser direkt zu messen. Es soll daher die Verstreckungsarbeit ( $V_A$ ) angenähert be-

stimmt werden aus der Naß Reißfestigkeit regenerierten Fasern ( $NR$ ), wobei zu gelten hat:

$$VA < NR.$$

Die Reißfestigkeit hochnaßfester Fasern beträgt max. 20 Rkm. Berechnet man die Zerreiẞarbeit für 162 g Faser, sind eine Reihe vereinfachender Annahmen notwendig. Der Verstreckungsvorgang soll rein plastisch ablaufen, also die Kraft längs des Verstreckungsweges konstant sein. Dann gilt:

$$(1) \quad \text{Arbeit } A = \text{Kraft } P \times \text{Weg } s.$$

Die in der Faser herrschende Spannung sei gleich der Zerreiẞspannung, dann gilt:

$$(2) \quad P = F \cdot \gamma \cdot L_R \cdot 10^5 [\text{kg}],$$

worin  $L_R$  = Reiẞlänge ist. Für den Titer der Faser gilt in Denier  $D$ :

$$(3) \quad D = F \cdot \gamma \cdot 9 \cdot 10^8 [\text{g}].$$

Wenn sich die Angabe des Titers auf dessen Wert am Ende der Verstreckung bezieht, dann ist der Verstreckungsweg  $s$  für 1 Mol  $M$ :

$$(4) \quad s = 9 \cdot 10^8 \frac{M}{2D} [\text{m}].$$

Aus den Formeln (1) bis (4) ergibt sich die Arbeit zu:

$$(5) \quad A = \frac{L_R \cdot M}{2}.$$

Die Arbeit ist theoretisch unabhängig von Titer und Gesamtlänge der Faser.

Mit Hilfe von Formel (5) erhält man bei einer Naßfestigkeit von 20 Rkm für die Zerreiẞarbeit 1620 mkg/Mol entsprechend 3,79 Kcal/Mol.

Die Zerreiẞbarkeit einer hochnaßfesten Cellulosefaser, die um ein Vielfaches fester ist als eine frisch koagulierte Xanthogenatfaser, ist also etwa ebenso groß wie die Sorptionswärme, die aufzuwenden ist, um die Solvatation von aktiven Stellen des Cellulosemoleküls aufzuheben.

Hier ist einzuwenden, daß es sich bei der Hydrationswärme von Hydratcellulosefasern um Stellen des Moleküls handelt, die auch in der fertigen Faser nicht zum Aufbau kristalliner Bereiche dienen. Andererseits ist die Annahme erlaubt, daß für das Zustandekommen eines Krystalles mindestens eine Hydroxylgruppe eines Glucoserestes in der Cellulose für die Gitterbildung herangezogen wird und daß die Hydrationswärmen der einzelnen Hydroxylgruppen der Glucosereste etwa gleich groß sind. Dafür sprechen die nahe beieinander liegenden Hydrationswärmen bei Alkoholen, Zuckern usw. Es scheint uns daher gestattet, aus unseren Berechnungen den Schluß zu ziehen, daß es aus energetischen Gründen nicht möglich ist, beim Verspinnen von Celluloselösungen in wäßrigen Lösungen und wasserhaltigen Fällbädern ein gewisses Maß von Krystallisation zu überschreiten. Wir möchten sogar so weit gehen, anzunehmen, daß dieser Umstand die Ursache ist für die weitgehende Übereinstimmung der Sorptionswärmen bei allen untersuchten künstlichen Fasern, da die koagulierten Xanthogenat- oder Kupferfasern in ihrer Festigkeit weitgehend

ähnlich liegen werden und nach der Regenerierung eine zusätzliche Krystallisation nicht erfolgt, sondern nur noch die Orientierung.

Durch Mittel, die desolvatisierend wirken, sollte es möglich sein, die Menge und Größe krystalliner Bereiche zu erhöhen unter der Voraussetzung, daß ihre Wirkung genügend groß ist, um meßbar zu werden. Wir glauben gezeigt zu haben, daß als Maß für diese Eigenschaften der Faser die Sorptionswärme und die relative Naßfestigkeit gelten kann. Die absolute Trockenfestigkeit läßt quantitative Aussagen ebensowenig zu wie die Röntgenographie.

Es bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten, zu untersuchen, ob durch Herabsetzung der Sorptionsmöglichkeiten eine Veränderung der relativen Naßfestigkeit bzw. der Sorptionswärmen erreicht wird. Durch Aceton, Äther und andere organische Flüssigkeiten kann man Xanthogenatfäden entquellen. Durch Spinnen in Fällbäder, die in der Hauptsache aus diesen Flüssigkeiten bestehen, sollte also ein merkbarer Effekt zu erreichen sein: Durch die Verdünnung mit den beträchtlichen Wassermengen der Viscose wird die desolvatisierende Wirkung sehr rasch herabgesetzt werden. Ideal wäre ein Versuch, bereits das Xanthat in nicht solvatisierenden Lösungsmitteln zu lösen und in ebensolche zu spinnen. In einer folgenden Arbeit soll über Versuche in dieser Richtung berichtet werden.

Auch starke Schwefelsäure zeigt eine dehydratisierende Wirkung. Es schien daher durchaus möglich, durch Spinnen in Lilienfeldbäder einen merkbaren Effekt zu erzielen. Auch hier ist zu bemerken, daß durch das Wasser der Viscose eine starke Verdünnung der Säure erfolgt mit dadurch verursachter Abschwächung der beabsichtigten Wirkung. Hinzu kommt, daß bei Lilienfeldfasern ein sehr dichter Fasermantel entsteht, der den Faserkern gegen das Eindringen von Säure schützt, so daß in ihm die Koagulation wesentlich langsamer und mit geringerer Säurekonzentration erfolgt. Man erkennt die dichte Packung der Mantelzone aus Aufnahmen der Auflösung nochmals xanthogenierter Fasern unter dem Mikroskop, über die an anderer Stelle berichtet wurde<sup>29)</sup>. Wir geben hier zwei Aufnahmen von in starke Schwefelsäure gesponnenen Fasern ohne und mit starker Verstreckung. Bei großen Unterschieden in den Festigkeiten bleibt relative Naßfestigkeit und Sorptionswärme praktisch unverändert.

Die Fasern lassen sich selbst bei weitgetriebener Mercerisierung nur schwer sulfidieren und lösen. Abb. 7 zeigt die mit etwa 5% Verstreckung gesponnene Faser. Beim Zugeben der Löselauge beobachtet man das Auftreten zahlreicher Gasbläschen, die wohl eingeschlossene Luft oder Zersetzungsprodukte vom Fällungsprozeß enthalten. Im übrigen aber erfolgt kaum Auflösung. Abb. 8 zeigt eine hochverstreckte Lilienfeldfaser, die nach 2-maliger Sulfidierung noch immer kaum auflösbar ist. An einzelnen Stellen erkennt man deutlich Spuren von Gasblasen, die zum Unterschied von denen an der unverstreckten Faser länglich geformt sind. Die Gasblasen treten daher an den Stellen geringsten Widerstandes aus Fehl-

<sup>29)</sup> 3. Mitteilung: K. Lauer u. W. Mansch, in Druck.

stellen, die bereits vom Koagulationsvorgang stammen, daher bei der kaum verstreckten Faser rund sind, bei der Hochver Streckung in die längliche Form gezogen wurden.



Abb. 7

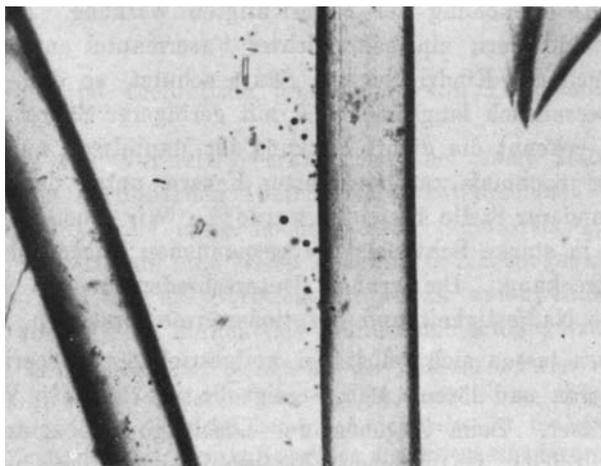


Abb. 8

Als vorläufiges Ergebnis unserer Versuche, Fasern mit sehr hohem Anteil an kristallisierten Bereichen zu erhalten, um an diesen Fasern die Zusammenhänge zwischen kristallisierten Cellulosepartikeln und physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fasern zu studieren, haben ergeben, daß beim Arbeiten in wäßriger Lösung derartige hochkristallisierte Fasern nicht erhalten werden konnten.