

# Beitrag zur Kenntnis der Viskosezersetzung. Die Dissoziationskonstante der Cellulosexanthogensäure\*.

Von

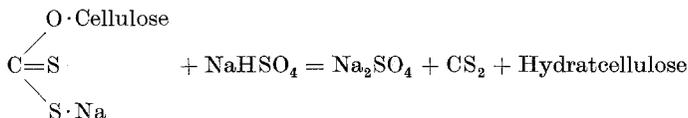
E. Treiber, H. Koren, W. Felbinger und W. Lang.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie  
der Universität Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Viele Beobachtungen beim technischen Spinnprozeß<sup>1</sup>, wie auch speziell ein eingehendes Studium der Zersetzungsvorgänge verdünnter Viskoseabgänge in Abwässern der Viskoseindustrie von *Kleinert*, *Treiber* und *Wincor*<sup>2</sup> lassen darauf schließen, daß die Zersetzung der Viskose nicht spontan, etwa nach dem Schema:



erfolgt, sondern über die instabile Cellulosexanthogensäure (Cellulose-ester der Dithiokohlensäure oder Thiolthionkohlensäure) abläuft. Die Existenz einer freien Cellulosexanthogensäure wurde im übrigen z. B. auch von *Hess*<sup>3</sup> zur Erklärung der Vorgänge bei der Elektrolyse der Viskose angenommen, und nach *Klauditz*<sup>4</sup> verläuft die Hydrolyse der Viskose in folgenden zwei Stufen über die freie Säure:

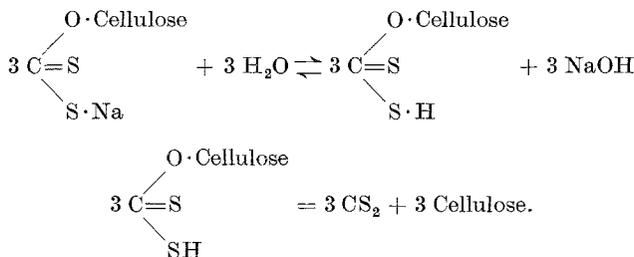
\* Herrn Prof. Dr. A. *Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *Th. Kleinert*, Textil-Rundschau (St. Gallen) **6**, 276 (1951).

<sup>2</sup> *Th. Kleinert*, *E. Treiber* und *W. Wincor*, Veröffentlichung erfolgt demnächst.

<sup>3</sup> *K. Hess*, Die Chemie der Cellulose, S. 342. Leipzig. 1928.

<sup>4</sup> *W. Klauditz*, Papierfabrikant **37**, 251 (1939). — Vgl. auch *E. Heuser*, The Chemistry of Cellulose, 3. Aufl. New York. 1947.



Für solche Überlegungen, denen auch ein technisches Interesse zukommt, ist die Kenntnis der „Stärke“ der Cellulosexanthogensäure (im folgenden mit CXS. abgekürzt) — mit anderen Worten die Größe ihrer Dissoziationskonstante — von Bedeutung. Diese erschöpft sich nun keineswegs in der Interpretation der eingangs erwähnten Zersetzungs Vorgänge in den Abwässern, sondern erstreckt sich natürlich auch auf bestimmte Phasen des Spinnprozesses.

Die Viskosezersetzung beim technischen Faserspinnen erfolgt nach *Kleinert*<sup>1</sup> in zwei Stufen. Beim Einwirken des schwefelsäurehaltigen Fällbades auf die Viskose wird an den Einwirkungsstellen zunächst das Natrium des Xanthogenats in Form eines rasch verlaufenden Ionenaustausches durch Wasserstoff der Fällbadsäure ersetzt. Die dabei entstehende freie CXS. ist instabil und zerfällt sekundär in Hydratcellulose und Schwefelkohlenstoff. Dieser Zerfall, der einer Esterverseifung gleichkommt, ist einerseits von der Temperatur und der H-Ionenkonzentration, andererseits von der Zeit abhängig. In frisch gesponnenen technischen Viskosefasern, die gründlich im Eiswasser ausgewaschen worden sind, finden sich je nach den Spinnbedingungen gewisse Anteile an CXS.<sup>5</sup>, die jodometrisch bestimmt werden können. Da unter Umständen die Möglichkeit einer Dixanthogenatbildung im Faden besteht, ergeben sich gegebenenfalls neue Fragen hinsichtlich der Entschwefelung, Beeinflussung textiler Eigenschaften usw. (Beispielsweise wurden von *Kratky* und *Treiber* Dixanthogenatfäden nach Art der „Hermansfäden“ untersucht. Dieselben erwiesen sich in Wasser gequollen bei Zimmertemperatur im Gegensatz zu CXS. als sehr beständig, waren jedoch im gequollenen Zustand *vollkommen* unelastisch und somit brüchig.)

Wir konnten nun an einem Spinnfaden aus einer sehr jungen Viskose, der (mit Schwierigkeiten) aus einem *Müller*-Bad (45° C) auf einer Versuchsspinnmaschine gesponnen und auf einer Trommel aufgehaspelt wurde, die in eine eisgekühlte, gesättigte Natriumbikarbonat-Kochsalzlösung tauchte, die Beobachtung von *Kleinert* bestätigen, daß Xanthogenatgruppen im Gespinnst nachweisbar sind und darüber hinaus auch

<sup>5</sup> *Th. Kleinert* und *W. Wincor*, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

den zeitlichen Verlauf der Zersetzung durch 0,1n Schwefelsäure verfolgen. Nach dem Auswaschen in gesättigter Bikarbonatlösung und Eiswasser — im letzteren Fall unter gleichzeitiger Durchlüftung der Fasern mit  $\text{CO}_2$  — wurden dieselben in kalte, 0,1n Schwefelsäure (von  $+2^\circ\text{C}$ ) eingebracht. Die zu verschiedenen Zeiten entnommenen Faserproben wurden mit Eiswasser gründlich abgespült und nach der Methode von Geiger und Bernhardt unmittelbar mit Jod umgesetzt und analysiert.

Die Jodreaktion zur quantitativen Bestimmung der Xanthogenatgruppen wurde in allen hier vorliegenden Fällen — wo bereits weitgehend reines Xanthogenat (bzw. CXS.) vorliegt — in Anlehnung an die bekannten Analysenvorschriften durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Proben auf  $\sim 0^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temp.  $\frac{1}{2}$  Std. mit einem reinen  $\text{CO}_2$ -Strom kräftig durchlüftet. Anschließend wurde eine gemessene Menge 0,02n Jodlösung, enthaltend 1% Propionsäure, in einer gut verschließbaren Steilbrustflasche zugesetzt und unter häufigem Schütteln  $\frac{1}{2}$  Std. reagieren gelassen. Der verbleibende Jodüberschuß wurde aus einer Halbmikrobürette mit Thiosulfat zurücktitriert.

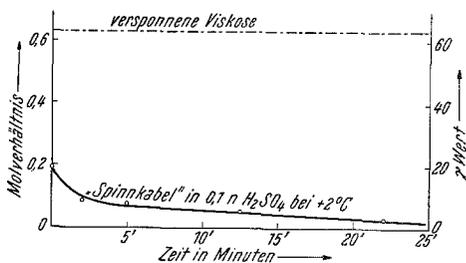


Abb. 1. Abnahme des  $\gamma$ -Wertes in einem frisch gesponnenen Versuchsfaden in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer 0,1n Schwefelsäure bei  $2^\circ\text{C}$ .

Abb. 1 zeigt nun die Abnahme des  $\gamma$ -Wertes (in der Definition von Fink, Stahn und Matthes<sup>6</sup>) in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure. Wir erachten die wiedergegebene Kurve als einen Beweis dafür, daß die CXS. — bei den pH-Werten des Spinnbades wie auch der 0,1n Schwefelsäure kommt im wesentlichen wohl nur die Existenz der freien Säure in Betracht — als Zwischenprodukt bei der Regenerierung auftritt und die Verseifung, die mit einem Zerfall der Dithiokohlensäure verbunden ist, meßbare Geschwindigkeit besitzt.

#### Bestimmung der Dissoziationskonstante der Cellulosexanthogensäure.

Während die Bestimmung der Dissoziationskonstante schwacher, niedermolekularer, einbasischer Elektrolyte entweder aus Leitfähigkeitsmessungen, der Hydrolyse oder der EMK. von Konzentrationsketten keine besonderen Schwierigkeiten verursacht, sind dieselben im vorliegenden Falle recht erheblich, so daß wir uns im wesentlichen mit einer Bestimmung der Größenordnung zufrieden geben müssen.

Die erste Schwierigkeit liegt darin, daß wir es im vorliegenden Falle

<sup>6</sup> H. Fink, R. Stahn und A. Matthes, Angew. Chem. 47, 602 (1934).

mit einem polyvalenten, hochmolekularen Ion zu tun haben, für das weder die naheliegende Betrachtung von quasi selbständigen funktionellen Gruppen oder Resten wirklich zutrifft, noch die übliche Behandlung der Ionenaktivität. Es darf daher nicht verwundern, daß die Gleichung:

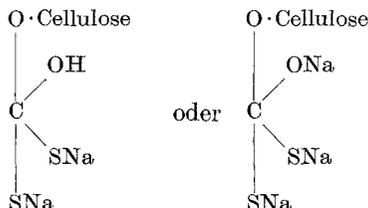
$$\frac{[\text{H}^+][-\text{A}^-]}{[-\text{AH}]} = \frac{\alpha_{\text{H}} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \sim \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = K_c \quad (1)$$

nur sehr beschränkte Gültigkeit besitzt.  $K_c$  ist weder von der Konzentration noch vom Veresterungsgrad unabhängig. Nach Kern<sup>7</sup> gehorcht  $K_c$  (bei Polyacrylsäure) der empirischen Beziehung  $K_c = K_0' \cdot (\alpha_{\text{H}})^4$ . Kagawa<sup>8</sup> sieht in  $K$  ein neues Maß für die Dissoziationsfähigkeit von Polyelektrolyten, welches er empirisch wie folgt definiert:

$$K = K_0 \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)^n = \frac{\alpha^2_{\text{H}}}{c_p (1 - \alpha)},$$

wobei  $K_0$  die „Standard-Dissoziationskonstante“,  $n$  der „Variations-exponent“ und  $c_p$  die Konzentration des Polyelektrolyten ist. Aus Messungen von Kagawa und Katsuura<sup>8</sup> an Celluloseglycolsäureäther geht hervor, daß  $K_c$  einerseits beachtlich von  $c_p$  abhängt ( $c_p = 0,013 N$ :  $K_c = 2,9 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_p = 0,002 N$ :  $K_c = 1,1 \cdot 10^{-5}$ ) — im Gegensatz zu  $K_0$  ( $1,3 \cdot 10^{-7}$ ) —, andererseits auch vom Veresterungsgrad, und zwar in dem Sinne, daß steigende Veresterung den Wert von  $K$  verkleinert.

Die zweite Schwierigkeit im vorliegenden Falle besteht darin, daß es kaum gelingt, ein völlig reines Na-Cellulosexanthogenat darzustellen. Fällungen mit gesättigten Salzlösungen oder Alkohol ergeben stets ein zwar befriedigend von anorganischen Nebenprodukten befreites Xanthogenat, welches jedoch hartnäckig freies NaOH zurückhält ( $\sim 1/5$  Mol pro Glukose). Während die Annahme von Rassow und Aehnelt<sup>9</sup>, daß das NaOH an die  $>C=S$ -Gruppe gebunden ist — etwa formuliert durch



—, wohl auf Grund verschiedener Ergebnisse, nicht zuletzt durch neuere UV.-Untersuchungen<sup>10</sup> als widerlegt gelten darf, ist die Entscheidung, ob es sich um eine chemische Bindung im Sinne der Alkalicellulose oder

<sup>7</sup> W. Kern, Z. physik. Chem., Abt. A 181, 249 (1938).

<sup>8</sup> I. Kagawa und K. Katsuura, J. Polymer Sci. 7, 89 (1951).

<sup>9</sup> B. Rassow und W. Aehnelt, Cellulosechemie 10, 177 (1929).

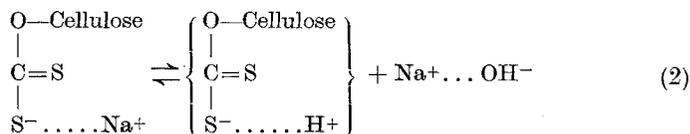
<sup>10</sup> E. Schauenstein und E. Treiber, Melliand Textilber. 32, 43 (1951). — E. Treiber, Mh. Chem. 82, 53 (1951).

um eine Adsorption handelt, noch ungewiß. Neuere Röntgenuntersuchungen über die Bindung von Wasser an Hydratcellulose<sup>11</sup> lassen möglicherweise den Analogieschluß zu, daß es sich auch hier um keine stöchiometrische, chemische Verbindung handelt, wie sie von *Westhoff, Ost* u. a. formuliert wurde, sondern nur um eine Adsorption unter Mitwirkung von starken zwischenmolekularen Kräften.

Durch Anwendung schwacher, verdünnter Säuren (in vorliegender Untersuchung wurde mit Propionsäure gearbeitet) oder Natriumbisulfit ist das Xanthogenat mehr oder minder vollständig restalkaliefrei zu bekommen, ohne es wesentlich zu zersetzen, während Methyl- oder Äthylalkohol das überschüssige NaOH nur unvollständig entfernt<sup>12</sup>.

Auch bei solchen hochgereinigten Produkten steigt nach längerer Zeit allmählich der pH-Wert; besonders eindrucksvoll und ziemlich rasch nach Neutralisation der durch Hydrolyse alkalisch reagierenden Xanthogenatlösung mit verd. Säure (vgl. auch Kurve 1a der Abb. 3b). Dieser Effekt, der bereits von *Heuser* und *Schuster*, *Rassow* und *Aehnel* sowie *Berl* und *Dillenius* beobachtet wurde, tritt ganz analog auch beim Ansäuern von Viskose auf<sup>2</sup> (Abb. 2).

Im ersten Falle trifft sicher die Auffassung von *Rassow* und *Aehnel*<sup>9</sup> streng zu, der den Vorgang wie folgt formuliert:



Durch den autogenen Zerfall der freien Säure wird die Reaktion langsam von links nach rechts verlaufen, wobei es zu einer Anreicherung von NaOH kommt, welches dann den Zerfallsprozeß — im Sinne einer Gleichgewichtsverschiebung nach links — mehr oder minder aufhält. [Einen Modellversuch stellt die Zugabe verdünnter, wäßriger Lauge zu einem leicht verseifbaren Ester, z. B. Äthylformiat, dar. Durch die anfänglich rasch ablaufende Verseifung sinkt der pH-Wert, bis schließlich der Neutralisationspunkt erreicht wird. Durch den jedoch (unter dem Einfluß des Wassers) weiter fortschreitenden Esterzerfall wird, wenn gleich nun sehr langsam, der pH-Wert sogar ins saure Gebiet verschoben.]

In der technischen Viskose werden aber noch weitere Faktoren zu berücksichtigen sein. Im alkalischen Gebiet ( $\text{pH} \geq 9$ ) wird wahrscheinlich auch das an das Cellulosexanthogenat gebundene NaOH durch eine neue Gleichgewichtseinstellung eine nachträgliche pH-Verschiebung verursachen; dieselbe wird im Bereiche von pH 7 hingegen vor allem durch das Verschwinden

<sup>11</sup> *H. Kiessig*, Z. Elektrochem. **54**, 320 (1950). — *O. Kratky* und *E. Treiber*, Z. Elektrochem. **55**, 716 (1951).

<sup>12</sup> Siehe *E. Heuser*, The Chemistry of Cellulose, 3. Aufl., S. 312. New York. 1947.

der wesentlich leichter zersetzlichen anorganischen Beiprodukte, speziell der Trithiokohlensäure, analog der Gl. (2) hervorgerufen. Der erkennbare Sprung *a* der Kurve 5 (Abb. 2) fällt z. B. zeitlich mit dem sichtbaren Verschwinden der gelben Farbe — die dem Trithiokarbonat und Perthiokarbonat zukommt — der Viskoselösung zusammen. Erst im sauren Gebiet wird sich lediglich derselbe Vorgang wie bei dem gereinigten Xanthogenat abspielen, wobei möglicherweise im Falle einer stattgefundenen Flockung noch mit

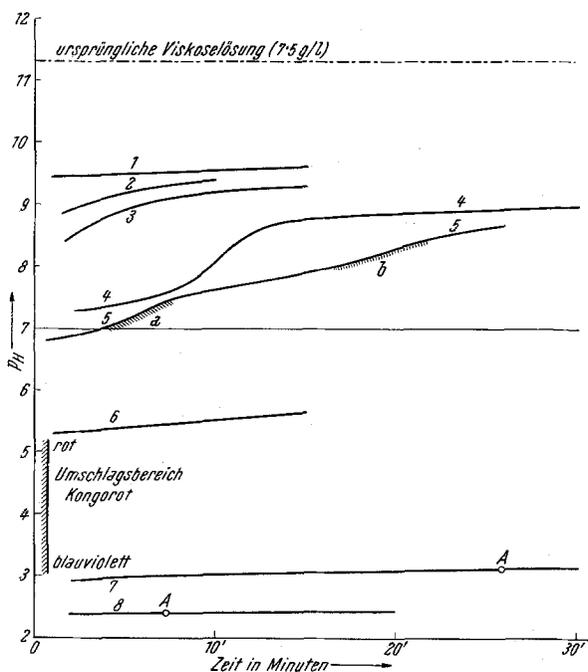


Abb. 2. Zeitliche Änderung des pH-Wertes verdünnter ungeriffter Viskoselösungen (7,5 g Viskose/Liter) nach dem Versetzen mit verschiedenen Mengen 0,1 n Schwefelsäure (A = Zeitpunkt der Ausflockung).

nachträglichen und durch Diffusionsvorgänge verzögerten Gleichgewichtseinstellungen zwischen Gelteilchen und Flüssigkeit (*Kleinert*) zu rechnen ist. [Der in Kurve 4 der Abb. 2 auftretende charakteristische Anstieg stellt gewissermaßen die „Titrationkurve“ der CXS. dar (vgl. Abb. 3b) und ist offenbar auch im Teil *b* der Kurve 5 erkennbar.]

Die dritte Schwierigkeit bei der Bestimmung von  $K_c$  liegt schließlich in dem unbeständigen und labilen Charakter des Xanthogenats, wie insbesondere in der sehr leichten Zersetzlichkeit von CXS.

Wir wählten in Anbetracht der erörterten Schwierigkeiten und der Unmöglichkeit eines Vorgehens im Sinne von *Kagawa*<sup>8</sup> — das reine CXS. vorausgesetzt hätte — zwei unabhängige Methoden, nämlich die Bestimmung von  $K_c$  aus der Leitfähigkeit und Hydrolyse, zunächst unter Verwendung der für niedermolekulare, schwache, einbasische

Säuren streng gültigen Beziehungen<sup>13, 14</sup>. In der Diskussion wollen wir jedoch auf die mehr oder minder bestehende und eingangs erwähnte Nichtgültigkeit Bedacht nehmen und die Ergebnisse an Hand der Beobachtungen von *Kagawa* kritisieren.

#### Leitfähigkeitsmessung an reinem Xanthogenat.

Ein im folgenden näher beschriebenes präzipitiertes Na-Cellulose-xanthogenat wurde in Leitfähigkeitswasser zu einer (nach der Dialyse) an Xanthogenatgruppen 0,0185 m Lösung ( $\gamma$ -Zahl 44,2) gelöst und die Leitfähigkeit einer Reihe von Verdünnungen nach der *Wheatstoneschen* Brückenmethode bei 20° C bestimmt. Die Signalspannung mit einer Frequenz von  $\sim 1$  kHz wurde einem leistungsfähigen, zweistufigen Tongenerator entnommen; zur Anzeige diente ein transformatorisch angeschlossenes hochempfindliches Röhrenvoltmeter. Da das dialysierte Xanthogenat noch sehr geringe Mengen an Restalkali enthielt, wurde der Einfluß auf die Leitfähigkeit experimentell bestimmt und in der Berechnung (Verschiebung des Gleichgewichtes sowie Änderung des Aktivitätskoeffizienten) berücksichtigt. Trotz dieses Vorgehens — sicherlich nur eine Näherung darstellend — sowie infolge der erwähnten Inkonstanz von  $K_c$  gegenüber der Konzentration war es nicht möglich,  $\Lambda_\infty$  experimentell zu bestimmen, so daß wir auf die *Ostwaldsche* Näherungsregel zurückgreifen mußten, nach der sich das  $\Lambda_\infty$  zu  $\sim 0,338$  ergibt.

Zur angenäherten Bestimmung von  $K_c$  bei unendlicher Verdünnung wurden die einzelnen, aus den Meßwerten hergeleiteten  $K_c$ -Werte als negative Logarithmen ( $p_{K_c}$ ) gegen die Konzentration aufgetragen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $K_c$  von Polyelektrolyten mit abnehmendem  $c$  kleiner wird, ergibt sich so als unterster Wert für  $K_c \sim 2 \cdot 10^{-5}$ .

#### Bestimmung von $K_c$ aus dem Hydrolysegleichgewicht.

Dialysierte Xanthogenatlösungen mit verschiedener Konzentration und verschiedenen NaOH-Mengen (Tabelle 1) wurden mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure unter laufender pH-Registrierung titriert und die OH'-Ionenkonzentration am Äquivalenzpunkt graphisch bestimmt (Abb. 3b). Die Dissoziationskonstante  $K$  ergibt sich in diesem Falle<sup>13</sup> zu

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c}{[\text{OH}^-]^2} \quad (3)$$

<sup>13</sup> Vgl. *A. Eucken*, Grundriß der physikalischen Chemie, 6. Aufl., S. 208. Leipzig. 1944.

<sup>14</sup> Vgl. *H. Falkenhagen*, Electrolytes, S. 153. Oxford. 1934.

Nachdem wir im vorliegenden Fall aber mit Beeinflussungen durch Neutralsalz (NaBr) rechnen müssen, ist  $K_c$  aus der erweiterten Beziehung

$$p_{K_c} = p_K + \sqrt{J} \quad (4)$$

in Verbindung mit Gl. (3) zu errechnen<sup>14</sup>, wobei  $J$  hier die halbe Summe aller Ionenkonzentrationen ist.

Wieweit unser Vorgehen korrekt ist, wurde an einer 0,02 m Na-Formiatlösung (unter Zusatz von  $\sim 0,0006$  m NaOH), enthaltend 0,0025 m KBr,

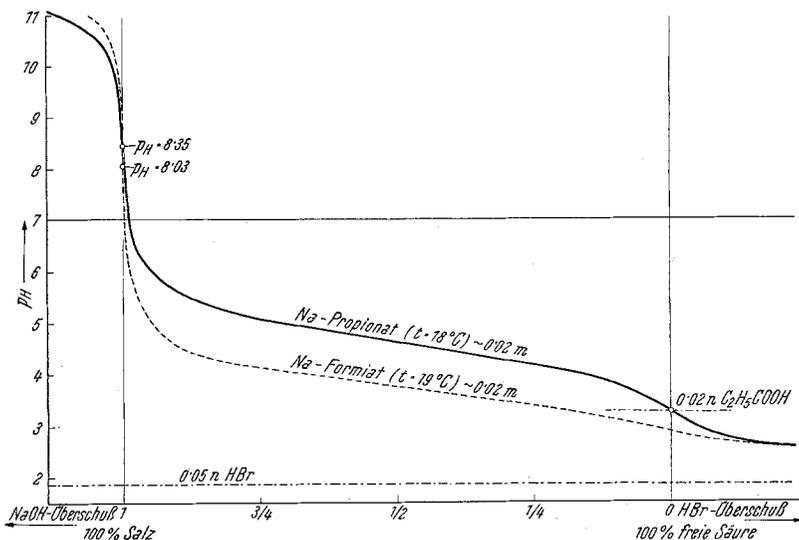


Abb. 3a. Vollständige potentiometrische Titrationskurve von Natriumpropionat und Natriumformiat (Modellversuch).

sowie an einer Na-Propionatlösung (unter Zusatz von  $\sim 0,0025$  m NaOH), versetzt mit 0,01 m KBr, studiert. Die Titration erfolgte mit 0,05 n HBr. Der pH-Wert wurde laufend mit dem automatischen großen Philips-pH-Meßgerät „pH-Meter GM 4491“ unter Verwendung einer Glaselektrode gemessen, der gerade im Bereiche der Kolloide besondere Vorzüge zukommen (Eriksson<sup>15</sup>). Das Reaktionsgemisch wurde durch einen Magnetrührer laufend durchmischt. Abb. 3a zeigt die vollständigen „Titrationskurven“. Im Falle der stärkeren Ameisensäure und der kleineren Menge Neutralsalz ( $\sim 15\%$  am Äquivalenzpunkt) wurde nahezu der Literaturwert gefunden ( $1,76 \cdot 10^{-4}$  an Stelle von  $1,84 \cdot 10^{-4}$ ), während im Falle der schwächeren Propionsäure bei großer Menge Neutralsalz ( $\sim 65\%$ ) die Übereinstimmung bereits nicht mehr befriedigend war ( $4 \cdot 10^{-5}$  statt  $1,3 \cdot 10^{-5}$ ).

Aus den Neutralisationskurven (Abb. 3b) der in Tabelle I verzeichneten Xanthogenatlösungen wurden nach Gl. (3) und (4) die in

<sup>15</sup> E. Eriksson, Kgl. Lantbruks Högskol. Ann. 17, 92 (1950).

der Tabelle eingetragenen  $K_c$ -Werte errechnet. (Kurve 1a stellt eine neuerliche Neutralisation der etwa 2 Stdn. alten Lösung 1 dar. Durch Zersetzung der gebildeten CXS. ist der pH-Wert wieder auf  $\sim 9,5$  angestiegen [vgl. S. 263/264].)

Auf Grund der Ergebnisse an Propionsäure wird man annehmen dürfen, daß die  $K_c$ -Werte der Proben 1b und 2 zu groß sind (unter Um-

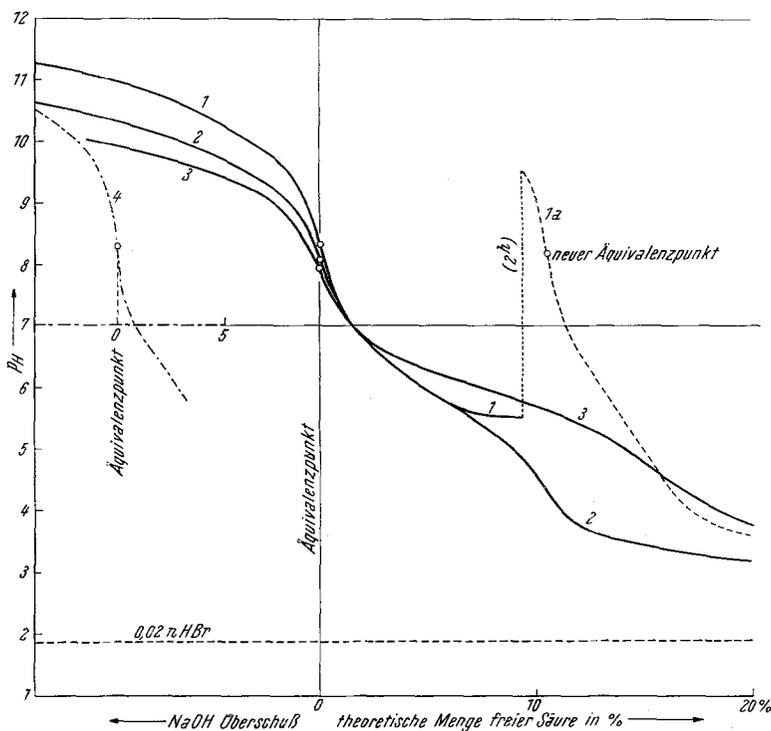


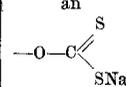
Abb. 3b. „Potentiometrische Titrationskurve“ der Natriumxanthogenatlösungen mit HBr (Kurve 4 aus Gründen der Deutlichkeit in der Abszisse nach links verschoben).

ständen bis zum doppelten Wert), so daß sich als plausibler Wert von  $K_c$  der CXS. für hinreichend verdünnte Lösungen  $2,1-5,5 \cdot 10^{-5}$  ergibt; ein Wert, der über der Essigsäure ( $1,8 \cdot 10^{-5}$ ) liegt. CXS. stellt demnach keine sehr schwache Säure dar, wie ja auch die Äthylxanthogensäure in ihrer Stärke zwischen der Mono- und Dichloressigsäure liegt ( $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ ).

(Von Felbinger wurde  $K_{c2}$  der Trithiokohlensäure zu  $1-5 \cdot 10^{-8}$  und  $K_{c1}$  zu  $> 4 \cdot 10^{-6}$  abgeschätzt. An Isoamylxanthogensäure wurde  $K_{c22^\circ}$  zu  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  gefunden<sup>15a</sup>.)

<sup>15a</sup> Anmerkung bei der Korrektur: M. A. Cook und J. C. Nixon, Physic. Colloid Chemistry [54, 445 (1950)] bestimmten die Dissoziationskonstante

Tabelle 1.

Probe	Konzentration an 	Konzentration am Äquivalenzpunkt in Mole/l	% Fremdionen	$\gamma$ -Wert	Mol NaOH auf Mol CXS.	Temperatur °C	pH-Wert (aus Kurve Abb. 3 b)	Normalität der zugesetzten Säure (HBr)	$K_c$ nach Gl. (4)
1a	0,0291	0,0244	~14	43,8	1,13	18,5	8,3 <sub>5</sub>	0,02	$5,2 \cdot 10^{-5}$
1b	~0,026	~0,017	~27	39,5	1,01	19,3	8,2	0,02	$7,1 \cdot 10^{-5}$
2	0,0141	0,0134	~15	43,8	1,13	19,3	8,1	0,025	$7,9 \cdot 10^{-5}$
3	0,0048 <sub>5</sub>	0,0047	~10	43,8	1,13	19,5	8,0 <sub>3</sub>	0,02	$5,0 \cdot 10^{-5}$
4	0,0042	0,0040	~6	35,6	1,01	16	8,2 <sub>5</sub>	0,01	$2,2 \cdot 10^{-5}$

## Präparatives.

Nach den üblichen Methoden wurde aus reinem Buchenholzzellstoff Viskose hergestellt, wobei zur Erreichung hoher  $\gamma$ -Werte mit  $\sim 81\%$  CS<sub>2</sub> xanthogeniert wurde. Die junge, urgereifte Viskose, die sowohl für die einleitend erwähnten Spinnversuche als auch zur Darstellung des Na-Xanthogenats Verwendung fand, hatte folgende Analysendaten:

Cellulose .....	7,08%
NaOH .....	5,41%
Stotal .....	3,59%
Trithiokarbonat (Molverhältnis) ..	0,18
Xanthogenat (Molverhältnis) ...	0,63 ( $\gamma$ -Zahl: 63)

Die beiden letzten Daten wurden auf UV-spektrographischem Wege nach der Methode von *Schauenstein* und *Treiber*<sup>10</sup> ermittelt.

Zur Reinigung des Xanthogenats wurde die Viskose in feinen Fächchen in eine gesättigte Kochsalzlösung, enthaltend 25% Methanol und 5% Propionsäure neben einer kleinen Menge NaHSO<sub>3</sub> als Reduktionsmittel eingesponnen. Der Spinnkuchen wurde hierauf mehrmals in neues Fällbad obiger Zusammensetzung eingebracht, bis derselbe vollkommen farblos und weißglässig erschien. Anschließend wurde wiederholt mit einem Gemisch von 75 Teilen Methanol, 25 Teilen Äthanol und 3 Teilen Propionsäure gewaschen, worauf die Waschflüssigkeit durch eine eisgekühlte Mischung Methanol-Äthanol (1:1), anschließend durch 80- und 70%igen Äthylalkohol ersetzt wurde. Das so gereinigte Xanthogenat wurde stark abgepreßt und in destilliertem Wasser bei 0° gelöst. Diese Lösung wurde im Eisschrank bei  $\sim 4^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines großflächigen Cellophandiaphragmas gegen wiederholt gewechseltes Wasser dialysiert. Nach 6, 24 und 48 Stdn. Dialyse wurden die einzelnen Proben gezogen, die unmittelbar vor der Messung analysiert wurden. Es wurde in beschriebener Weise der Gehalt an Xanthogenatgruppen ermittelt, ferner die Menge an Gesamtalkali sowie an Trockencellulose bestimmt.

Von dem gereinigten präzipitierten Xanthogenat, getrocknet mit Aceton, wurde auch eine *Debye-Scherrer*-Aufnahme gemacht (ebener Film) (Abb. 4).

der Äthylxanthogensäure zu  $\sim 10^{-3}$  ( $> 5,2 \cdot 10^{-4}$ ) und die der Amylxanthogensäure zu  $\sim 2,5 \cdot 10^{-5}$ , beide gemessen bei  $+3^\circ\text{C}$ .

A. C. *Cranendonk*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas [70, 431 (1951)] bestimmte die Ionisationskonstante der Äthylxanthogensäure bei 0° C zu 0,023. Dortselbst auch Angaben über den Zerfallsmechanismus der Xanthogensäure.

Am Ende der Belichtung erwies sich das Präparat noch als voll wasserlöslich, womit sich die Angabe von *Lieser* bestätigt, daß trockenes Na-Cellulosexanthogenat relativ stabil ist.

Für den inneren, sehr schwachen Interferenzring,  $A_0$  entsprechend, ergibt sich aus dem Photogramm ein Netzebenenabstand von  $7,8_4$  Å, das entspricht dem Netzebenenabstand von  $A_0$  der Hydratcellulose im feuchten, noch nie getrockneten Zustand (*Kratky*<sup>11</sup>). Der äußere, intensive, sehr verwaschene Interferenzring entspricht mit einem Netzebenenabstand von  $4,3$  Å etwa der Interferenz  $A_3$  (eine Aufspaltung in  $A_3-A_4$  ist nicht beobachtbar!).

Wir möchten im bevorzugten Auftreten der Interferenz  $A_3$  eine Bestätigung für eine Bildung der von *Kratky*<sup>16</sup> vertretenen laminaeren Gebilde (zweidimensionale Micellen) im Viskosegel ( $X$ -Zustand) als Vorstadium der Bildung dreidimensionaler Micellen erblicken. Da solche dünne Lamellen, die auch in ihrer Breite gewiß nicht sehr entwickelt sind (auf Grund des allgemein sehr geringen Streuvermögens der Präparate), aber bereits den Deformationsmechanismen<sup>16, 17</sup> gehorchen, ist der Orientierungseffekt beim Dehnen im hochgequollenen  $X$ -Zustand verständlich.

Wir möchten an dieser Stelle nochmals darauf hinweisen, daß es sich bei dem zur Diskussion stehenden Präparat um ein gefälltes Xanthogenat mit  $\gamma < 40$  handelt. Dieses liegt in seiner „Struktur“ gewissermaßen mehr in Richtung der daraus entstehenden Regeneratcellulose, während die beschriebenen permutoid umgesetzten Natroncellulosen von *Hess*<sup>18</sup> mehr noch auf Seite des Ausgangsproduktes stehen. Auch im letzteren Falle fällt 101 und 002 zusammen; der Netzebenenabstand beträgt  $4,44$  Å (hingegen wurde 101 von *Hess* zu  $19$  Å bestimmt).

### Zusammenfassung.

Nachdem plausibel gemacht werden konnte, daß bei verschiedenen Zersetzungs- bzw. Regenerationsprozessen als Zwischenprodukt freie Cellulosexanthogensäure (CXS.) auftritt und dieselbe z. B. in vor-

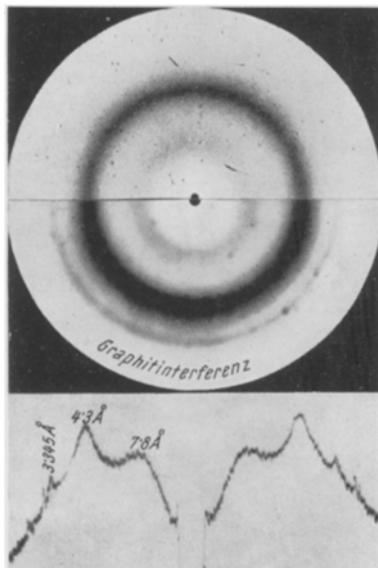


Abb. 4. Röntgendiagramm von Natriumcellulosexanthogenat ( $\text{CuK}\alpha$ ) (untere Hälfte der Aufnahme: doppelte Belichtungszeit und Graphit als Eichsubstanz, darunter: Photometerkurve).

<sup>16</sup> O. *Kratky*, in Chemische Textilfasern, Filme und Folien von R. *Pumme-ner*, S. 32. Stuttgart. 1951.

<sup>17</sup> Vgl. O. *Kratky*, G. *Porod* und E. *Treiber*, Kolloid-Z. **121**, 1 (1951); Z. Elektrochem. **55**, 481 (1951).

<sup>18</sup> K. *Hess*, H. *Kiessig* und W. *Koblitz*, Z. Elektrochem. **55**, 697 (1951).

liegender Arbeit im frisch gesponnenen Faden tatsächlich nachweisbar war, wurde auch versucht, die Dissoziationskonstante derselben abzuschätzen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten — sowohl hinsichtlich der experimentellen Durchführung wie auch die durch das Fehlen einer Theorie polyvalenter Makroionen — werden diskutiert. Aus mehreren unabhängigen Messungen, unter Bedachtnahme auf Ergebnisse an Celluloseglycolsäureäther von *Kagawa* und *Katsuura*, wird wahrscheinlich gemacht, daß die Dissoziationskonstante der verdünnten Säure

( $c < 0,01$  Mole  $\text{—O—C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$  im Liter) zwischen  $2,1$  und  $5,5 \cdot 10^{-5}$  liegt.

Mithin ist die Cellulosexanthogensäure etwas stärker als Essigsäure, die im verdünnten Zustand bekanntlich Na-Cellulosexanthogenat ziemlich unzersetzt läßt<sup>2, 9, 12</sup>.

Abschließend wurde noch das Röntgendiagramm von präzipitiertem Na-Cellulosexanthogenat wiedergegeben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Diskussionen danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. *Th. Kleinert* von der Zellwolle Lenzing A. G., der wir, wie der Österr. Gesellschaft für Holzforschung für die finanzielle Förderung zu besonderem Dank verpflichtet sind. Weiteren Dank schulden wir dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, für seine wohlwollende Unterstützung, sowie Herrn Dr. *F. Petuely* für die Überlassung des pH-Meßgerätes.