

jenen hohen Werten ansteigen; dies deuten H. S. Taylor und G. B. Kistiakowsky<sup>151, 152, 155, 242, 243</sup>) in dem Sinn, daß die im Anfangsstadium des Vorgangs an den aktiven Stellen angelagerten Moleküle einem zusätzlichen energieverbrauchenden und zur Steigerung der Reaktionsfähigkeit führenden Vorgang (Verzerrung oder Dissoziation) unterliegen. Je aktiver der betreffende Kontakt ist, um so erheblicher sind die Abweichungen der anfänglichen von der durchschnittlichen Adsorptionswärme<sup>153</sup>). Die Berechtigung, Adsorptionseffekte zum Studium katalytischer Vorgänge heranzuziehen, beruht auf folgenden Tatsachen<sup>2, 151, 154, 156, 219–222</sup>): Die normalen, als „physikalische“ bezeichneten Adsorptionserscheinungen (z. B. an aktiver Kohle, Kieselsäure usw.) erschöpfen sich in einer bloßen Verdichtung der sonst unbeeinflussten Moleküle am Adsorbens und stehen demgemäß mit den physikalischen Eigenschaften der adsorbierten Stoffe (spezifische Volumen, Siedepunkte, kritische Daten) in eindeutigem Zusammenhang<sup>157, 158</sup>). Hingegen folgen in anderen Fällen die Adsorptionen keineswegs dieser Gesetzmäßigkeit, sondern deuten auf das Bestehen starker, spezifisch auswählender Attraktionskräfte hin, die sich in einer bevorzugten Anziehung ganz bestimmter Atome oder Atomgruppen der adsorbierten Moleküle durch das Adsorbens, also Orientierungseffekte, manifestieren<sup>159–160</sup>) und als eine Art „Vorstufe chemi-

scher Bindung“ oder Nebenvalenzbetätigung zu bezeichnen sind. Gewöhnlich zeigt es sich auch, daß bei Adsorptionen dieser Art Adsorbens und Adsorbat unter bestimmten Versuchsbedingungen, wie erhöhtem Druck oder höherer Temperatur, zu Verbindungen<sup>217</sup>) zusammentreten können (Adsorption von CO<sub>2</sub> an Oxyden → Carbonate<sup>245</sup>), von NH<sub>3</sub> an Metallen → Amide<sup>170</sup>), von H<sub>2</sub> an Metallen → Hydride [Bandenspektr.]<sup>90, 178, 179</sup>), N<sub>2</sub> an Metallen → Nitride<sup>171, 172</sup>). Da nun bei fast allen<sup>170, 177</sup>) katalytischen Reaktionen Adsorptionen dieses Typs zwischen Kontakt- und Reaktionspartnern nachzuweisen sind<sup>173–175, 220, 221, 222</sup>), wird mit Recht das Studium derselben als wichtig betrachtet; auf die Verschwommenheit der Grenze zwischen „Verbindungen“ und „spezifischen Adsorptionseffekten“ haben wir schon hingewiesen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

<sup>153</sup>) G. B. Kistiakowski, E. W. Florsdorf, H. S. Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2200 [1927].

<sup>156</sup>) H. S. Taylor u. Burns, ebenda 43, 1273 [1921].

<sup>157</sup>) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1922.

<sup>158</sup>) H. Cassel, Ergebnisse der exakten Naturwiss. 6, 104 [1927].

<sup>159</sup>) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Heidelberg 1914.

<sup>160</sup>) H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, Dresden 1926.

<sup>161</sup>) F. Haber, Nobelvortrag 1922, 15; Naturwiss. 10, 1048 [1922].

<sup>162</sup>) C. N. Hinshelwood u. Prichard, Journ. Amer. chem. Soc. 123, 2725 [1923].

<sup>163</sup>) Norrish, Journ. chem. Soc. London 123, 3006 [1923].

<sup>164</sup>) J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 2221 [1926].

<sup>165</sup>) Norrish, Journ. chem. Soc. London 123, 3006 [1923].

<sup>166</sup>) Raschig, Ztschr. angew. Chem. 19, 1748 [1906].

<sup>167</sup>) M. Bodenstein, Liebigs Ann. 440, 177 [1924].

<sup>168</sup>) Rideal, Nature 117, 826 [1926].

<sup>169</sup>) Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 108, 355 [1925].

<sup>170</sup>) H. S. Taylor u. W. A. Dew, Journ. physical Chem. 31, 277 [1927].

<sup>171</sup>) J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 34, 1310 [1912]; 35, 105 [1913]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 85, 261 [1914].

<sup>172</sup>) W. Frankenburger, Zur Theorie der katalyt. Ammoniakbildung (Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, S. 383 ff., 1928).

<sup>173</sup>) Hoskins u. Bray, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1454 [1926].

<sup>174</sup>) Duclaux, Deuxième Cons. Solvay, 630 [1926].

<sup>175</sup>) Pearce u. Alvasado, Journ. physical Chem. 29, 256 [1925].

<sup>176</sup>) Lazier u. Adkins, ebenda 30, 353 [1926].

<sup>177</sup>) Bischoff u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 807 [1925].

<sup>178</sup>) Schlögl u. Weichselfelder, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2230 [1923].

<sup>179</sup>) Terwen, Chem. Weekbl. 21, 386 [1924].

## Zur Chemie und Physik der Kunstseide<sup>1)</sup>.

Von Prof. R. O. HERZOG.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 5. Mai 1928.)

Für die Darlegung der heutigen Vorstellungen über den Aufbau der Kunstseide nach chemischer und physikalischer Richtung werden im folgenden die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung als Leitprinzip verwendet. Auf diese Weise lassen sich einerseits die vorgeschlagenen Konstitutionshypothesen theoretisch sehr wahrscheinlich — wenn auch nicht in jedem Punkt gesicherten — Möglichkeiten unterordnen; und weiter wird die geometrische und physikalische Struktur mit dem physikalischen Verhalten der Kunstfaser in Verbindung gebracht.

### I. Zur Chemie.

Die Chemie der Kunstseide ist die Cellulosechemie.

1. Konstitutionsmöglichkeiten auf Grund des Röntgendiagrammes. Die Diskussion der Röntgendiagramme hat M. Polanyi<sup>2)</sup> zu dem Er-

gebnis geführt, daß 4 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen im kristallographischen Elementarparallelepiped enthalten sind. Es ist nicht auszuschließen, daß eine der Identitätsperioden (außer der in der Faserachse gelegenen) doppelt so groß ist, als sie angenommen wurde; aber dies würde wohl kaum etwas am Gesamtergebnis ändern. Dagegen darf nicht unerwähnt bleiben, daß einige Interferenzpunkte nicht in die berechnete quadratische Form passen. Endlich läßt sich auf Grund der vorliegenden Diagramme nicht feststellen, ob monokline oder rhombische Struktur vorliegt.

Unter Berücksichtigung der Symmetriebedingungen und der bis dahin sichergestellten chemischen Tatsachen wurden folgende Konstitutionsmöglichkeiten angegeben:

1. Die Cellulose entspricht einer Kette aneinander gereihter C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen;

2. sie besteht aus inneren Anhydriden a) der Dextrose; b) der Cellobiose; c) eines Tetrasaccharids<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vorgetragen bei der Tagung des Manchester Textil Instituts in Köln am 26. Mai 1928.

<sup>2)</sup> Naturwiss. 1921, 288; R. O. Herzog u. W. Jancke, Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921].

Eine Diskussion der in all diesen verschiedenen Fällen möglichen Raumgruppen ist von M. Polanyi u. K. Weissenberg bereits 1925 in folgender Weise erfolgt<sup>4)</sup>.

„Bei rhombischer Symmetrie ist nur die Kristallklasse V zulässig, da jede andere Spiegelebenen enthält und somit in Widerspruch zu der optisch aktiven Komponente der Cellulose steht. Bei der Kristallklasse V können die Raumgruppen  $V^6$ ,  $V^8$ ,  $V^7$ ,  $V^8$ ,  $V^9$  streng ausgeschlossen werden, weil sie mit Interferenzen, welche in den Diagrammen beobachtet wurden, im Widerspruch stehen. Da ferner trotz starker (etwa 50facher) Überexposition relativ zu den anderen Interferenzen im Diagramm die ungeraden Ordnungen von (001) fehlen, so erscheint  $V^1$  sehr unwahrscheinlich, und es bleiben noch  $V^2$ ,  $V^3$ ,  $V^4$  zur Diskussion. Nimmt man schließlich noch das Fehlen der ungeraden Ordnungen von (001) und (100) als reell an, so scheiden auch  $V^2$  und  $V^3$  aus, und es bleibt allein  $V^4$  zur Diskussion.

Nebenbei bemerkt kann man zeigen, daß aus einem allgemeinen Bauprinzip für unsymmetrische Moleküle die Raumgruppe  $V^4$  besonders wahrscheinlich ist.

Die Diskussion für monokline Symmetrie ist ganz analog. Sie führt zu den Raumgruppen  $C_2^1$  und  $C_2^2$ , wobei  $C_2^2$  als die wahrscheinlichere anzusehen ist.

Die Frage, welche Bausteine vorliegen und wie sie verknüpft sind, kann auf Grund des Röntgendiagramms nur bestimmt werden, wenn diese Alternativen eindeutig entschieden werden, was vorerst bei dem Cellulosedigramm nicht der Fall ist (s. oben).

2. Vorgeschlagene Konstitutionsformeln. Am verbreitetsten war bis vor einigen Jahren die Auffassung, daß die Zuckerreste glucosidisch, also mit Hauptvalenzen aneinandergeknüpft sind. Nachdem in den letzten Jahren Fall 2 wesentlich diskutiert wurde, ist in der allerletzten Zeit die Kettenformel wieder stark in den Vordergrund getreten. Kürzlich haben insbesondere K. Freudenberg und E. Braun<sup>5)</sup> ein solches Schema erörtert.

Unmittelbar darauf haben K. H. Meyer und H. Mark<sup>6)</sup> sich dieser Anschauung angeschlossen, sie ausgebaut und eingehend diskutiert. Nach ihnen besteht — unter der Voraussetzung der Hawthorthschen Cellobioseformel<sup>7)</sup> — die Cellulose aus Ketten von Glucoseresten in ihrer 1,5-Ringform, durch  $\beta$ -glucosidische Bindungen in 1,4-Stellung vereinigt. Die Raumerfüllung wird — wie dies auch von Dore und Sponsler (s. unten) geschehen ist — nach dem Verfahren von Bragg erörtert und in Übereinstimmung mit den von Polanyi errechneten Dimensionen des Elementarkörpers gefunden; auch das von K. Weissenberg angegebene — und übrigens von ihm auch bereits bei der Cellulose vorgeschlagene (s. oben) — Schema der Molekülverknüpfung wird benutzt. Die Diskussion des Röntgendiagramms führt zu dem Ergebnis, daß die

Raumgruppen  $C_2^1$ ,  $V^3$  und  $V^4$  in Einklang mit den Voraussetzungen stehen; die Verfasser entscheiden sich für  $C_2^1$ .

Die Untersuchung von O. L. Sponsler<sup>8)</sup> und Dore soll hier nicht wiedergegeben werden, weil die Diskussion des Röntgendiagramms durch Sponsler gegen die Strukturlehre verstößt<sup>9)</sup> und auch nach chemischer Seite Schwierigkeiten entstehen (vgl. Meyer u. Mark l. c. S. 610).

Als Beispiele für den Fall 2a seien die Konstitutionsformeln von Vignon, Green, Hibbert, Irvine und K. Heß genannt. Bei den neueren Formulierungen wird berücksichtigt, daß bei der Hydrolyse der Trimethyl-cellulose ausschließlich 2,3,6-Trimethylglucose entsteht. Das Auftreten von Cellobiose bei der Acetolyse der Cellulose ist durch sekundäre Synthese der Biose aus den Traubenzuckerresten erklärt worden. Freudenberg<sup>10)</sup> konnte aber zeigen, daß Trimethylglucoseanhydrid mit Trimethylcellulose nicht identisch ist, womit auch die Identität zwischen Cellulose und dem Glucoseanhydrid in Frage gestellt wurde.

Gemäß Fall 2b hat P. Karrer Formeln angegeben (der Index 2 ist wegzulassen, wenn sie mit dem oben angedeuteten Ergebnis der Röntgenuntersuchung in Einklang zu bringen sein soll).

Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von M. Bergmann, R. O. Herzog und W. Jancke<sup>11)</sup> zeigen Cellobiosane, die nach den Vorschriften von Bergmann und Knehe oder von Hess und Friese aus Cellulose bereitet waren, soweit sich bisher entscheiden ließ, identische Röntgendiagramme mit Hydratcellulose, ihre Acetate identische Diagramme mit Acetylcellulose. Diese und gewisse andere Beobachtungen und Überlegungen veranlassen uns, mit definitiven Schlußfolgerungen auf die Konstitution bis auf weiteres recht zurückhaltend zu sein.

3. Das „Cellulosemolekül“. Die vorstehenden Erörterungen drängen den Chemiker zu der Frage, welchen Atomkomplex er als das „Molekül“ der Cellulose anzusprechen hat.

Von chemischer Seite sind zwei Auffassungen in Erwägung zu ziehen. Besteht die Cellulose aus Bausteinen, die mit chemischen Valenzen (aber nicht Hauptvalenzen) miteinander verbunden sind, dann handelt es sich offenbar um eigenartige Gebilde, nicht vergleichbar den Substanzen, die im Lösungsmittel zum „Molekül“ oder zu einfachen Assoziationsprodukten (meist das Doppelte) des Moleküls zerfallen. Es ist darum berechtigt, daß M. Bergmann<sup>12)</sup>, der Gebilde von solchem Typus synthetisch gewonnen hat, diese Art von Valenzen auch einer besonderen Art von Kräften zuschreibt, die er als „übermolekular“ bezeichnet und für solche Gebilde die Anwendung des hergebrachten Molekülbegriffs ablehnt, da das Molekulargewicht im klassischen Sinne nicht ermittelt werden kann.

Handelt es sich um Ketten, die z. B. durch Hauptvalenzen verknüpft sind, so wird ihre Länge verschiedenen sein, und zwar je nach der Größe des Kristallites,

<sup>4)</sup> Dieser Fall kann als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Ein Trisaccharid kommt aus Symmetriegründen nicht in Betracht.

<sup>5)</sup> Die nachstehenden Zeilen sind die wörtliche Wiedergabe der mir damals von Herrn Dr. K. Weissenberg ausgehändigten Diskussion, deren Veröffentlichung damals unterblieben ist, weil das vorliegende Material (Röntgendiagramme) nicht gestattet, zwischen den angegebenen Möglichkeiten eine Entscheidung zu treffen, es sei denn, daß neue chemische Erfahrungen schon allein für eine bestimmte Konstitutionsformel entscheiden; diese kann dann mit Hilfe der röntgenspektrographischen Erfahrungen nachgeprüft werden. — Die von K. H. Meyer u. H. Mark (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928]) durchgeführte Diskussion deckt sich unter den speziellen Voraussetzungen dieser Autoren mit der hier wiedergegebenen.

<sup>6)</sup> LIEBIGS Ann. 460, 288, 461, 130 [1928].

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 129, 80 [1926].

<sup>9)</sup> Journ. gen. Physiol. 5, 757 [1923]; 9, 221, 677 [1925]; Science 62, 547 [1926]; Colloid Sympos. Monograph 1926, 174. — Die röntgenographischen Untersuchungen Sponslers werden hier nicht erörtert. Soweit sie veröffentlicht sind, ist das Material lange nicht so vollständig als unser eigenes.

<sup>10)</sup> M. Polanyi, Naturwiss. 1928, 264.

<sup>11)</sup> LIEBIGS Ann. 460, 288 [1928].

<sup>12)</sup> Die Mitteilung erfolgt demnächst.

<sup>13)</sup> LIEBIGS Ann. 445, 1 [1925]. Ztschr. angew. Chem. 38, 1141 [1925]. Naturwiss. 13, 1045 [1925]. Ferner z. B. LIEBIGS Ann. 448, 70 [1926]; 452, 121 [1927].

die z. B. mit der biologischen Herkunft wechseln kann. Solche Gebilde nennt H. Staudinger<sup>19)</sup> Makromoleküle, dabei nimmt er allerdings auch an, daß die Länge der Makromoleküle nicht mit der Kristallitlänge identisch sein muß.

Weder im ersten noch im zweiten Fall charakterisiert eine Naturkonstante den typischen Atomkomplex (sonst = „Molekül“).

Vor einiger Zeit wurde bereits vorgeschlagen<sup>14)</sup>, von Molekülen in Kristallen nicht zu sprechen, sondern dafür die von K. Weissenberg<sup>15)</sup> scharf definierten Begriffe der kristallographischen Bausteine anzuwenden. Handelt es sich bei der Cellulose um eine Verbindung, die nicht durch die Kettenformel gekennzeichnet ist, so wird nur der „Mikrobaustein“ (der etwa dem oben als „Baustein“ bezeichneten Atomkomplex entspricht), im Falle der Kettenformel zunächst der „Makrobaustein“ (im Falle der Cellulose „Kettenbaustein“, einer Bausteinkette entsprechend) von Interesse sein.

Der Mikrobaustein enthält eine endliche Anzahl (praktisch keine allzu große Zahl) von Atomen. Er ist nie größer als das kristallographische Elementarparallelepiped und daher im allgemeinen im Vergleich zum Kristall verschwindend klein. Man wird erwarten müssen, daß der Mikrobaustein mit dem Atomkomplex identisch ist, der in Stoffen von der Art der Cellulose als minimales Äquivalent reagiert.

Der Makrobaustein ist dagegen von der Größenordnung der Kristallkante, -fläche oder des ganzen Kristalls, d. h. die Anzahl der Atome ist praktisch überaus groß (theoretisch, da dem Kristallwachstum geometrisch keine Grenzen gesetzt sind, „unendlich groß“). Der Makrobaustein wird bei Stoffen von der Art der Cellulose mit dem „Makromolekül“ identisch oder nahe verwandt sein.

Alle möglichen Bausteine lassen sich aus dem (vollständigen) Röntgendiagramm, der Dichte und der durch die chemische Analyse zu ermittelnden Bruttoformel ableiten. Die Diskussion des Röntgenogrammes führt zum Mikrobaustein:  $C_6H_{10}O_5$  oder  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , aber zu keinem größeren.

4. Die Umwandlungsprodukte der Cellulose. Die im vorstehenden angegebenen Konstitutionsformeln sollen natürlich, wie ja auch bereits angedeutet, dem chemischen Verhalten der Cellulose bei der Veresterung oder Verätherung gerecht werden. Die Bildung von Hydrocellulose wird durch den Zerfall in ungleichartige Bruchstücke und durch die Bildung sekundärer Umwandlungsprodukte erklärt, ebenso die Entstehung des als Oxy-cellulose bezeichneten Gemisches von Reaktionsprodukten.

Mit den Alkalien und anderen starken Basen reagiert die Cellulose derart, daß man die Entstehung von Alkoholaten — einem wichtigen Gliede in der Reihe der Umwandlungsphasen zur Viscose — annehmen zu müssen glaubt (wahrscheinlich liegen Additionsprodukte zwischen dem Cellulosebaustein und dem Alkali-hydroxyd, vielleicht auch Wasser, vor). Mit konzentrierter Salpetersäure (Knecht), mit dem Schweitzerschen und dem Traubeschen Reagens

entstehen offensichtlich Anlagerungsprodukte von der Art der Wernerschen Komplexverbindungen. Ferner reagiert sie, wie man schon lange weiß, mit gewissen konzentrierten wässrigen Salzlösungen wie Chlorzink und Quecksilberkaliumjodid. Wie P. v. Weimarn<sup>16)</sup> gezeigt hat, ist die Zahl der dispergierenden Elektrolyten sehr viel größer, als man früher vermutet hat. Allerdings betont dieser Forscher, wie es uns scheint, allzusehr die kolloidchemische und übersieht die chemische Seite bei seinen Beobachtungen, indem er mitunter Bedingungen wählt, bei denen sich der kolloidchemischen Dispergierung chemische Vorgänge ganz anderer Natur überlagern<sup>17)</sup>. Man darf annehmen, daß es sich auch hier primär um Anlagerungsprodukte im Wernerschen Sinne handelt (kann aber mit demselben Rechte eine Darstellung im Sinne der modernen Theorie nach Fajans wählen).

Bei einer Reihe von Reaktionen, bei der Mercerisation, bei der Nitrierung und Denitrierung, ändert sich die Faserstruktur der Cellulose nicht, was wir damit erklärt haben<sup>18)</sup>, daß die Umwandlung ohne wesentliche Veränderung der Identitätsperiode wenigstens einer Richtung — und zwar der in der Faserachse gelegenen — vor sich geht. Nach neueren Versuchen erscheint es auch möglich, daß eine ganzzahlige Vergrößerung dieser Dimension eine solche „topochemische Reaktion“ zuläßt<sup>19)</sup>.

Nur auf eine dieser Reaktionen sei hier etwas näher eingegangen, auf die Mercerisation, da an ihr ein Vorgang eingehend untersucht worden ist, der einen wesentlichen Unterschied der Kunstseide gegenüber der nativen Cellulose bedingt.

Bringt man eine gespannte Cellulosefaser in Alkalilauge oder auch in die geeignete Konzentration von  $HNO_3$ <sup>20)</sup> und wäscht wieder aus, so erhält man eine Faser, die ein etwas verändertes Röntgendiagramm liefert. Insbesondere haben sich die Intensitäten einiger Interferenzen geändert.

Herrn Dr. Weissenberg verdanke ich folgende Diskussion dieses Vorgangs<sup>21)</sup>:

„Das Intensitätsverhältnis von (200) zu (020), welches im Diagramm der mercerisierten Cellulose annähernd  $\approx 1$  und im Diagramm der nichtmercerisierten Cellulose annähernd  $\approx 0$  ist, kann allgemein folgendermaßen diskutiert werden.

Das Intensitätsverhältnis der Reflexionen dieser beiden Ebenenparallelscharen ist im wesentlichen durch das Verhältnis des Strukturfaktors bestimmt, also

$$\frac{J_{200}}{J_{020}} = \frac{1 + \cos 2\pi \tau_a}{1 + \cos 2\pi \tau_b}$$

<sup>19)</sup> Kolloid-Ztschr. 11, 41 [1912], u. a. Mitt. daselbst. Ferner Rep. of the Imp. ind. Res. Inst. Osaka V, Nr. 18; VI, Nr. 10 [1925].

<sup>17)</sup> Z. B. tritt bei der „Dispergierung“ von Cellulose in starker heißer Kochsalzlösung chemische Zersetzung in bemerkenswertem Umfange ein.

<sup>18)</sup> Journ. physical Chem. 30, 466 [1926].

<sup>19)</sup> v. Náráy-Szabó u. Susich, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck) 1928.

<sup>20)</sup> K. Heß u. J. R. Katz, Ztschr. physikal. Chem. 122, 126 [1926]. R. O. Herzog, Kolloid-Ztschr. 39, 104 [1926].

<sup>21)</sup> Das Folgende ist wieder die wörtliche Wiedergabe aus dem oben angegebenen mir von Herrn Weissenberg 1925 übergebenen Manuskript. — Das Ergebnis ist das gleiche, zu dem auch K. H. Meyer u. H. Mark (l. c.) gelangen. Es folgt übrigens schon aus der allgemeinen Bemerkung in meinem Innsbrucker Vortrag (Naturwiss. 12, 957 [1924], 1. Sp., Anm. 4) und den unten (Anm. 22) mitgeteilten Resultaten.

<sup>14)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1082 [1920]; Ztschr. angew. Chem. 38, 226 [1925]. Helv. chim. Acta 8, 41 [1925]. S. bes. auch H. Staudinger, H. Johnner u. R. Singner; G. Mie u. J. Hengstenberg, Journ. physical Chem. 126, 425 [1927], u. J. Hengstenberg, Ann. Physik Chem. 84, 245 [1927].

<sup>15)</sup> R. O. Herzog u. K. Weissenberg, Kolloid-Ztschr. 37, 23 [1925].

<sup>16)</sup> Ztschr. Krystallogr. Mineral. 62, 1 [1925].

hieraus folgt

A) für  $\frac{J_{200}}{J_{020}} \approx 1$  also für mercerisierte Cellulose  $\tau_a \approx \tau_b$  und da ferner beide mit merklicher Intensität auftreten  $0 < \tau_a \approx \tau_b < \frac{1}{2}$ , denn für  $\tau = \frac{1}{4}$  verschwindet  $J_{200}$  und  $J_{020}$  und für  $\tau = 0$  nehmen beide ihre maximalen Werte an; wie man durch Vergleich mit der nichtmercerisierten feststellen kann, werden diese nicht erreicht und daher ist  $\tau < 0$ .

B) für  $\frac{J_{200}}{J_{020}} \approx 0$  also für nichtmercerisierte Cellulose folgt aus der sehr kleinen Intensität von  $J_{200}$   $\tau_a \approx \frac{1}{4}$  und aus der auffallend starken Intensität von  $J_{020}$   $\tau_b \approx 0$ .

Die beobachteten Intensitätsverschiebungen lassen sich also in V<sup>a</sup> einfach durch Veränderung der Lagen der 4 Hexosereste gegeneinander aufklären.

Die Diskussion der Cellulose in den anderen Raumgruppen ist ganz analog und man kommt zur qualitativen Aufklärung der Intensitätsverschiebungen in den Diagrammen überall mit der Annahme von Verschiebungen der Hexosereste gegeneinander aus.

Im allgemeinen sind prinzipiell derartige Intensitätsverschiebungen bei allen thermischen und elastischen Beanspruchungen zu erwarten, doch erscheint die Stärke der Intensitätsunterschiede dennoch auffällig.

Es hat sich auf voneinander unabhängigen Wegen durch die Absorption im Ultrarot und mit Hilfe der Röntgenuntersuchung – beweisen lassen<sup>22)</sup>, daß in der Tat kein chemischer Unterschied zwischen der nativen und der mercerisierten Cellulose, für die wir den Namen „Hydratcellulose“ festhalten, besteht, sondern nur der angegebene geometrische. Jede denaturierte Cellulose, d. i. eine Cellulose, die auf irgendeine Weise, sei es als solche oder in Form ihrer Verbindungen, in Lösung gebracht und aus dieser regeneriert worden ist, besteht aus Hydratcellulose, also auch jede Cellulose-Kunstseide; auch gewisse Quellungen führen zur Hydratcellulose. Man hat die Hydratcellulose als die mechanisch stabile Form, die native als deformierte anzusehen.

## II. Physik.

Bevor wir die physikalischen Eigenschaften des Kunstseidefadens besprechen, kehren wir wieder zu dem Ergebnis der Röntgendurchleuchtung des natürlichen Cellulosefadens sowie des Kunstfadens zurück.

5. Faserstruktur. Die Kunstfasern aus Cellulose erweisen sich – ebenso wie die natürlichen Cellulosefasern – als Kristallitaggregate. (Als Kristallite bezeichnet man Kristalle, die nicht durch eine bestimmte äußere Kristallform charakterisiert sein müssen.) Während aber bei den natürlichen Fasern die Kristalle ziemlich weitgehend mit einer Kristallachse in der Faserachse oder in einem bestimmten Winkel zu ihr liegen, ist dies bei den verschiedenen Kunstfasern je nach der Art der Herstellung verschieden: je besser der gequollene Faden (Gelladen) bei der Herstellung verstreckt wird, desto präziser liegen die Kristallachsen in der Faserrichtung, und bei einer desto größeren Anzahl von Kristalliten ist dies der Fall, wie das Röntgenbild lehrt. Je mehr die Ordnung sich einer idealen Faserstruktur – bei der alle Kriställchen präzise gerichtet sind – nähert, desto geringer ist die Quellbarkeit und die Dehnbarkeit, desto größer die Reißfestigkeit der Kunstseide, die – bei neueren Pro-

dukten – selbst die Festigkeit der nativen Faser übertreffen kann.

Acetat- oder andere Kunstseiden aus organischen Celluloseverbindungen findet man im Röntgenbild amorph. Da aber bei chemischer Umwandlung solcher Fasern, die gestreckt worden sind, wieder kristallisierte Cellulosefasern mit deutlichem Richtungseffekt entstehen, muß man schließen, daß entweder fadenförmige Partikel der Aggregate – ähnlich wie in einem Garn – parallel gerichtet worden sind und diese Richtung bei der chemischen Umsetzung beibehalten oder daß die Spannung gerichtete Keimbildung beim Kristallisieren bewirkt.

6. Teilchengröße. Aus dem Röntgendiagramm lassen sich unter gewissen Voraussetzungen auch die Dimensionen der Kristallite abschätzen. Setzt man in erster Annäherung eine würfelförmige Gestalt voraus, so findet man bei den Naturfasern ziemlich allgemein die Würfelkante von der Größenanordnung 100 Å. E. (=  $10^{-8}$  cm). In Wirklichkeit wird man stäbchenförmige Kriställchen annehmen müssen. Es muß aber erwähnt werden, daß die Teilchengrößenbestimmung auf Grund der Röntgeninterferenzen nicht ohne weiteres bindend ist. A. L. Patterson<sup>23)</sup> hat in unserem Laboratorium gezeigt, daß sie besonders in Fällen, wie sie vielleicht auch bei der Cellulose vorliegen könnten (Kettenformel s. oben), zu falschen Resultaten führen kann, und zwar in dem Sinne, daß die ermittelte Teilchengröße sehr viel kleiner ist als die wahre, wobei die Größe des Fehlers schwer abzuschätzen ist. Für die Cellulose gilt aber, auch im Falle der Kettenformel, dieser Einwand nicht, was aus einer von Herrn Weissenberg durchgeführten Diskussion hervorgeht, die an anderer Stelle mitgeteilt werden soll.

Nitriert man eine native Cellulosefaser und denitriert sie wieder, so findet man – bei entsprechenden Versuchsbedingungen – aus dem Röntgendiagramm, daß zwischen der Teilchengröße der nativen und der wieder denitrierten Faser kein wesentlicher Unterschied besteht. Zum Zwecke des Vergleiches wurde mit Hilfe der Diffusion die Teilchengröße einer Auflösung solcher nitrierten Fasern in Aceton ermittelt. Das Ergebnis war unter gewissen Voraussetzungen dasselbe wie beim Röntgendiagramm: die Kolloidteilchen einer solchen vorsichtig nitrierten und aufgelösten Nitrocellulose zeigen dieselbe Dimension wie die Kristallite der Cellulosefaser (etwa 100 Å. E.). Wir kommen also zu dem sehr wahrscheinlichen Ergebnis, daß – bei gelindem Eingriff – die im Kristallit zusammengeballte Substanzmenge beisammen bleibt, sowohl bei chemischer Umsetzung wie bei den mit der Auflösung verknüpften Vorgängen. Die Voraussetzung für die Rechnung bildet weitgehende Homodispersität des Systems.

Die Erfahrung zeigt, daß es zwei verschiedene Wege gibt, die Teilchen zu verkleinern: mechanische und chemische. Z. B. kann man durch Mahlen der Faser im Holländer ein Material erhalten, an dem nach der Nitrierung eine geringere Teilchengröße ermittelt wurde als an dem ungemahlten Rohstoff. Besonders kräftige chemische Einwirkung mit Hand in Hand gehender Teilchenverkleinerung ruft die Behandlung der Cellulose mit Säuren oder oxydierenden Agenzien hervor, also die Umwandlung der Cellulose in „Hydro“- und „Oxy-cellulose“.

Die Auflösungen der Cellulose oder ihrer Abkömmlinge, wie Nitrocellulose, bestehen aber nicht nur aus solchen Teilchen, die entweder den Cellu-

<sup>22)</sup> R. O. Herzog u. G. Laski, *Ztschr. physikal. Chem.* **121**, 136 [1926]. R. O. Herzog, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **60**, 600 [1927]; *Ztschr. physikal. Chem.* **127**, 108 [1927].

<sup>23)</sup> *Ztschr. Kristallogr. Mineral.* **66**, 637 [1928].

losekristalliten oder ihren mechanischen und chemischen Bruchstücken entsprechen, sondern diese „Primärteilchen“ aggregieren sich zu „Sekundärteilchen“. Diese letzteren bewirken, daß solche Sole gelartigen Charakter mit elastischen Eigenschaften zeigen. Die letzteren offenbaren sich besonders leicht bei der Untersuchung der „Viscosität“.

In Wirklichkeit bestimmt man mit Hilfe der verschiedenen Prüfungsmethoden auf Viscosität der Spinnlösungen, die in der Kunstseideindustrie so häufig verwandt werden, nicht die „innere Reibung“ der Flüssigkeit, sondern einen Komplex von physikalischen Eigenschaften. Die Gegenwart von Strukturen wird u. a. durch elastische Nachwirkungserscheinungen solcher Gele (Thixotropie) charakterisiert. Inwieweit bei der Bildung des Kunstfadens auch diese Zusammenhänge zwischen den Primärteilchen erhalten bleiben, ist nicht geklärt. Aber es ist wahrscheinlich, daß für die elastischen Eigenschaften, die z. B. bei der Viscoseseide von dem „Reifegrad“ der verwendeten Viscose — ebenso bei der Nitro-, in gewissen Fällen auch bei der Acetatseide — abhängen, die Dimensionen nicht nur der Primärteilchen, sondern auch der Verband der Sekundärteilchen entscheidend ist.

Für die Eigenschaften der Kunstseide ist die Teilchengröße des Materials und seine Beeinflussung bei den verschiedenen Phasen der Kunstseidegewinnung von größter Bedeutung. Werden die nativen Kristallite im Verarbeitungsprozeß zersplittert, so wirkt sich diese Verkleinerung in jeder weiteren Stufe des Kunstseideprozesses aus, und in der Kunstfaser finden wir die Bausteine von der Größe, die sich als Resultat des ganzen Herstellungsvorgangs ergeben hat. Ein wesentlicher Teil der Kunstseidefabrikation bzw. ihrer Verfahren kommt darauf hinaus, unter Bedingungen zu arbeiten, bei denen gerade die für die einzelnen Fabrikationsgänge optimalen Teilchengrößen bzw. ihre optimale Verteilung entstehen. Andererseits hängen die Eigenschaften der Kunstseide — von der Ordnung der Teilchen abgesehen — auch in bezug auf Quellbarkeit, elastische Eigenschaften, Färbbarkeit usw. von der Teilchengröße ab.

7. Elastische Eigenschaften. Die Reißfestigkeit, die man als der Messung am bequemsten zugängliche Deformationseigenschaft am häufigsten bestimmt, stellt vielleicht keine Naturkonstante dar. Jedenfalls bei Körpern vom Aufbau der Kunstseide dürfen wir annehmen, daß es sich um die Ermittlung einer statistischen Größe handelt und daß der Kunstseidefaden dort reißt, wo er beschädigt ist oder aus anderen Gründen die schwächste Stelle aufweist.

Dagegen erscheint es möglich, auf Grund der von R. Becke<sup>24)</sup> gegebenen Theorien die elastischen Nachwirkungserscheinungen und die Plastizität amorpher Stoffe, zu denen man die Kunstseide in erster Annäherung rechnen kann, unter gewissen Voraussetzungen<sup>25)</sup> zu untersuchen. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

8. Quellung. Die organischen Fasern zeigen sämtlich Quellungserscheinungen, die man zumeist als Superposition zweier Vorgänge auffassen muß. Einerseits handelt es sich — worauf schon

Nägeli und Schwendener vor 50 Jahren hingewiesen haben — um die Aufnahme z. B. von Wasser an der Oberfläche der Kristallite und in den kapillaren Räumen zwischen ihnen, ferner in den sie verkittenden amorphen Schichten (Imbibierungsquellung, sie betrifft also Vorgänge in und an Sekundärteilchen). Andererseits dringt bei der Quellung das Quellungsmittel in das Innere des Kristallkorns ein (chemische Quellung, in Wasser zumeist Umwandlung vom homöopolaren in ein heteropolares System). Ebenso wie im ersten Fall, der „intermizellaren“ Quellung, der Verband zwischen den Kristalliten, wird im zweiten, der „intramizellaren“ Quellung, der Zusammenhang im Kristallit aufgelockert. Es gibt Quellungsmittel, die fast nur im ersteren Sinne wirken; tritt der zweite Vorgang ein — der durchaus gleichartig der Solvation ist, die man allgemein mit der Bildung lockerer chemischer Verbindungen erklärt —, dann geht der erste stets voraus. Zu dem parallelen Verhalten, das die Ionen bei der Löslichkeit, Ionisation und Fähigkeit zur Komplexbildung nach Fajans zeigen, können wir auch das ihrer Quellungswirkung hinzufügen; es besteht eine Beziehung zwischen der Hydrophilie der Ionen und ihrem Einfluß auf die Quellung. Gerade bei den oben als Komplexbildung gedeuteten Reaktionen tritt auch intramizellare Quellung der Cellulose ein. In einer Reihe von Fällen geschieht die Quellung bis zur Umwandlung in Hydratcellulose ohne Dispergierung, so bei der Mercerisation.

Die intermizellare Quellung vor allem geht deutlich im umgekehrten Sinne mit dem Grade der Faserstruktur parallel. Wir versuchen uns dies durch die Vorstellung plausibel zu machen, daß in einer Faser, in der die Bausteine gut geordnet sind, auch der sie verbindende Mörtel homogenisiert ist. Die regelmäßig verkittete Backsteinmauer ist wenig durchlässig für Wasser und zugleich relativ fester als die primitive Mauer nach Cyclophenart. Beides trifft auch für den gut geordneten Kunstfaden gegenüber dem ungeordneten zu.

9. Quellung und elastische Eigenschaften. Nicht nur die Festigkeit, sondern auch alle anderen untersuchten elastischen Eigenschaften der Kunstfasern hängen von der gegenseitigen Lage der Bausteine einerseits und von dem Quellungszustand andererseits ab: die Dehnbarkeit, die Torsionsfähigkeit, die Plastizität und die elastischen Nachwirkungserscheinungen.

Spannt man — insbesondere wenig geordnete und leicht gequollene — Kunstfasern, so tritt Verfestigung, parallel abnehmende Quellbarkeit und Steigerung des Richtungseffektes (Röntgendiagramm) ein. Man wird annehmen, daß Verschiebungen der Kristallite oder ihrer Aggregate gegeneinander stattfinden.

Versuche von W. Weltzien<sup>26)</sup> und O. Faust<sup>27)</sup> und ihren Mitarbeitern erweisen, daß jeder vorübergehende Deformationsvorgang und jede vorübergehende Quellung die Eigenschaften des Kunstfadens im Hinblick auf seine Deformations- und Quellungsfähigkeit verändern, wobei Quellungszustand und Deformationsfähigkeit stets miteinander verkoppelt sind. Diese Verkoppelung kompliziert die Behandlung der elastischen Nachwirkungserscheinungen bei solchen Körpern.

#### Schluß:

Die technische Mechanik der Metalle steht vor ähnlichen Aufgaben wie die der Kunstseide. Aber das

<sup>24)</sup> Physikal. Ztschr. 26, 919 [1925]. Ztschr. Physik 33, 185 [1925].

<sup>25)</sup> Man darf voraussetzen, daß die Cellulosekristallite keine Gleitungserscheinungen zeigen, wie dies etwa die Metalkristallite tun, sondern bei angelegter Spannung sich in erster Annäherung wie amorphe Teilchen verhalten (Vgl. R. O. Herzog, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1259 [1925]).

<sup>26)</sup> Melliands Textilber. 7, 340, 1034 [1926]. Seite 31, 388 [1926].

<sup>27)</sup> Kolloid-Ztschr. 7, 166 [1926].

Studium der Metalle reicht weit zurück, das der Kunstseide ist letzten Datums; die Chemie der Metalle — wenigstens schien es bis vor kurzem so — ist längst genügend erforscht, die Chemie der Cellulose unvollkommen erschlossen. In wesentlichen Punkten unterscheiden sich die Gebilde aus den metallischen und den organischen Kristallitgefügen, so daß der Vergleich weniger zu lehren vermag, als wir selbst vor einigen Jahren noch meinten. Neben dem Hilfsmittel, das auf beiden Gebieten vorwärtsgeführt hat, der Untersuchung mittels Röntgenstrahlen, scheint die Anwendung neuer Hilfsmittel erforderlich.

Wenn auch die vorliegenden Ergebnisse zumeist noch so wenig definitiver Natur sind, daß wir sie häufig nur als Vorbereitung für eine präzisere Problemstellung ansehen dürfen, so scheint doch allmählich klarer hervorzutreten, an welche Orte, an welche Strukturelemente die physikalischen und chemischen Vorgänge immer in erster Linie geknüpft sind.

Von der Erforschung der Kunstfaser, deren Entstehungsbedingungen wir variieren können, hoffen wir aber noch im besonderen, daß sie uns weitere Fingerzeige für die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften auch bei den natürlichen Fasern geben wird. [A. 77.]

## Die Verfahren zur Herstellung von aktiven Kohlen\*.

Von Ing.-Chem. ADOLF BRÄUER und Dr.-Ing. Dr. phil. JOSEF REITSTÖTTER, Berlin.

Dargestellt an Hand der Deutschen Reichspatente.

(Eingeg. 9. Mai 1928.)

Aktive Kohlen nennt man dem allgemeinen Sprachgebrauch nach solche kohlenstoffhaltige Körper, die ein großes Adsorptionsvermögen besitzen; sie sind nie reiner Kohlenstoff, vielmehr hoch kohlenstoffhaltige Verbindungen, deren Verhalten im wesentlichen bedingt ist durch die Art ihrer Herstellung und ihre physikalische Struktur. Charakteristisch für sie ist ihre große Oberfläche und ihr stark kapillarer Aufbau<sup>1)</sup>. Reiner Kohlenstoff adsorbiert schlecht, auch bei noch so starker Oberflächenentwicklung. Es ist daher die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß die Wirksamkeit der verschiedenen aktiven Kohlen nicht nur durch ihre Oberflächenentwicklung, sondern auch durch den chemischen Charakter der Oberflächenschicht bedingt ist; vielleicht kommt den adsorbierten Resten der Stoffe, die zur Herstellung benutzt wurden, ein durchaus nicht unwesentlicher Einfluß zu. Es sei aber schon an dieser Stelle erwähnt, daß auch manche Verfahren die Kohlen möglichst von Elektrolyten zu befreien trachten (D. R. P. 275 973). Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß es nur sehr schwer gelingt, etwa durch einfaches Wässern adsorbierte Ionen aktiven Kohlen in einem wesentlichen Betrage zu entziehen.

Früher war man der Ansicht, daß nur Tierkohlen starkes Adsorptions- und Entfärbungsvermögen besitzen und hochwertige Produkte aus Blut (D. R. P. 81 887) oder sonstigen animalischen Material hergestellt werden müssen (D. R. P. 2275, 227 945). An Versuchen, auch andere kohlenstoffhaltige Substanzen zur Gewinnung brauchbarer Adsorptionskohlen heranzuziehen, hat es allerdings auch schon damals nicht gefehlt; Pflanzenkohlen (D. R. P. 39 566) und selbst Mineralkohlen (D. R. P. 34 975, 55 922) sind versucht worden. Die Anregungen gingen in erster Linie von der Zuckerindustrie in Böhmen aus. Die Firma Diebl & Mensik in Prag ließ sich durch das D. R. P. 44 534 bereits im Jahre 1888 ein Verfahren zur Herstellung eines Materials zum Entfärben und Filtrieren von Flüssigkeiten schützen, nach welchem sie verkohltes Holz als Träger für Schichten von Bariumcarbonat, Magnesiumhydroxyd usw. benützt, welche letztere zur Reinigung und Entfärbung von Flüssigkeiten dienen sollen.

Der Kohle selbst wird in diesem Verfahren eine nur sekundäre Aufgabe zugeschrieben. Aber erst durch das grundlegende Verfahren des Aussiger Vereins (D. R. P. 290 656), der Holz mit wasserentziehenden Mitteln (Zinkchlorid) in der Hitze behandelt, war der Weg zur Herstellung aktiver Kohlen aus nicht tierischem Material gegeben. Historisch interessant ist die Tatsache, daß der Umfang der Erfindung nicht erkannt worden ist. — Verkohlungen und Aktivierung in einem Prozeß unter Beibehaltung der natürlichen Feinstruktur mit Hilfe von wasserentziehenden Mitteln, (*Imprägnier-Aktivierungsverfahren*) — so daß eine Flut von Konkurrenzpatenten genommen werden konnte (D. R. P. 338 852, 371 691 u. a.). Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung der Höchster Farbwerke, daß Schwefelsäure, obgleich sie selbst doch stark verkohlend wirkt, als Aktivierungsmittel für aktive Kohle nicht zu verwenden ist, im Gegensatz zu der im D. R. P. 81 887 enthaltenen Angabe. Wahrscheinlich ruft die Schwefelsäure so tiefgreifende Veränderungen in der inneren Struktur der zu verkohlenden Substanz hervor, daß die für aktive Kohlen unbedingt notwendige, feinzellige, poröse Oberfläche nicht mehr erhalten werden kann. Dagegen sind die Säuren des Phosphors oder Verbindungen, die während der Verkohlungen in solche zerfallen, als Aktivierungsmittel sehr geeignet (D. R. P. 371 691). Mit Phosphorsäure behandelte Kohlen (auch solche, welche ursprünglich nach irgendeinem anderen Verfahren gewonnen worden sind) sollen sich ferner dadurch auszeichnen, daß sie nicht pyrophor sind, ein Übelstand, der sonst manchen aktiven Kohlen anhaftet (D. R. P. 374 208).

Später haben, besonders während der Kriegszeit, jene Verfahren größere technische Bedeutung erlangt, die mineralische Kohlen mit schmelzenden Ätzalkalien oder Erdalkalien behandeln (D. R. P. 310 022 u. a.); die Wohlfeilheit des Rohmaterials gegenüber dem früher verwendeten Fichtenholz gab hier den Ausschlag. Auch diese Versuche sind schon sehr alt. Bereits im Jahre 1885 schlug Berger vor, Grudekoks mit Calciumphosphat zu glühen (D. R. P. 34 975). Ferner bringt die D. R. P.-Schrift 55 922 sehr beachtenswerte Beobachtungen über das Wesen der aktiven Kohlen: durch Behandlung von Braunkohlen mit geschmolzenen (wasserfreien) Alkalien sollen alle jenen teerigen Stoffe entfernt werden, die das Adsorptionsvermögen beeinträchtigen. Auch wird in dieser Patentschrift bereits angegeben, daß durch eine solche Behandlungsweise die Oberfläche der Kohle vergrößert werden kann.

Das Streben nach einer möglichst großen Oberfläche tritt immer wieder entgegen. Rhenania

\* Vgl. den bereits erschienenen II. Band und die demnächst erscheinende 2. Abtlg. des III. Bandes der von A. Bräuer und J. D'Ans mit Unterstützung von J. Reitstötter und unter Mitwirkung anderer Fachgenossen herausgegebenen „Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie“. Den Herren Prof. Dr. W. Mecklenburg, Moskau, und Dr. R. Kowarzik, Aussig, sei auch an dieser Stelle nochmals für vielerlei Ratschläge und Hinweise bei der Abfassung dieses Kapitels verbindlichst gedankt.

<sup>1)</sup> W. Mecklenburg, Ztschr. angew. Chem. 37, 875 [1924].